ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)

ФІЗІЧНАЯ ХІМІЯ

PHYSICAL CHEMISTRY

УДК 544.22+544.16
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-2-95-104

Поступила в редакцию 25.01.2023
Received 25.01.2023

А. Е. Усенко[1], И. М. Харламова[2], Л. В. Махнач[1], В. В. Паньков[1], Е. В. Коробко[2]

[1]Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь
[2]Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

МОБИЛЬНЫЙ КИСЛОРОД В СЛОИСТЫХ НИКЕЛАТАХ ПЕРОВСКИТНОГО ТИПА

Аннотация. Проведено исследование влияния различных видов мобильного кислорода на структуру и электропроводящие свойства никелатов перовскитного типа. Методом твердофазного синтеза получены никелаты $La_2NiO_{4+\delta}$, $La_{0,6}Sr_{1,4}NiO_{4-\delta}$, $Sr_3Al_{0,75}Ni_{1,25}O_{7-\delta}$. Фазовый состав определяли методом РФА. Кислородосодержание образцов уточняли йодометрическим методом. Процессы сорбции–десорбции кислорода изучали методом твердотельной кислородной кулонометрии. Электропроводящие свойства исследовали на постоянном токе четырехзондовым методом. При помощи кулонометрического метода найдено три вида междоузельного мобильного кислорода и один узловой в слоистых никелатах перовскитного типа со структурами *P*/*RS* и 2*P*/*RS*. Эти четыре вида мобильного кислорода различаются энергией связи с кристаллической решеткой и кристаллографическими позициями. Протекающие процессы десорбции–сорбции различных видов мобильного кислорода оказывают разное влияние на термическое расширение параметров кристаллической ячейки. Наибольшие отклонения вызывает узловой мобильный кислород, находящийся в вершинах кислородных октаэдров. Данный кислород существенно меняет вид кривых температурной зависимости удельного сопротивления. Междоузельный мобильный кислород таких аномалий не вызывает.

Ключевые слова: никелаты, твердофазный синтез, междоузельный мобильный кислород, кулонометрия, электросопротивление, термическое расширение, энергия связи

Для цитирования. Мобильный кислород в слоистых никелатах перовскитного типа / А. Е. Усенко [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2023. – Т. 59, № 2. – С. 95–104. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-2-95-104

A. E. Usenka[1], I. M. Kharlamova[2], L. V. Makhnach[1], V. V. Pankov[1], E. V. Korobko[2]

[1]Belarusian State University, Minsk, Belarus
[2]A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

MOBILE OXYGEN IN LAYERED NICKELATES OF PEROVSKITE TYPE

Abstract. The influence of the different types of oxygen on the structure and electrical conductivity of the perovskite-type nickelates were investigated. The nickelates $La_2NiO_{4+\delta}$, $La_{0,6}Sr_{1,4}NiO_{4-\delta}$, $Sr_3Al_{0,75}Ni_{1,25}O_{7-\delta}$ were synthesised using the solid-state reaction route. Phase composition was determined by X-ray powder diffraction analysis. The iodometric titration technique was used to specify the oxygen content of the powders. Oxygen desorption and absorption, including oxygen index variation, were investigated by oxygen solid electrolyte coulometry (OSEC). Electroconductive properties of samples were studied by a standard DC four-point method. Utilizing OSEC technique, three mobile and one regular type of oxygen were observed in the perovskite layered nickelates with *P*/*RS* and 2*P*/*RS* structure. These four types of mobile oxygen differ in the binding energy to the crystal lattice and crystallographic positions. The desorption-sorption processes of various types of mobile oxygen have different effects on the thermal expansion of crystal lattice parameters. The regular oxygen, occupying the apex of octahedron, affects the lattice parameters most prominently. This type of oxygen changes the character of the temperature dependence of specific resistivity sufficiently. Interstitial oxygen does not yield such anomalies.

Keywords: nickelates, solid state reactions, interstitial mobile oxygen, coulometry, electrical resistivity, thermal expansion, binding energy

For citation. Usenka A. E., Kharlamova I. M., Makhnach L. V., Pankov V. V., Korobko E. V. Mobile oxygen in layered nickelates of perovskite-type. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnyh navuk = Proceedings of the National Academy of Science of Belarus. Chemical series,* 2023, vol. 59, no. 2, pp. 95–104 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-2-95-104

Введение. Никелаты перовскитного типа содержат мобильный кислород, который выделяется в окружающую атмосферу при нагревании образцов и поглощается при их охлаждении. Мобильность данного кислорода обусловлена изменением степени окисления ионов никеля при термообработках никелатов. В работах [1, 2] показано, что в твердых растворах $La_{2-x}Sr_xNiO_{4\pm\delta}$ имеется мобильный кислород двух видов, отличающийся между собой энергией связи с кристаллической решеткой. Составы с $0 \le x \le 0{,}3$ начинают выделять O_2 с достижением температур приблизительно 300 °C, о чем свидетельствует минимум на кулонометрических кривых. На аналогичных кривых составов $1{,}0 \le x \le 1{,}4$ такой минимум проявляется при более высоких температурах. В недавно синтезированных оксидах $Sr_3Al_{0,75}Ni_{1,25}O_{7-\delta}$ [3] и $Sr_3GaNiO_{7-\delta}$ мы зафиксировали третий тип мобильного кислорода, который по энергии связи с кристаллической решеткой находится между первым и вторым. Мобильный кислород оказывает существенное влияние на транспортные свойства оксида. К примеру, по электропроводящим свойствам купрат $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ может меняться от изолятора до сверхпроводника в зависимости от концентрации этого кислорода. Однако роль мобильного кислорода в возникновении сверхпроводимости в оксидных сверхпроводниках до сих пор не раскрыта. Только в некоторых работах рассматриваются процессы температурной сорбции–десорбции кислорода в никелатах [4–6].

