

На правах рукописи



МИЩЕНКО Денис Давыдович

**Эволюция структуры и кислородного состава
перовскитоподобных никелатов редкоземельных
элементов (La, Pr, Nd) в рабочих условиях
катода среднетемпературного
твердооксидного топливного элемента**

1.4.4. «Физическая химия»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Новосибирск – 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук».

Научный руководитель: доктор физико-математических наук
Шмаков Александр Николаевич

Официальные оппоненты: **Попов Виктор Владимирович,**
доктор химических наук, старший научный
сотрудник,
Национальный исследовательский ядерный
университет «МИФИ»,
ведущий научный сотрудник

Брагина Ольга Анатольевна,
кандидат химических наук,
Институт химии твердого тела и механохимии
Сибирского отделения Российской академии наук,
заведующая лабораторией

Ведущая организация: Институт химии твердого тела Уральского
отделения Российской академии наук,
г. Екатеринбург

Защита состоится 17 апреля 2024 г. в 14:00 часов
на заседании диссертационного совета 24.1.222.01 при Федеральном государственном
бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт
катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» по адресу:
630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального
государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр
«Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»,
адрес сайта <http://www.catalysis.ru>.

Автореферат разослан

"4" марта 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
к.х.н.

Казаков Максим Олегович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. На сегодняшний день основные факторы, которые принимаются во внимание при разработке новых энергетических систем, следующие: стабильность, высокий коэффициент полезного действия (КПД) и минимальное влияние на окружающую среду. Ископаемые топлива до сих пор являются основными источниками энергии, но их запасы не бесконечны. К тому же выбросы CO_2 , NO_x/SO_x , образующиеся при их сжигании, приводят к значительному изменению климата и загрязнению окружающей среды. Поиск альтернативных возобновляемых источников энергии, а также улучшение КПД уже существующих альтернативных энергетических систем – основные подходы, которые рассматриваются исследователями в настоящий момент.

Исходя из этих соображений, одной из технологий, которая могла бы составить альтернативу или дополнение к уже повсеместно используемым технологиям генерации энергии, является твердооксидный топливный элемент (ТОТЭ).

Однако ТОТЭ до сих пор не получил широкое распространение. Основным препятствием на пути к этому служат слишком высокие рабочие температуры наиболее распространенных на текущий момент высокотемпературных ТОТЭ ($>800\text{ }^\circ\text{C}$), что снижает стабильность и долговечность элемента, повышает его стоимость и усложняет подбор конструкционных материалов ячейки. Поэтому важной задачей является исследование в области материалов для т.н. среднетемпературных ТОТЭ (СТ-ТОТЭ), эффективных при температурах $500\text{-}700\text{ }^\circ\text{C}$.

Снижение рабочих температур ТОТЭ в СТ диапазон принесет ряд преимуществ, среди которых: уменьшение времени запуска ячейки, увеличение срока работы ячейки, снижение стоимости. Однако снижение рабочих температур понижает электрохимическую активность электродов и ионную проводимость электролита, а следовательно, понижает КПД и мощность вследствие возрастания общего сопротивления ячейки.

Большой вклад в увеличение сопротивления ячейки при переходе в СТ диапазон вносит возрастание поляризации катода. Оно возникает вследствие замедления катодной реакции восстановления кислорода (РВК) при понижении температуры. Перспективным подходом к решению данной проблемы является использование подходящих материалов, которые будут обладать высокой активностью в РВК в СТ диапазоне. На роль таких материалов могут подойти соединения, обладающие высокими уровнями смешанной ионно-электронной проводимости (СИЭП), что обеспечивает высокую активность в РВК всей поверхности пористого катода, а не только трехфазной границы катод-электролит-окислитель.

Степень разработанности темы исследования. В этом плане большой интерес представляют никелаты редкоземельных элементов – лантаноидов $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$). Данные никелаты активно исследуются с 1990-х годов как потенциальные катодные материалы СТ-ТОТЭ, так как данные перовскитоподобные слоистые сложные оксиды обладают высокой степенью СИЭП в СТ диапазоне, активностью в РВК, умеренными коэффициентами теплового расширения (КТР). Однако данные недопированные никелаты лантаноидов обладают рядом недостатков, мешающих их применению в качестве катодных материалов СТ-ТОТЭ, среди которых основные: недостаточная термическая стабильность в рабочих условиях СТ-ТОТЭ, недостаточная электронная проводимость. Путем к устранению данных недостатков с сохранением преимуществ этих соединений может быть целенаправленная модификация состава допированием позиции лантаноида и/или никеля. Оптимальная стратегия допирования до сих пор не определена, поэтому активное исследование данных соединений до сих пор продолжается.

Цель и задачи. Любое исследование нового модифицированного состава или полученного модифицированной методикой синтеза начинается с определения фазового состава синтезированных образцов методом порошковой рентгеновской дифракции. Однако данный метод может дать гораздо больше информации, чем простое подтверждение образования

целевой фазы. С применением *in situ* порошковой рентгеновской дифракции возможно изучить структуру образца в условиях, приближенных к рабочим для катода СТ-ТОТЭ. Такое исследование может помочь сразу (до проведения электрохимических исследований) сделать вывод о принципиальной применимости того или иного исследуемого материала в качестве катода; а совмещение данного метода с нейтронной дифракцией и/или ТГА/ДСК может позволить получить данные о структурном состоянии кислорода и изменении кислородного состава в рабочих условиях, что имеет значение с фундаментальной точки зрения.

Таким образом, **целью** настоящей работы является изучение влияния модифицирования элементного состава (допирования) никелатов редкоземельных элементов ($\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$), относящихся к фазам Раддлесдена-Поппера (Р-П) 1-го порядка, на их структурные характеристики в условиях, приближенным к рабочим для катода среднетемпературного твердооксидного топливного элемента (СТ-ТОТЭ).

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Отработка методики изучения никелатов редкоземельных элементов $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) как потенциальных катодных материалов СТ-ТОТЭ методом *in situ* рентгеновской порошковой дифракции при повышенных температурах (до 700 °С) в газовых средах с различным парциальным давлением кислорода (воздух и инертный газ).
2. Исследование структурных изменений никелатов лантана, допированных кальцием до 20 мол. % ($\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$, $x = 0,0-0,4$; $\Delta x = 0,1$), а также поведения параметров элементарной ячейки данных образцов в условиях повышенных температур (до 700 °С) при различном парциальном давлении кислорода (воздух и инертный газ).
3. Исследование структурных изменений допированных кальцием (20 мол. %) и медью (до 40 мол. %) никелатов неодима ($\text{Nd}_{1,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$, $y = 0,0-0,4$; $\Delta y = 0,1$) в условиях повышенных температур (до 700 °С) при различном парциальном давлении кислорода

(воздух и инертный газ). Определение кислородного состава и структуры кислородной подрешетки в данных образцах с привлечением времяпролетной порошковой нейтронной дифракции высокого разрешения.

4. Исследование влияния допирования никелата празеодима катионами La или Nd ($\text{Pr}_{2-x}(\text{La/Nd})_x\text{NiO}_{4+\delta}$, $x = 0,0; 0,5; 1,0$) на структуру, кислородный состав, длительную термическую стабильность в условиях повышенных температур (до 700 °С) при различном парциальном давлении кислорода (воздух и инертный газ) методами *in situ* порошковой рентгеновской дифракции, дополненной ТГА/ДСК в тех же условиях.
5. Исследование фазового состава и структуры допированных Се никелатов празеодима ($\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_{4+\delta}$, $x = 0,1; 0,5; 1,0$) в условиях повышенных температур (до 700 °С) при различном парциальном давлении кислорода (воздух и инертный газ) методом *in situ* порошковой рентгеновской дифракции.

Научная новизна. В работе проведены систематические исследования структуры допированных никелатов редкоземельных элементов (La, Pr, Nd) в условиях, приближенных к рабочим условиям катода СТ-ТОТЭ. Впервые были проведены исследования особенностей поведения параметров элементарной ячейки при термоциклировании (до 700 °С) никелатов редкоземельных элементов (La, Pr, Nd), относящихся к фазам Р-П 1-го порядка, попеременно в среде воздуха и инертного газа методом *in situ* порошковой рентгеновской дифракции с использованием как рентгеновской трубки, так и источника синхротронного излучения (СИ). Наблюдаемые особенности удалось связать как со структурным состоянием кислорода, так и с содержанием кислорода в структуре.

Впервые с использованием времяпролетной порошковой нейтронной дифракции было показано перераспределение кислорода между апикальной и междуузельной кислородной позицией после высокотемпературной обработки Са- и Си-созамещенных никелатов неодима на воздухе, в

результате чего наблюдалось сосуществование небольшого количества междоузельного кислорода с кислородными вакансиями в апикальных кислородных позициях.

Показано значительное улучшение термической стабильности никелата празеодима при допировании лантаном или неодимом. Определена фазовая неоднородность синтезированных методом Пекини La- и Nd-замещенных никелатов празеодима, заключающаяся в присутствии по меньшей мере двух изоструктурных фаз с различающимися параметрами элементарной ячейки. Структурные различия между фазами в наибольшей степени проявляются при термоциклировании в среде инертного газа. Высказано предположение о причине данной фазовой неоднородности. Наблюдаемые эффекты были дополнены изучением изменения кислородного состава в тех же условиях, что и в рентгенодифракционных *in situ* экспериментах, методом ТГА/ДСК.

Впервые изучены Ce-замещенные $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, определено преимущественное образование смешанных $(\text{Pr,Ce})\text{O}_{2-\delta}$ фаз со структурой кубического флюорита в данной системе. Высказаны предположения о составе образующихся флюоритных фаз, изучено поведение параметров элементарной ячейки и изменение фазового состава при термоциклировании в воздушной среде и в среде инертного газа.

Теоретическая и практическая значимость работы. В ходе выполнения работы были выявлены, описаны и систематизированы структурные эффекты, происходящие с допированными никелатами редкоземельных элементов (La, Pr, Nd), относящихся к фазам Р-П 1-го порядка, в рабочих условиях катода СТ-ТОТЭ. Полученные данные могут быть использованы для дальнейшей модификации состава никелатов редкоземельных элементов (La, Pr, Nd) с целью улучшения свойств, важных для материала катода СТ-ТОТЭ, на основе выведенных в данной работе как общих для всех данных никелатов закономерностей, так и частных для конкретного изучаемого состава (на основе никелатов La, Pr, или Nd). Результаты работы могут быть использованы для разработки методологии

исследования кислородных проводников методом *in situ* порошковой рентгеновской дифракции, направленной на оценку кислородной подвижности и активности того или иного кислородного проводника в электрохимических или каталитических процессах. Разработка такой методологии может позволить определение применимости и эффективности кислородного проводника в целевом технологическом процессе или устройстве на основе проведения только *in situ* рентгеновских исследований синтезированного вещества.

Методология и методы исследования. В качестве основного метода исследования использовалась *in situ* порошковая рентгеновская дифракция с использованием синхротронного излучения (СИ). Для контроля состава газовой смеси на выходе из камеры-реактора использовался квадрупольный масс-спектрометр. Дополнительными методами, позволяющими лучше понять и предложить объяснения наблюдаемым *in situ* рентгеновской дифракцией структурным эффектам, а также предоставляющими дополнительную информацию о состоянии кислорода в структуре, являлись порошковая времяпролетная нейтронная дифракция высокого разрешения, ТГА/ДСК, ПЭМ высокого разрешения. Данный набор используемых методов позволил получить полную и достоверную картину о фазовых и структурных изменениях, происходящих с образцами в условиях, приближенных к рабочим для катода СТ-ТОТЭ.