Цель данной работы – исследование влияния различных видов мобильного кислорода на структуру и электропроводящие свойства никелатов.

Экспериментальная часть. Образцы для исследований готовили методами твердофазного синтеза. В качестве исходных реагентов использовали азотнокислые соли металлов: $La(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$, $Sr(NO_3)_2$, $Al(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$, $Ga(NO_3)_3{\cdot}8H_2O$, $Ni(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$. Синтез проводили в 3 стадии с промежуточными перетиранием смесей: 1-я стадия – упаривание водных растворов нитратов, разложение солей с нагреванием до 800 °C, 2-я – образование промежуточных соединений (1100–1150 °C), 3-я – образование конечных фаз (1200–1300 °C). Реакции первой стадии протекали на воздухе, второй и третьей – на воздухе либо в токе кислорода.

Фазовый состав оксидов определяли с помощью рентгенофазового анализа (РФА). Дифракционную картину порошкообразных образцов регистрировали на рентгеновском дифрактометре HZG4A (CarlZeiss, Jena) (CuKα-излучение, Ni фильтр). Экспериментальные данные получены при следующих условиях: приемная щель 0,22 мм, щель Соллера на первичном пучке, ток и напряжение на трубке 30 мА и 40 кВ соответственно. Регистрация осуществлена в пошаговом режиме в области углов рассеяния $8{,}5° \le 2\theta \le 130°$ с шагом 0,02 при времени счета в точке 15 с. Индицирование дифракционных картин полученных образцов выполнено с использованием программы TREOR 90 и уточнением по методу Ритвельда [7, 8].

Кислородосодержание образцов уточняли йодометрическим методом [9]. Процессы сорбции–десорбции кислорода изучали методом твердотельной кислородной кулонометрии. Метод кулонометрии основывается на подсчете количества электронов, прошедших через электрохимическую ячейку в ходе электрохимической реакции, из чего далее определяется масса прореагировавшего вещества. Благодаря количественному соотношению между количеством электричества и перенесенной массой (закон Фарадея) этот метод не требует калибровки в отличие от спектроскопии, рентгенографии и нейтронографии, а также и от гравиметрии, так как позволяет измерять кислородный обмен даже в том случае, если термическая обработка образца сопровождается изменением массы других его компонентов (десорбция газа или воды). Кулонометрические исследования проводили с помощью измерительной системы OXYLYT (Германия).

Электропроводящие свойства изучали на постоянном токе четырехзондовым методом. В измерительном модуле использовали платиновые зонды. Скорость изменения температуры при записи температурной зависимости удельного электросопротивления (ρ) составляла 2,6 °C/мин.

Результаты и их обсуждение. Были синтезированы для исследований никелаты $La_2NiO_{4+\delta}$ и $La_{0,6}Sr_{1,4}NiO_{4-\delta}$. РФА подтвердил, что данные оксиды закристаллизовались в структуре *P/RS* (типа K_2NiF_4), где слой перовскита (*P*) чередуется со слоем каменной соли (*RS*). В соединениях $Sr_3Al_{0,75}Ni_{1,25}O_{7-\delta}$, $Sr_3GaNiO_{7-\delta}$ установлена тетрагональная структура 2*P/RS* (типа $Sr_3Ti_2O_7$), в которой между слоями каменной соли располагаются два слоя перовскита. С помощью йодометрического анализа обнаружен большой дефицит кислорода в этих соединениях (δ составлял 1–1,05). Подробное обсуждение свойств $Sr_3Al_{0,75}Ni_{1,25}O_{7-\delta}$ изложено в работе [3]. Кроме названных

в работе были использовали никелаты неодима–стронция $Nd_{0,6}Sr_{1,4}NiO_{4-\delta}$, $Nd_2NiO_{4+\delta}$, а также $Pr_2NiO_{4+\delta}$ и $Gd_{0,6}Sr_{1,4}NiO_{4+\delta}$, полученные ранее вышеописанным методом.

На рис. 1 приведены кулонометрические кривые тока титрования, характеризующие процессы десорбции кислорода образцов $La_2NiO_{4+\delta}$ (*a*), $Sr_3Al_{0,75}Ni_{1,25}O_{7-\delta}$ (*b*) и $La_{0,6}Sr_{1,4}NiO_{4-\delta}$ (*c*) при нагревании в токе аргона с остаточным парциальным давлением кислорода 49 Па.