Положения, выносимые на защиту

1. Методика изучения никелатов редкоземельных элементов (La, Pr, Nd) *in situ* порошковой рентгеновской дифракцией с целью определения применимости материала в качестве катода СТ-ТОТЭ.
2. Поведение параметров элементарной ячейки допированных кальцием никелатов лантана ($\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$, $x = 0,0-0,4$, $\Delta x = 0,1$) в условиях повышенных температур (до 700 °С) при различном парциальном давлении кислорода (воздух и инертный газ), связь наблюдаемых

- изменений параметров элементарной ячейки $\text{La}_{1,9}\text{Ca}_{0,1}\text{NiO}_{4+\delta}$ с состоянием кислородной подрешетки и микроструктурой материала.
3. Структура кислородной подрешетки, влияние высокотемпературных обработок в средах с различным парциальным давлением кислорода (воздух, инертный газ, вакуум) на структуру допированных кальцием и медью никелатов неодима ($\text{Nd}_{1,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$, $y = 0,0-0,4$, $\Delta y = 0,1$).
 4. Генезис фазовой неоднородности допированных La или Nd никелатов празеодима ($\text{Pr}_{2-x}(\text{La}/\text{Nd})_x\text{NiO}_{4+\delta}$, $x = 0,0; 0,5; 1,0$), синтезированных методом Пекини; влияние допирования на долгосрочную термическую стабильность, изменение кислородного состава, температуру обратимого фазового перехода (пр. гр. $Fm\bar{3}m \leftrightarrow$ пр. гр. $I4/m\bar{3}m$) в условиях повышенных температур (до 700°C) при различном парциальном давлении кислорода (воздух и инертный газ).
 5. Фазовый состав допированных Ce никелатов празеодима ($\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_{4+\delta}$, $x = 0,1; 0,5; 1,0$), синтезированных методом Пекини; структурные изменения в условиях повышенных температур (до 700°C) при различном парциальном давлении кислорода (воздух и инертный газ).

Личный вклад автора. Автор участвовал в разработке методик и планировании экспериментов, анализе полученных данных и научной литературы по теме диссертационной работы, а также оформлением результатов исследований в виде публикаций в рецензируемых журналах. Автор принимал непосредственное участие в разработке методики изучения никелатов редкоземельных элементов (La, Pr, Nd) методом *in situ* порошковой рентгеновской дифракции с целью определения применимости материала в качестве катода СТ-ТОТЭ. Автор принимал непосредственное участие в планировании и проведении экспериментов методами: *in situ* и *ex situ* рентгеновской дифракции на лабораторном приборе и на источнике синхротронного излучения (СЦСТИ, ИЯФ СО РАН) совместно с проведением масс-спектрометрии; времяпролетной порошковой нейтронной дифракции

высокого разрешения; а также принимал непосредственное участие обработке и интерпретации данных, полученных вышеперечисленными методами. Автор принимал участие в обработке и интерпретации данных, полученных методами ТГА/ДСК и ПЭМ высокого разрешения. Результаты, полученные в рамках данной работы, были представлены автором в виде устных докладов на российских и международных конференциях, а также оформлены в виде публикаций или разделов в публикациях в рецензируемых журналах.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность полученных результатов обусловлена использованием в ходе исследований комплекса точных физических и физико-химических методов исследования, проведенных на современном оборудовании. Достоверность интерпретаций полученных данных подтверждается публикациями в высокорейтинговых рецензируемых научных журналах, а также представлением данной работы на 5 международных и всероссийских научных конференциях.

Публикации. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 5 статьях в рецензируемых журналах, которые входят в перечень международных систем научного цитирования Scopus и Web of Science. В материалах российских и зарубежных конференций опубликовано 5 тезисов докладов.

Структура и объем работы. Работа состоит из введения, 3 глав, выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы. Работа изложена на 160 страницах, содержит 17 таблиц, 49 рисунков. Список литературы состоит из 259 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность темы исследования, выбор объектов и основного экспериментального метода исследования; обсуждается степень разработанности темы исследования; сформулированы цель и задачи работы; изложены научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, методология и методы исследования; сформулированы положения,

выносимые на защиту; обозначен личный вклад автора; указаны степень достоверности и апробация результатов исследования, структура и объем работы.

В **Главе 1** (литературный обзор) описан принцип работы твердооксидного топливного элемента (ТОТЭ), обозначены сложности, связанные с подбором катодного материала для среднетемпературного (СТ) рабочего диапазона ТОТЭ (500-700 °С). Описаны структурные особенности никелатов редкоземельных элементов (La, Pr, Nd) – фаз Раддлесдена-Поппера (Р-П) 1-го порядка. Приведены причины появления сверхстехиометрического междоузельного кислорода в структуре, обсуждается его структурное состояние, роль в кислород-ионном транспорте. Приведен обзор исследований, посвященных изучению электронной проводимости никелатов редкоземельных элементов (La, Pr, Nd), а также исследований в тестовых ячейках СТ-ТОТЭ в качестве катодных материалов. Рассмотрены литературные данные о перспективных стратегиях допирования никелатов редкоземельных элементов (La, Pr, Nd) с целью улучшения свойств, имеющих важное значения для материалов катода СТ-ТОТЭ. Кратко описаны объекты исследования, обозначены методы синтеза. Обсуждены важные для этой работы особенности методов рентгеновской и нейтронной порошковой дифракции. Представлена основная идея и основы математического аппарата полнопрофильного описания дифракционных картин. Кратко изложена история, основы и некоторые особенности порошковых дифракционных экспериментов в режиме *in situ*. На основании литературного обзора определены подходы для достижения цели данной работы и решения поставленных задач.

В **Главе 2** (методическая часть) представлена аппаратура, используемая при проведении *in situ* экспериментов в данной работе, обозначены подходы к обработке получаемых экспериментальных данных. Представлены методы определения кислородной нестехиометрии фаз Р-П 1-го порядка: йодометрическое титрование и ТГА. Изложено описание экспериментальных

установок: дифрактометра Bruker D8 ADVANCE (ИК СО РАН), синхротронной станции «Прецизионная дифрактометрия-2» (СЦСТИ, ИЯФ СО РАН), нейтронного Фурье дифрактометра высокого разрешения (ИБР-2, ОИЯИ). Представлено обоснование методики попеременного термоциклирования в средах с различным парциальным давлением кислорода, применяющейся в данной работе при проведении *in situ* экспериментов. Представлены схемы основных *in situ* дифракционных экспериментов и ТГА/ДСК исследований.

В **Главе 3** приведено описание полученных в рамках работы результатов и их обсуждение. Раздел **3.1.** посвящен исследованию Са-замещенных $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$, $x = 0,0-0,4$; $\Delta x = 0,1$). При термоциклировании образца $\text{La}_{1,9}\text{Ca}_{0,1}\text{NiO}_{4+\delta}$ в инертной среде (поток He) после синтеза наблюдалось необычное поведение параметров элементарной ячейки (Рисунок 1 а). Этот эффект удалось воспроизвести, закалив образец с финальной температуры синтеза ($1100\text{ }^\circ\text{C}$) до комнатной на воздухе, поэтому можно предположить, что необычное поведение параметров является следствием релаксации метастабильного состояния образца, обусловленного неравновесным кислородным составом. Длительный отжиг в низкотемпературной зоне релаксации метастабильного состояния ($< 325\text{ }^\circ\text{C}$) показал (Рисунок 1 б), что в низкотемпературной и высокотемпературной зоне она происходит по отличному механизму с разной энергией активации. По нашему предположению, низкотемпературная релаксация связана с перераспределением междуузельного кислорода внутри структуры, а высокотемпературная протекает за счет изменения кислородного состава, что подтверждается данными температурно-программируемого гетерообмена с C^{18}O_2 и ТГА.

Низкотемпературная релаксация приводит к анизотропному уширению дифракционных пиков с большим индексом Миллера l . Такое уширение было описано методом Ритвельда с использованием модели анизотропных микронапряжений (Рисунок 2 а). Построение Вильямсона-Холла (Рисунок 2 б)

показало, что для уширенных пиков наблюдаются не только увеличенный уровень микронапряжений, но и уменьшенный ОКР.

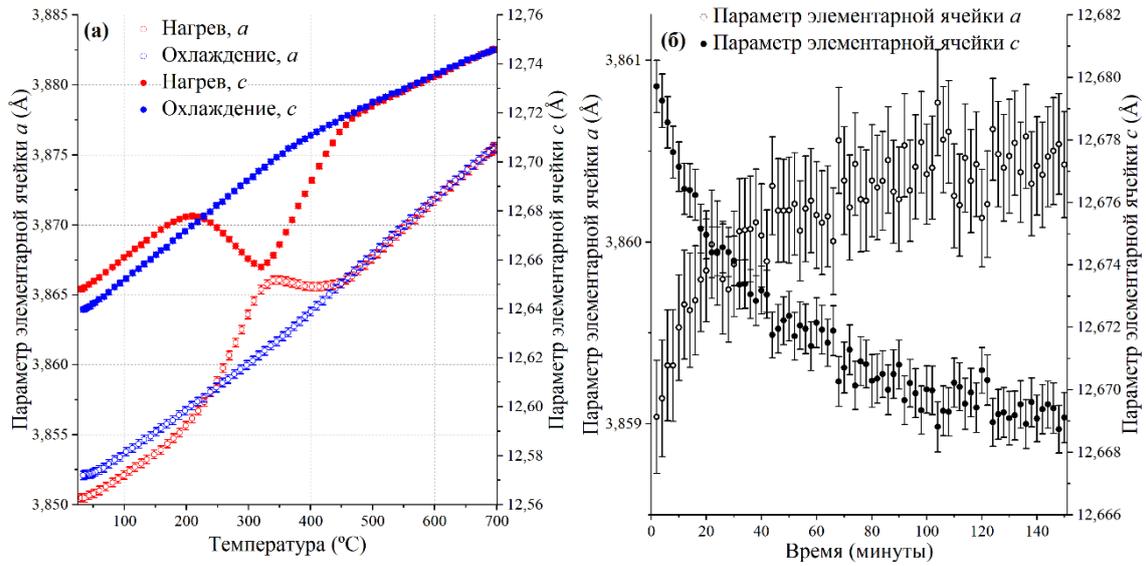


Рисунок 1 – Необычное поведение параметров элементарной ячейки $\text{La}_{1,9}\text{Ca}_{0,1}\text{NiO}_{4+\delta}$ при термоциклировании после синтеза (а); параметры элементарной ячейки образца $\text{La}_{1,9}\text{Ca}_{0,1}\text{NiO}_{4+\delta}$ при отжиге 250 °С после закалки (б)

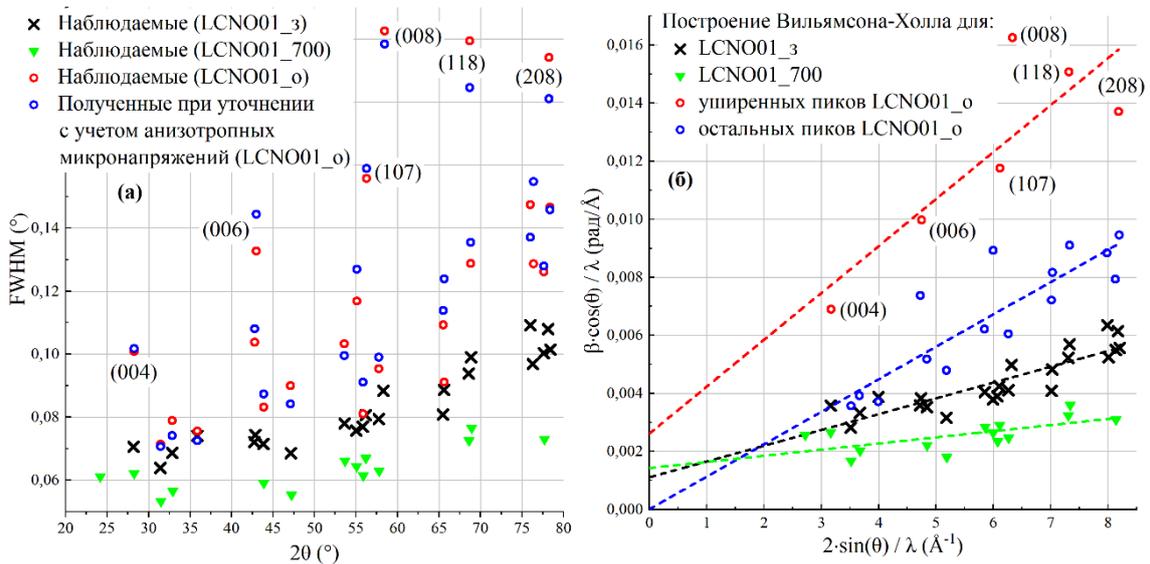


Рисунок 2 – Полные ширины на полувысоте пиков (FWHM) для образца $\text{La}_{1,9}\text{Ca}_{0,1}\text{NiO}_{4+\delta}$ (а): LCNO01_з – закаленный; LCNO01_700 – после высокотемпературной релаксации; LCNO01_о – после низкотемпературной релаксации. Построение Вильямсона-Холла (б)