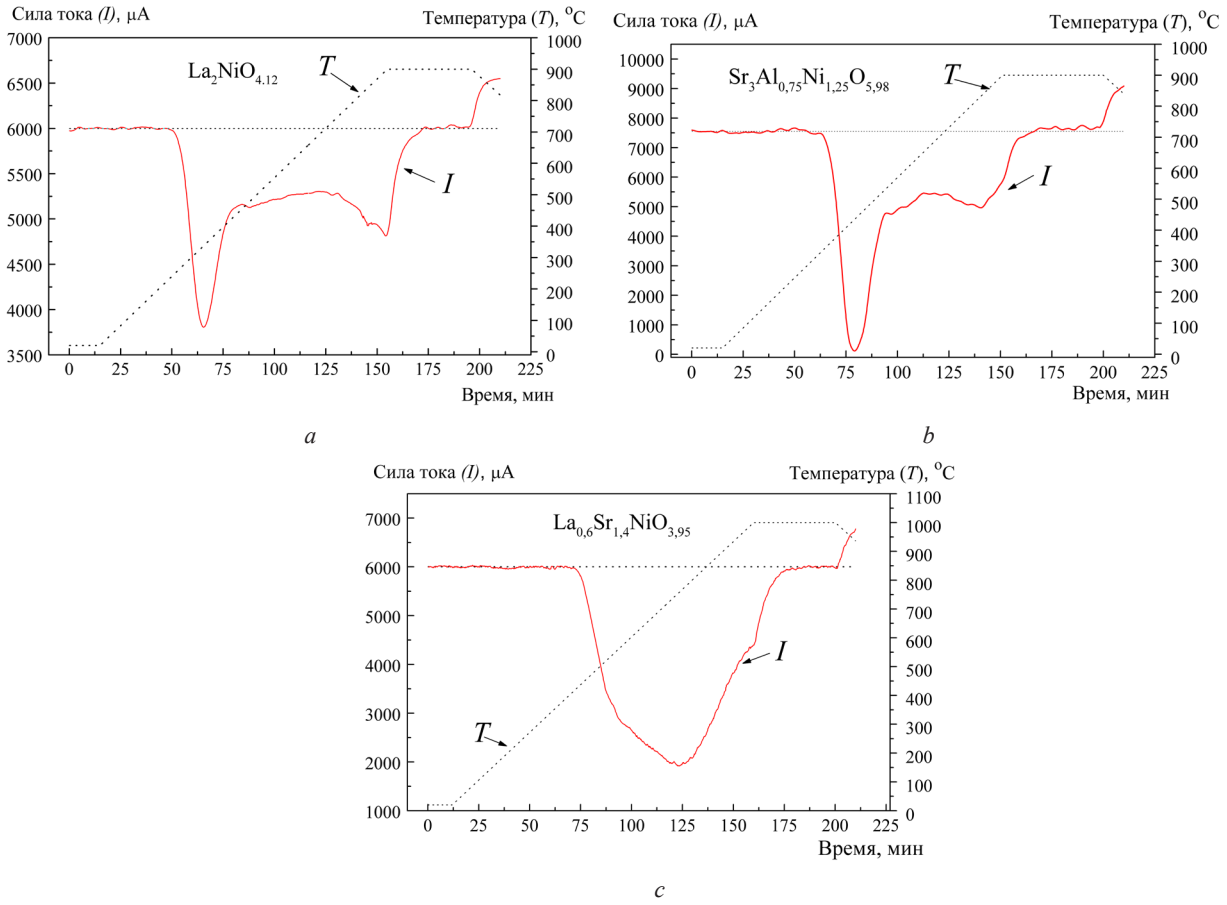


Рис. 1. Кулонометрические кривые тока титрования образцов $La_2NiO_{4+\delta}$ (*a*), $Sr_3Al_{0,75}Ni_{1,25}O_{7-\delta}$ (*b*) и $La_{0,6}Sr_{1,4}NiO_{4-\delta}$ (*c*) в цикле нагрев–охлаждение 20–850(1000)–20 °C в токе Ar, $P(O_2)$ = 49 Па

Fig. 1. Coulometric titration curves of $La_2NiO_{4+\delta}$ (*a*), $Sr_3Al_{0,75}Ni_{1,25}O_{7-\delta}$ (*b*), $La_{0,6}Sr_{1,4}NiO_{4-\delta}$ (*c*) in a temperature cycle 20–850(1000)–20 °C in Ar flow $P(O_2)$ = 49 Pa

На рис. 2 записаны кривые изменения параметров *a* и *c* тетрагональных ячеек перечисленных выше никелатов при нагревании образцов до температур 800–900 °C на воздухе.

Рис. 3 характеризует температурную зависимость удельного электросопротивления образцов исследуемых составов на воздухе и в токе кислорода. Сравним приведенные данные для различных образцов.

$La_2NiO_{4+\delta}$ (*синтезирован на воздухе*). Начало десорбции кислорода наблюдается примерно при температуре 240 °C, минимум на кулонометрической кривой титрования зафиксирован в области 340 °C (рис. 1, *a*). Десорбция кислорода не оказывает существенного влияния на термическое расширение параметров *a* и *c*. Прямолинейный ход зависимостей $a(T)$ и $c(T)$ сохраняется во всем температурном интервале исследования (рис. 2, *a*). Аномальные максимумы (минимумы) на кривых температурной зависимости удельного электросопротивления не наблюдаются (рис. 3, *a*). Первый цикл нагревание–охлаждение зависимости $\rho(T)$ записан на воздухе, линии нагревания и охлаждения практически совпадают. В интервале температур от комнатной до около 340 °C зависимость $\rho(T)$ носит полупроводниковый характер, выше 340 °C – металлический, что согласуется с данными [10]. Кривые $\rho(T)$ второго цикла получены в кислороде. Линия нагревания второго цикла совпадает с линиями первого до температуры приблизительно 320 °C,

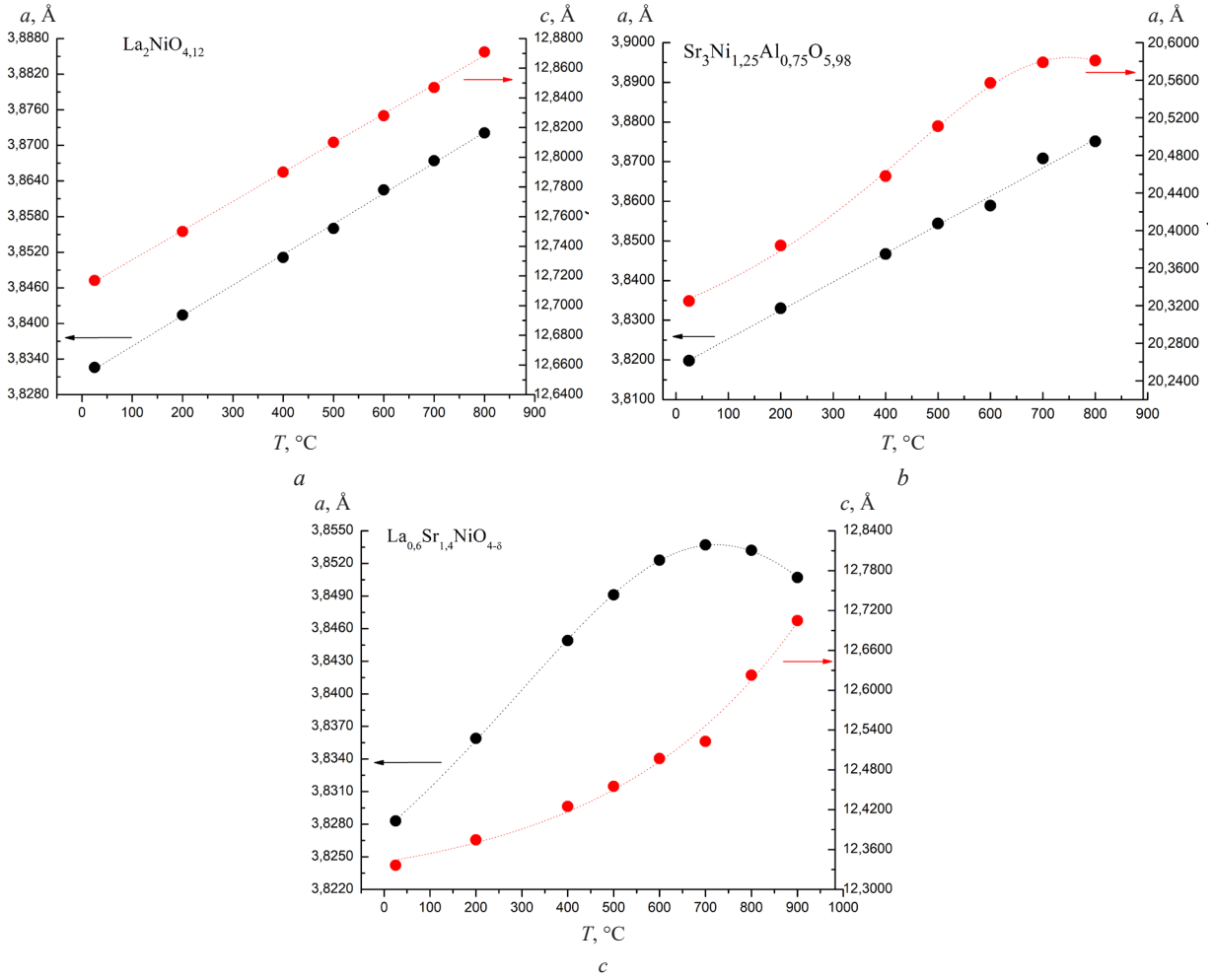
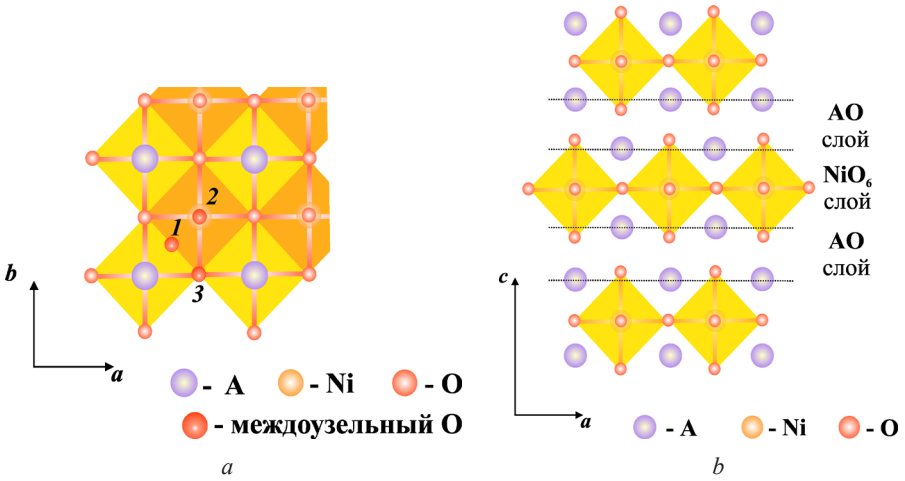


Рис. 2. Зависимость параметров решетки *a* и *c* образцов $La_2NiO_{4+\delta}$ (*a*), $Sr_3Al_{0,75}Ni_{1,25}O_{7-\delta}$ (*b*) и $La_{0,6}Sr_{1,4}NiO_{4-\delta}$ (*c*) от температуры нагрева

Fig. 2. Temperature dependence of lattice parameters (*a* and *c*) of $La_2NiO_{4+\delta}$ (*a*), $Sr_3Al_{0,75}Ni_{1,25}O_{7-\delta}$ (*b*), $La_{0,6}Sr_{1,4}NiO_{4-\delta}$ (*c*)

затем она идет несколько ниже. Известным фактом является то, что с увеличением δ проводимость образца возрастает, с уменьшением – растет электросопротивление. Кислородная атмосфера (атмосфера с большим парциальным давлением O_2) «притормаживает» процесс выделения O_2 из образца, поэтому при $T > 320$ °C ρ растет чуть медленнее. Кроме того, как показали эксперименты, образец, полученный на воздухе, может насыщать кислородом в токе O_2 в области температур 320–450 °C. После обжига образца при этих температурах в токе O_2 значение его δ несколько возрастает. С учетом всех этих обстоятельств кривая охлаждения ρ(*T*) второго цикла (в O_2) лежит немного ниже аналогичной кривой первого цикла.