Это свидетельствует о повышенной дефектности образца после низкотемпературной релаксации. Для выяснения качественного характера данной дефектности была задействована просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (Рисунок 3).

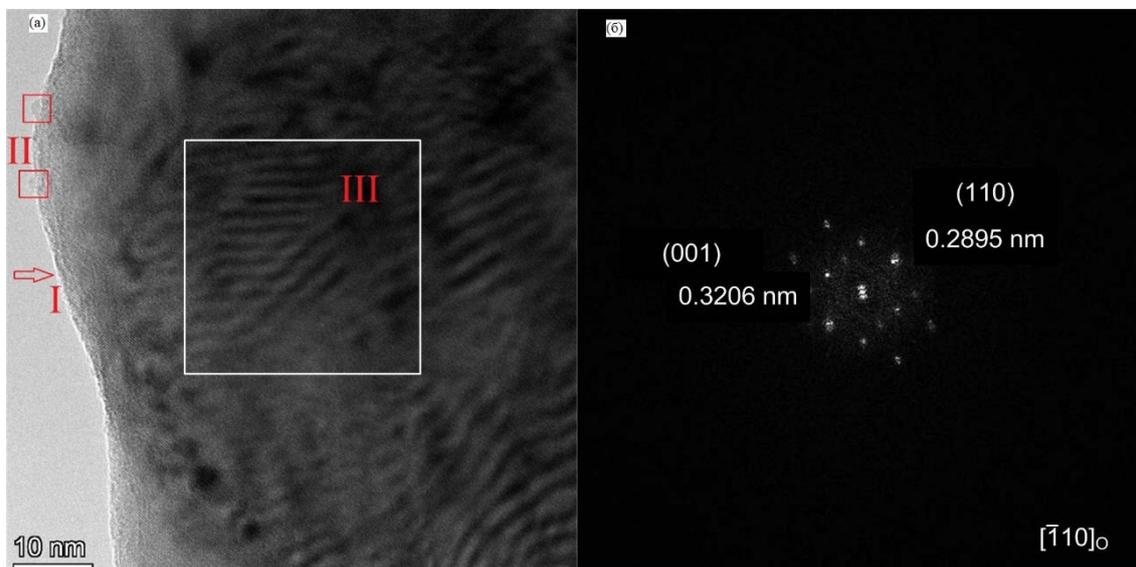


Рисунок 3 – Изображение ПЭМ высокого разрешения образца после низкотемпературной релаксации (а): I – аморфизированная поверхность;

II – наночастицы на поверхности; III – планарные дефекты;

Фурье-трансформанта зоны III (б), показывающая наличие микронапряжений

Такой разнообразный отклик на различное воздействие температура-парциальное давление кислорода, как мы полагаем, связанный с изменением структурного состояния междуузельного кислорода, косвенно свидетельствует о высокой кислородной подвижности данного состава, поэтому он представляет интерес как потенциальный катодный материал СТ-ТОТЭ.

Раздел **3.2.** посвящен исследованию Cu-замещенных $\text{Nd}_{1,6}\text{Ca}_{0,4}\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{Nd}_{1,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$, $y = 0,0-0,4$, $\Delta y = 0,1$). Часть образцов данной серии изучалась времяпролетной порошковой нейтронной дифракцией высокого разрешения. Как известно, нейтронная дифракция обладает большей чувствительностью к структурному состоянию кислорода, чем рентгеновская, и может предоставить важную информацию о распределении кислорода по

позициям. В Таблице 1 представлены результаты уточнения занятости кислородных позиций для образцов после синтеза и высокотемпературного (500 °С) отжига на воздухе (2 ч).

Таблица 1 – Результаты уточнения занятости кислородных позиций по данным нейтронной дифракции высокого разрешения.

Состав	После синтеза/после воздуха			
	F (O _{eq})	F (O _{ap})	F (O _{in})	4+δ
Nd _{1,6} Ca _{0,4} Ni _{0,9} Cu _{0,1} O _{4+δ}	1/1	1,00(1)/0,94(1)	0/0,056(8)	4,00(2)/3,98(3)
Nd _{1,6} Ca _{0,4} Ni _{0,7} Cu _{0,3} O _{4+δ}	1/1	0,96(1)/0,93(1)	0/0,044(8)	3,93(2)/3,94(2)
Nd _{1,6} Ca _{0,4} Ni _{0,6} Cu _{0,4} O _{4+δ}	0,97(2)/0,94(2)	0,92(1)/0,92(2)	0/0	3,77(4)/3,72(5)

Для образцов Nd_{1,6}Ca_{0,4}Ni_{0,9}Cu_{0,1}O_{4+δ} и Nd_{1,6}Ca_{0,4}Ni_{0,7}Cu_{0,3}O_{4+δ} наблюдалось (Рисунок 4) перераспределение кислорода из апикальной (O_{ap}) кислородной позиции в междузельную (O_{in}), с сохранением кислородного состава на том же значении. Это является следствием интерстициального механизма кислородного транспорта для фаз Р-П 1-го порядка в СТ диапазоне.