$Sr_3Al_{0,75}Ni_{1,25}O_{7-\delta}$ (*синтезирован в токе* O_2). Начало выделения кислорода происходит примерно при температуре 320 °C, минимум на кривой титрования наблюдается при 430 °C (рис. 1, *b*). В области десорбции O_2 прямолинейный ход термического расширения параметра *a* почти не меняется, а зависимость *c*(*T*) искривляется сначала в сторону увеличения значений в температурном интервале около 400–600 °C, затем – в сторону уменьшения (при $T > 600$ °C) (рис. 2, *b*). Температурная зависимость удельного электросопротивления внешне подобна на аналогичную зависимость предыдущего образца (рис. 3, *b*). До температур около 400–420 °C ρ(*T*) образца проявляет полупроводниковый характер проводимости, выше этих температур – слабометаллический. В первом цикле, записанном в токе кислорода, кривые нагревания и охлаждения практически совпадают. Во втором – на воздухе кривая нагревания в области десорбции кислорода резко увеличивает угол наклона к оси температур, что свидетельствует о бóльших потерях



a *b*

Рис. 5. Положение междоузельного кислорода в ячейке $Pr_2NiO_{4+\delta}$ в разных проекциях (адаптировано из [14]): *a* – вид сверху; *b* – вид сбоку

Fig. 5. Position of interstitial oxygen in the $Pr_2NiO_{4+\delta}$ cell in different projections (adapted from [14]): *a* – the top view; *b* – the side view

в оксиде $Sr_3Al_{0,75}Ni_{1,25}O_{7-\delta}$ mO_2 принимает участие в связи Sr–O–(Ni, Al) по оси *c*, и удаление его будет изменять длину этой связи, что и скажется на параметре *c*.

С целью уточнения какую из оставшихся позиций (1 или 3) занимает кислород mO_1, были проведены дополнительные кулонометрические исследования с другими никелатами группы лантана. На рис. 6 приведены кривые тока титрования оксидов $Nd_{0,6}Sr_{1,4}NiO_{4\pm\delta}$ (*a*), $Nd_2NiO_{4+\delta}$ (*b*) и $Pr_2NiO_{4+\delta}$ (*c*).

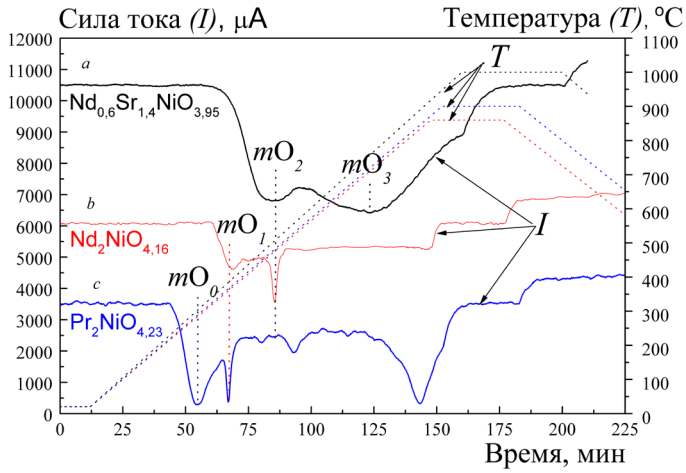


Рис. 6. Кулонометрические кривые титрования оксидов $Nd_{0,6}Sr_{1,4}NiO_{4\pm\delta}$ (*a*), $Nd_2NiO_{4+\delta}$ (*b*) и $Pr_2NiO_{4+\delta}$ (*c*)

Fig. 6. Coulometric titration curves of $Nd_{0,6}Sr_{1,4}NiO_{4\pm\delta}$ (*a*), $Nd_2NiO_{4+\delta}$ (*b*), $Pr_2NiO_{4+\delta}$ (*c*)

Как свидетельствует рис. 6, *a*, первый из них содержит кислород mO_2 и mO_3. Эти два кислорода находятся недалеко друг от друга, что согласуется с рис. 4 и 5, *a*. На рис. 6, *b* зафиксировано наличие mO_1 и mO_2 в оксиде $Nd_2NiO_{4+\delta}$, а в $Pr_2NiO_{4+\delta}$ найден еще один мобильный кислород, энергия связи с кристаллической решеткой которого меньше, чем у mO_1 (рис. 6, *c*). Этот кислород образует минимум на кулонометрической кривой при температуре приблизительно 290 °C (обозначим его mO_0). Следовательно, mO_1 занимает положение между mO_2 и mO_0. На рис. 4 и 5, *a* это положение соответствует позиции 1, а mO_0 тогда занимает позицию 3. В процессе термообработок никелатов mO_3 может переходить, видимо, на свободное место mO_2, $mO_2 – mO_1$, $mO_1 – mO_0$ и наоборот. Любопытно, что найденный в $Pr_2NiO_{4+\delta}$ кислород mO_0, в других никелатах

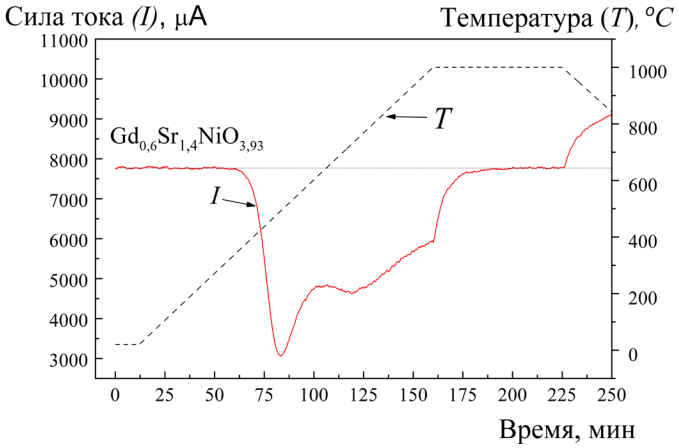


Рис. 7. Кулонометрическая кривая титрования никелата $Gd_{0,6}Sr_{1,4}NiO_{4-\delta}$