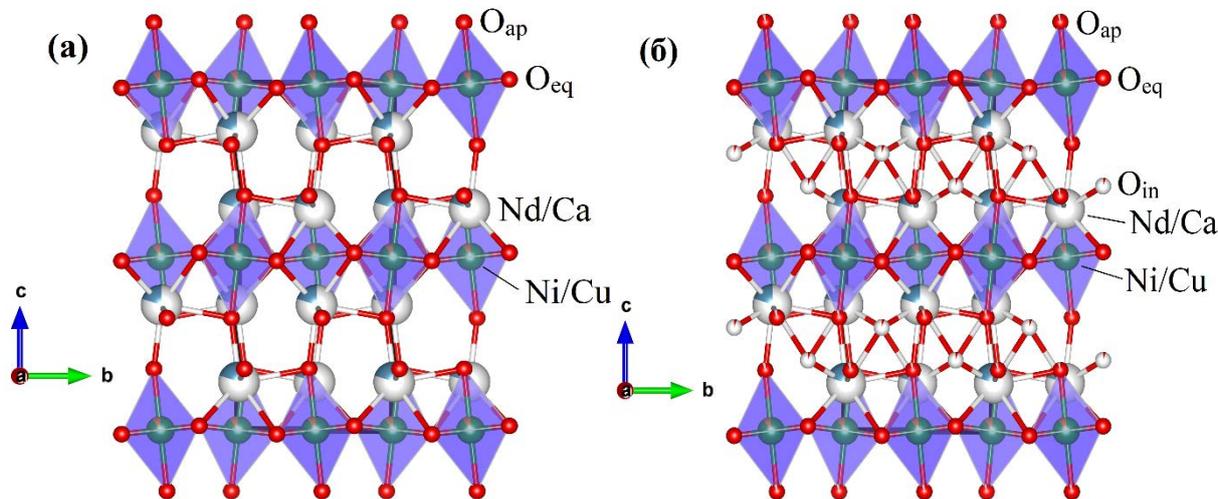


Рисунок 4 – Визуализация структуры (программный пакет Vesta) образца Nd_{1,6}Ca_{0,4}Ni_{0,9}Cu_{0,1}O_{4+δ} после уточнения методом Ритвельда в состоянии после синтеза (а), после отжига 500 °С на воздухе 2 ч (б)

Отсутствие такого перераспределения для образца Nd_{1,6}Ca_{0,4}Ni_{0,6}Cu_{0,4}O_{4+δ}, а также наличие значительного числа кислородных

вакансий позволяет предположить, что данный образец будет обладать минимальной кислородной проводимостью в СТ диапазоне.

Раздел **3.3.** посвящен исследованию La- или Nd-замещенных $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{Pr}_{2-x}(\text{La/Nd})_x\text{NiO}_{4+\delta}$, $x = 0,0; 0,5; 1,0$), синтезированных методом Пекини. Уточнение дифракционных профилей методом Ритвельда показало фазовую неоднородность всех образцов, которая заключалась в наличии двух фаз со структурой Р-П 1-го порядка с немного различными параметрами элементарной ячейки, что проявлялось, в частности, в необычной форме дифракционных пиков (200)/(020), (220), а также расщеплении пиков (333), (240) (Рисунок 5).

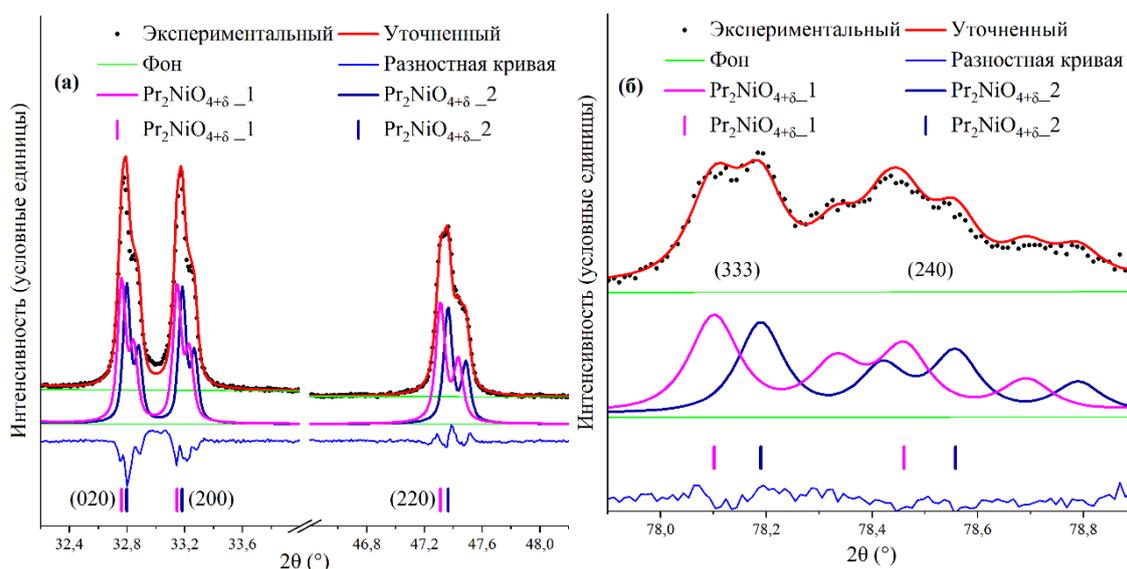


Рисунок 5 – Уточненный методом Ритвельда дифракционный профиль синтезированного образца $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. Пики (220), (200)/(020) (а); пики (333), (240) (б)

In situ рентгенодифракционные исследования показали, что фазы в одном образце имеют немного различные температуры обратимого фазового перехода $Fmmm \leftrightarrow I4/mmm$ (Рисунок 6 а), а также после термоциклирования в инертной среде параметры элементарной ячейки фаз различаются настолько, что дифракционные пики полностью разрешаются (Рисунок 6 б). Это может указывать на различный кислородный состав фаз после термоциклирования в инертной среде.