Fig. 7. Coulometric titration curves of $Gd_{0,6}Sr_{1,4}NiO_{4-\delta}$

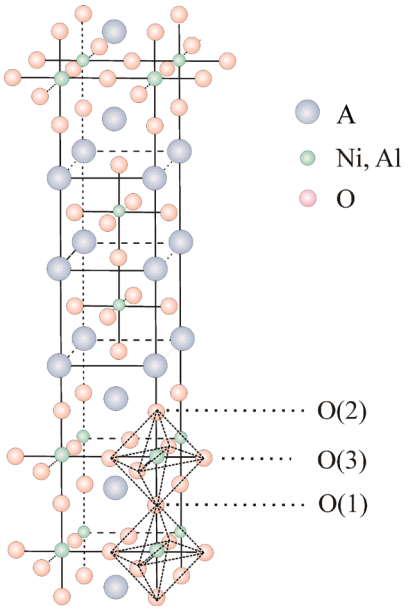


Рис. 8. Структура $A_3Ni_2O_{7-\delta}$ [3]

Fig. 8. Structure of $A_3Ni_2O_{7-\delta}$ [3]

$Ln_2NiO_{4+\delta}$, $Ln_{2-x}Sr_xNiO_{4-\delta}$ обнаружить не удалось. Усложнение кулонометрической кривой $Pr_2NiO_{4+\delta}$ при температурах выше примерно 500 °C, скорее всего, связано с тем фактом, что степень окисления Pr при высоких температурах начинает меняться. Соотношения различных видов мобильного кислорода в разных никелатах одного типа могут различаться. На рис. 7 показана кулонометрическая кривая никелата $Gd_{0,6}Sr_{1,4}NiO_{4-\delta}$, откуда видно, что концентрация mO_2 у данного соединения выше, чем у однотипного оксида с неодимом. При сравнении рис. 1, *c*, 6, *a* и 7 заметна тенденция возрастания содержания кислорода mO_2 в ряду $La_{0,6}Sr_{1,4}NiO_{4-\delta} \rightarrow Nd_{0,6}Sr_{1,4}NiO_{4-\delta} \rightarrow Gd_{0,6}Sr_{1,4}NiO_{4-\delta}$. На кулонометрической кривой $La_{0,6}Sr_{1,4}NiO_{4-\delta}$ характерный минимум mO_2 не проявляется, однако, по всей видимости, данный оксид содержит такой кислород в небольших количествах.

Возвращаясь к рис. 3, *c*, можно объяснить наличие гистерезиса на кривых температурной зависимости удельного электросопротивления (несовпадение линий нагревания и охлаждения). Как отмечалось выше, при нагревании образца $La_{0,6}Sr_{1,4}NiO_{4-\delta}$ в нем формируется кристаллическая структура с упорядоченными кислородными вакансиями. Правда, это структурное упорядочение оказывается неустойчивым, с охлаждением оно разрушается, но не сразу. Поглощаемый при охлаждении кислород располагается вначале, скорее всего, на позициях mO_2, повышая электропроводимость оксида. Затем постепенно переходит в близкорасположенные вершинные вакансии (позиция mO_3). Благодаря такому процессу, линия охлаждения зависимости $\rho(T)$ идет ниже линии нагревания. Кристаллическая структура оксидов $Sr_3Al_{0,75}Ni_{1,25}O_{7-\delta}$ формируется при температурах синтеза с большим дефицитом по кислороду ($\delta \sim 1{,}0$) с упорядоченными кислородными вакансиями. В данной структуре, как, например, и в структурах оксидов $Sr_3Co_2O_{7-y}$ [15], $Sr_{3-x}Y_x(Fe_{1,25}Ni_{0,75})O_{7-\delta}$ ($0 \le x \le 0{,}75$) [16] реализуется квадратно-пирамидальная координация иона *B* (*B* – Ni, Al, Ga). Ион *B* окружают 5 ионов кислорода – один вершинный, связанный со слоем SrO, и 4 экваториальных (рис. 8). Второй вершинный кислород, связывающий два слоя NiO_2, отсутствует. С охлаждением оксидов от температуры синтеза поглощаемый кислород занимает позиции mO_2, и перейти с этих позиций в свободные анионные узлы он не может, так как между ними (позицией mO_2 и «пустой» вершиной) очень большое расстояние.

Заключение. С помощью кулонометрического метода найдено три вида междоузельного мобильного кислорода и один узловой в слоистых никелатах перовскитного типа со структурами

P/RS и 2*P/RS*, относящихся к фазам Раддлесдена–Поппера. Мобильный кислород выделяется из оксида при нагревании и поглощается из атмосферы при охлаждении (при этом кристаллическая структура оксида сохраняется). Разные виды мобильного кислорода различаются энергией связи с кристаллической решеткой и занимают свои кристаллографические позиции. Полученные нами экспериментальные результаты находятся в согласии с рассчитанными в работе [14].

Процессы десорбции–сорбции различных видов мобильного кислорода по-разному влияют на термическое расширение параметров кристаллических ячеек. Находящийся в вершинах кислородных октаэдров, связанных со слоем каменной соли (*RS*), узловой мобильный кислород вызывает наибольшие отклонения. Этот кислород существенно меняет вид кривых температурной зависимости удельного электросопротивления (ρ(*T*)) – в температурной области десорбции возникают максимумы, кривая охлаждения не совпадает с кривой нагревания. Междоузельный мобильный кислород таких аномалий не вызывает. Увеличение концентрации мобильного кислорода увеличивает электропроводимость никелата.