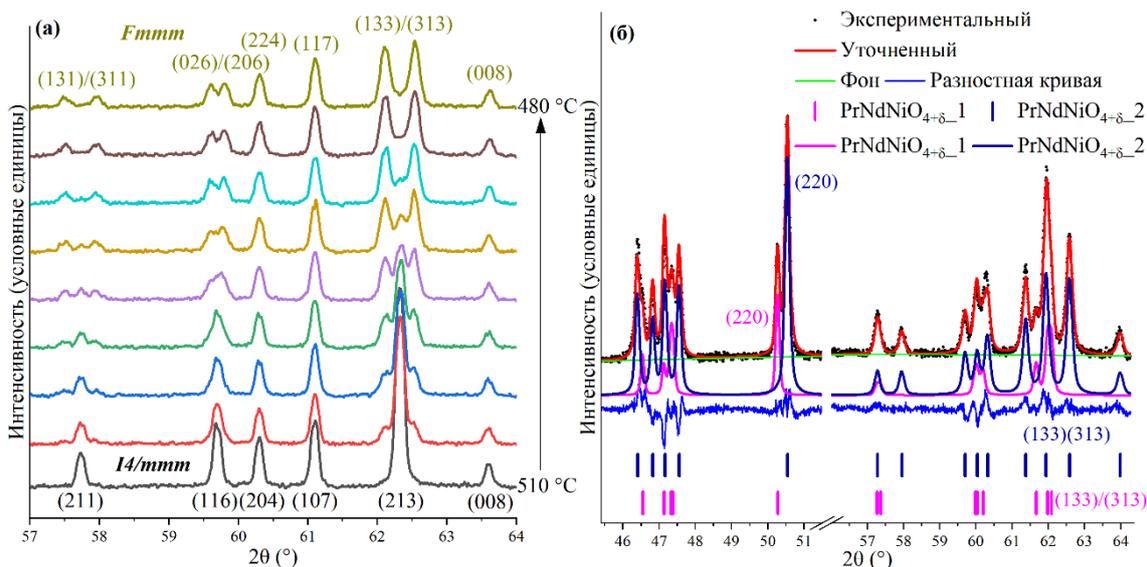


Рисунок 6 – Фазовый переход $I4/mmm \leftrightarrow Fmmm$ при охлаждении $\text{PrNdNiO}_{4+\delta}$ в потоке синтетического воздуха (а); дифракционный профиль $\text{PrNdNiO}_{4+\delta}$ после термоциклирования 30-700-30 °С, 10 °С/мин в потоке инертного газа (б)

Разница в кислородном составе между фазами после термоциклирования в инертном газе может быть обусловлена различным катионным составом фаз. После анализа возможного влияния кинетики фазового перехода $Fmmm \leftrightarrow I4/mmm$ на фазовую неоднородность (влияние оказалось незначительным), а также сравнения данных с литературными, было сделано предположение, что для наших образцов фазовая неоднородность обусловлена образованием в ходе синтеза дополнительных празеодим-дефицитных фаз.

Характерное поведение параметров элементарной ячейки образцов данной серии при попеременном термоциклировании (30-700-30 °С, 10 °С/мин) в средах с различным парциальным давлением кислорода (воздух и инертный газ) представлено на Рисунке 7. Возможно выделить два типа изменения параметров a и b . Первый – когда присутствует значительное количество междуузельного кислорода (охлаждение после нагрева на воздухе). В этом случае параметры a и b изменяются параллельным образом. Второй – когда присутствует небольшое количество междуузельного кислорода (нагрев на воздухе после инерта). В данном случае параметры a и b

изменяются противоположным образом. Значения объемного коэффициента теплового расширения (ОКТР) для всех образцов попадают в диапазон соответствия с популярными электролитами СТ-ТОТЭ ($8-12 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) в независимости от условий экспериментов.

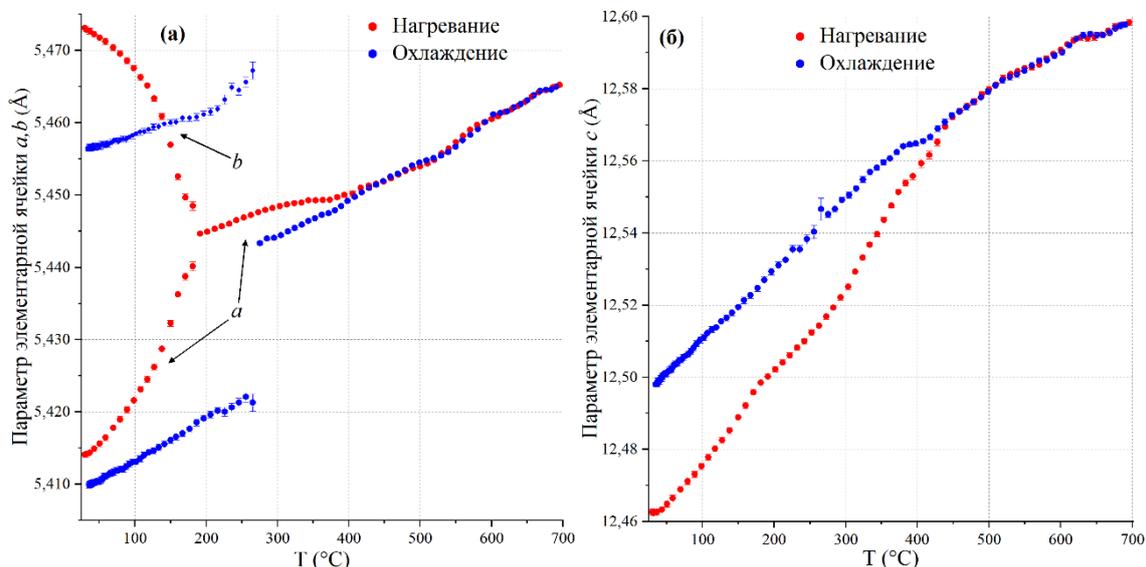


Рисунок 7 – Изменение параметров элементарной ячейки a , b (а) и c (б) $\text{Pr}_{1,5}\text{La}_{0,5}\text{NiO}_{4+\delta}$ при термоциклировании в среде синтетического воздуха после термоциклирования в инертном газе (He)

Несмотря на многофазную природу наших образцов, допирование лантаном или неодимом значительно улучшило долгосрочную термическую стабильность в рабочих условиях катода СТ-ТОТЭ (700 $^\circ\text{C}$, 90 ч, воздух). Замещенный лантаном никелат празеодима полностью термически стабилен в данных условиях уже при 50 мол. % замещения. Замещенный неодимом никелат празеодима практически стабилен при том же уровне замещения. Таким образом, перспективными материалами для использования в качестве катода СТ-ТОТЭ является La-замещенные никелаты празеодима со степенью замещения 25-50 мол. % и Nd-замещенные со степенью замещения немногим больше 50 мол. %.