Список использованных источников

1. Oxygen nonstoichiometry and electrical conductivity of the solid solutions $La_{2-x}Sr_xNiO_y$ (0 103≤ x≤ 0.5) / V. V. Vashook [et al.] // Solid State Ionics. – 1998. – Vol. 110, iss. 3–4. – P. 245–253. https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00134-9

2. Composition and conductivity of some nickelates / V. V. Vashook [et al.] // Solid State Ionics. – 1999. – Vol. 119, iss. 1-4. – P. 23–30. https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00478-0

3. Ruddlesden-Popper phases $Sr_3Ni_{2-x}Al_xO_{7-\delta}$ and some doped derivatives: Synthesis, oxygen nonstoichiometry and electrical properties / I. M. Kharlamova [et al.] // Solid State Ionics. – 2018. – Vol. 324. – P. 241–246. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.07.016

4. Temperature programmed oxygen desorption and sorption processes on $Pr_{2-x}La_xNiO_{4+\delta}$ nickelates / A. E. Usenka [et al.] // ECS Transactions. – 2019. – Vol. 91, № 1. – P. 1341–1353. https://doi.org/10.1149/09101.1341ecst

5. Recent advances in layered Ln_2NiO_{4+d} nickelates: fundamentals and prospects of their applications in protonic ceramic fuel and electrolysis cell / A. P. Tarutin [et al.] // J. Mater. Chem. A. – 2021. – Vol. 9. – P. 154–195. https://doi.org/10.1039/d0ta08132a

6. Mixed ionic-electronic conductivity, phase stability and electrochemical activity of Gd-substituted $La_2NiO_{4+\delta}$ as oxygen electrode material for solid oxide fuel/electrolysis cells / E. Pikalova [et al.] // Int. J. Hydrogen Energy. – 2021. – Vol. 46, iss. 32. – P. 16932–16946. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.03.007

7. Rodríguez-Carvajal, J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction / J. Rodríguez-Carvajal // Physica B: Condensed Matter. – 1993. – Vol. 192, iss. 1–2. – P. 55–69. https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90108-I

8. Dollase, W. A. Correction of intensities for preferred orientation in powder diffractometry: application of the March model / W. A. Dollase // J. Appl. Crystallogr. – 1986. – Vol. 19, iss. 4. – P. 267–272. https://doi.org/10.1107/S0021889886089458

9. Кислородная нестехиометрия и неравноценность состояний $[Ni–O]^+$ в твердых растворах $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ (x = 0 – 1,4) / С. П. Толочко [и др.] // Журн. неорган. химии. – 1994. – Т. 39, № 7. – С. 1092–1095.

10. Vashook, V. V. Oxygen solid electrolyte coulometry (OSEC) / V. V. Vashook, J. Zosel, U. Guth // J. Solid State Electrochem. – 2012. – Vol. 16, iss. 11. – P. 3401–3421. https://doi.org/10.1007/s10008-012-1876-3

11. Makhnach, L. V. High-temperature oxygen non-stoichiometry, conductivity and structure in strontium-rich nickelates $La_{2-x}Sr_xNiO_{4-\delta}$ (x = 1 and 1.4) / L. V. Makhnach, V. V. Pankov, P. Strobel // Mater. Chem. Phys. – 2008. – Vol. 111, iss. 1. – P. 125–130. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.03.022

12. A structural and magnetic study of the defect perovskite from high-resolution neutron diffraction data / J. A. Alonso [et al.] // J. Phys.: Condensed Matter. – 1997. – Vol. 9, N 30. – P. 6417–6426. https://doi.org/10.1088/0953-8984/9/30/010

13. Oxygen vacancy ordering in superlatives of the two novel oxides, $La_2Ni_2O_5$ and $La_2Co_2O_5$, prepared by low temperature reduction of the parent perovskites / K. Vidyasagar [et al.] // J. Chem. Soc., Chem. Communicat. – 1985. – Iss. 1. – P. 7–8. https://doi.org/10.1039/c39850000007

14. Analysis of structural and electronic properties of Pr_2NiO_4 through first-principles calculations / S. M. Aspera [et al.] // J. Phys.: Condensed Matter. – 2012. – Vol. 24, N 40. – P. 405504. https://doi.org/10.1088/0953-8984/24/40/405504

15. Dann, S. E. Structure and oxygen stoichiometry in $Sr_3Co_2O_{7-y}$ (0.94 ≤ y ≤ 1.22) / S. E. Dann, M. T. Weller // J. Solid State Chem. – 1995. – Vol. 115, iss. 2. – P. 499–507. https://doi.org/10.1006/jssc.1995.1165

16. Crystal structure and high-temperature properties of the Ruddlesden–Popper phases $Sr_{3-x}Y_x(Fe_{1,25}Ni_{0.75})O_{7-\delta}$ (0≤ x ≤ 0,75) / L. Samain [et al.] // J. Solid State Chem. – 2015. – Vol. 227. – P. 45–54. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.03.018

References

1. Vashook V. V., Tolochko S. P., Yushkevich I. I., Makhnach L. V., Kononyuk I. F., Altenburg H., Hauck J, Ullmann H. Oxygen nonstoichiometry and electrical conductivity of the solid solutions $La_{2-x}Sr_xNiO_y$ (0≤ x≤ 0.5). *Solid State Ionics*, 1998, vol. 110, iss. 3-4, pp. 245–253. https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00134-9

2. Vashook V. V., Yushkevich I. I., Kokhanovsky L. V., Makhnach L. V., Tolochko S. P., Kononyuk I. F., Ullmann H., Altenburg H. Composition and conductivity of some nickelates. *Solid State Ionics*, 1999, vol. 119, iss. 1–4, pp. 23–30. https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00478-0

3. Kharlamova I. M., Makhnach L. V., Usenka A. E., Lyakhov A. S., Ivashkevich L. S., Pankov V. V. Ruddlesden-Popper phases $Sr_3Ni_{2-x}Al_xO_{7-\delta}$ and some doped derivatives: Synthesis, oxygen nonstoichiometry and electrical properties. *Solid State Ionics*, 2018, vol. 324, pp. 241–246. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.07.016

4. Usenka A. E., Pankov V. V., Vibhu V., Flura A., Grenier J. C., Bassat J. M. Temperature programmed oxygen desorption and sorption processes on $Pr_{2-x}La_xNiO_{4+\delta}$ nickelates. *ECS Transactions*, 2019, vol. 91, no. 1, pp. 1341–1353. https://doi.org/10.1149/09101.1341ecst

5. Tarutin A. P., Lyagaeva J. G., Medvedev D. A., Bi L., Yaremchenko A. A. Recent advances in layered Ln_2NiO_{4+d} nickelates: fundamentals and prospects of their applications in protonic ceramic fuel and electrolysis cell. *Journal of Materiais Chemistry. A*, 2021, vol. 91, pp. 154–195. https://doi.org/10.1039/d0ta08132a

6. Pikalova E., Kolchugin A., Zakharchuk K., Boiba D., Tsvinkinberg V., Filonova E., Khustov A., Yaremchenko A. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, vol. 46, iss 32, pp. 16932–16946. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.03.007

7. Rodríguez-Carvajal, J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Journal Physica B: Condensed Matter,* 1993, vol. 192, iss. 1–2, pp. 55–69. https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90108-I

8. Dollase, W. A. Correction of intensities for preferred orientation in powder diffractometry: application of the March model. *Journal of Applied Crystallography*, 1986. vol. 19, iss. 4, pp. 267–272. https://doi.org/10.1107/S0021889886089458

9. Tolochko S. P., Makhnach L. V., Kononyuk I. F., Vashook V. V. Oxygen nonstoichiometry and nonequivalence of $[Ni–O]^+$ conditions in solid solution $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ (x = 0 – 1.4). *Zhurnal neorganicheskoi khimii = Russian Journal of Inorganic Chemistry,* 1994, vol. 39, no. 7, pp. 1092–1095 (in Russian).

10. Vashook V. V., Zosel J, Guth U. Oxygen solid electrolyte coulometry (OSEC). *Journal Solid State Electrochemistry,* 2012, vol. 16, iss. 11, pp. 3401–3421. https://doi.org/10.1007/s10008-012-1876-3

11. Makhnach L. V., Pankov V. V., Strobel P. High-temperature oxygen non-stoichiometry, conductivity and structure in strontium-rich nickelates $La_{2-x}Sr_xNiO_{4-\delta}$ (x = 1 and 1.4) *Materials Chemistry and Physics,* 2008, vol. 111, iss. 1, pp. 125–130. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.03.022

12. Alonso J. A., Martínez-Lope M. J., García-Muñoz J. L., Fernández-Díaz M. T. A structural and magnetic study of the defect perovskite from high-resolution neutron diffraction data. *Journal of Physics: Condensed Matter,* 1997, vol. 9, no. 30, pp. 6417–6426. https://doi.org/10.1088/0953-8984/9/30/010

13. Vidyasagar K., Reller A., Gopalakrishnan J., Rao C. R. Oxygen vacancy ordering in superlatives of the two novel oxides, $La_2Ni_2O_5$ and $La_2Co_2O_5$, prepared by low temperature reduction of the parent perovskites. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1985, iss. 1, pp. 7–8. https://doi.org/10.1039/c39850000007

14. Aspera S. M., Sakaue M., Wungu T. D. K., Alaydrus M., Linh T. P. T., Kasai H., Nakanishi M., Ishihara T. Analysis of structural and electronic properties of Pr_2NiO_4 through first-principles calculations. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2012, vol. 24, no. 40, pp. 405504. https://doi.org/10.1088/0953-8984/24/40/405504

15. Dann S. E., Weller M. T. Structure and oxygen stoichiometry in $Sr_3Co_2O_{7-y}$ ($0.94 \le y \le 1.22$). *Journal of Solid State Chemistry*, 1995, vol. 115, iss. 2, pp. 499–507. https://doi.org/10.1006/jssc.1995.1165

16. Samain L., Amshoff P., Biendicho J. J., Tietz F., Mahmoud A., Hermann R. P., Istomin, S. Ya., Grins, J., Svensson, G. Crystal structure and high-temperature properties of the Ruddlesden–Popper phases $Sr_{3-x}Y_x(Fe_{1,25}Ni_{0,75})O_{7-\delta}$ ($0 \le x \le 0,75$). *Journal of Solid State Chemistry*, 2015, vol. 227, pp. 45–54. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.03.018

Информация об авторах

Усенко Александра Евгеньевна – канд. хим. наук, доцент. Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: alexandrausenka@mail.ru

Харламова Инга Михайловна – аспирант, науч. сотрудник. Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси (ул. П. Бровки, 15, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: gri-inga@yandex.ru

Махнач Леонид Викторович – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник. Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь)

Паньков Владимир Васильевич – д-р. хим. наук, профессор. Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: pankov@bsu.by

Коробко Евгения Викторовна – д-р техн. наук, профессор, зав. лаб. Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси (ул. П. Бровки, 15, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: evkorobko@gmail.com

Information about the authors

Usenka Alexandra E. – Ph. D (Chemistry), Associate Professor. Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: alexandrausenka@mail.ru

Kharlamova Inga M. – Ph. D. student, Researcher. A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (15, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: gri-inga@yandex.ru

Makhnach Leonid V. – Ph. D (Chemistry), Senior Researcher. Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus).

Pankov Vladimir V. – D. Sc. (Chemistry), Professor. Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: pankov@bsu.by

Korobko Evguenia V. – D. Sc. (Engineering), Professor, Head of the Laboratory. A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (15, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: evkorobko@gmail.com