Раздел 3.4. посвящен исследованию системы Pr-Ce-Ni-O с целью синтеза Ce-замещенных $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_{4+\delta}$) методом Пекини. Фазовый состав, структура образцов с мольным соотношением Pr:Ce 1,9:0,1; 1,5:0,5; 1,0:1,0

изучалась в рабочих условиях катода СТ-ТОТЭ. По результатам данного исследования было установлено, что для всех образцов образуются смешанные оксиды $(\text{Pr,Ce})\text{O}_{2-\delta}$ со структурой кубического флюорита. Фаза Р-II 1-го порядка образуется только для образца Pr:Ce 1,9:0,1 вместе с двумя фазами $(\text{Pr,Ce})\text{O}_{2-\delta}$. На основе уточнения дифракционной картины синтезированного образца, а также проведенных *in situ* рентгенодифракционных экспериментов, высказано предложение, что данный образец состоит из недопированного $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ и двух фаз $(\text{Pr,Ce})\text{O}_{2-\delta}$ состава $\text{Pr}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$ и $\text{Pr}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_{2-\delta}$. Также проведенные *in situ* рентгенодифракционные эксперименты указывают (на основе поведения фазы со структурным типом Pr_7O_{12} , возникающей при термоциклировании в средах с различным парциальным давлением кислорода) на присутствие в образце небольшого количества фазы $\text{PrO}_{2-\delta}$. Все изменения фазового состава и параметров элементарной ячейки изучаемых образцов полностью обратимы при попеременном термоциклировании (до 700 °С) в средах с различным парциальным давлением кислорода (воздух и инертный газ) и вызваны изменением кислородного состава кислород-проводящих фаз. Образцы с мольным соотношением Pr:Ce 1,5:0,5 и 1,0:1,0 содержат только фазы $(\text{Pr,Ce})\text{O}_{2-\delta}$. Данные фазы отличаются значительными ОКТР в рабочих условиях катода СТ-ТОТЭ с широким диапазоном изменения при изменении кислородного состава, включая отрицательный ОКТР при увеличении количества кислорода в структуре. Наблюдаемые значения ОКТР означают, что использование данных материалов в качестве катода СТ-ТОТЭ затруднительно, так как это приведет к механической недолговечности элемента из-за несоответствия с ОКТР популярных электролитных материалов (YSZ, CGO), несмотря на потенциально высокую кислородную проводимость данных систем.

Выводы

1. Показано, что на основе данных, полученных *in situ* порошковой рентгеновской дифракцией при попеременном термоциклировании (до 700 °С) в средах с различным парциальным давлением кислорода (воздух и инертный газ), можно сделать вывод о применимости того или иного катодного материала на основе никелатов редкоземельных элементов (La, Pr, Nd) со структурой Р-П 1-го порядка в СТ-ТОТЭ, используя информацию о структурных изменениях; данные о термической стабильности; измеренные значения ОКТР.
2. В системе допированных кальцием никелатов лантана $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ до 20 мол. % ($\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$, $x = 0,0-0,4$, $\Delta x = 0,1$) обнаружено необычное поведение параметров элементарной ячейки синтезированных образцов с уровнем допирования до 10 мол. % при термоциклировании в среде инертного газа, наиболее выраженное для образца с уровнем допирования 5 мол. %. Установлено, что такое поведение параметров является следствием релаксации метастабильного состояния образцов после синтеза. Данное состояние способно релаксировать при температурах обмена с кислородом окружающей среды без изменения кислородного состава. Такая релаксация приводит к анизотропному уширению дифракционных пиков с большим индексом Миллера l . Показано различие в дефектной структуре образцов, релаксированных без изменения кислородного состава и с изменением кислородного состава: в обоих случаях наблюдается высокая концентрация планарных дефектов, однако во втором наблюдается высокая концентрация планарных дефектов в определенных кристаллографических направлениях.
3. Установлено влияние допирования медью (до 40 мол. %) на структуру, параметры элементарной ячейки, кислородный состав Са-замещенного (20 мол. %) никелата неодима ($\text{Nd}_{1,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$, $y = 0,0-0,4$, $\Delta y = 0,1$). Нейтронной дифракцией показана возможность

перераспределения кислорода между апикальной и междуузельной кислородной позицией для данной серии после высокотемпературного отжига на воздухе, что приводит к сосуществованию небольшого количества кислородных вакансий и междуузельного кислорода. Изучено влияние термоциклирования в газовых средах с различным парциальным давлением кислорода (воздух и инертный газ) на температуру обратимого фазового перехода $Bmab \leftrightarrow I4/mmm$ – термоциклирование в инертной среде повышает температуру данного перехода. Измерены ОКТР в средах с различным парциальным давлением кислорода – обнаружена небольшая степень вариации при изменении парциального давления кислорода. Результаты нейтронных и рентгеновских экспериментов указывают на потенциально невысокую эффективность материалов со степенью допирования медью > 30 мол. % в качестве катодов СТ-ТОТЭ.

4. Определено влияние допирования La или Nd на фазовый состав, структуру, кислородный состав, термическую стабильность никелата празеодима $(Pr_{2-x}(La/Nd)_xNiO_{4+\delta}, x = 0,0; 0,5; 1,0)$. Показано значительное улучшение долгосрочной термической стабильности в рабочих условиях материала катода СТ-ТОТЭ. Для всех изучаемых образцов, синтезированных методом Пекини, обнаружено наличие как минимум двух изоструктурных фаз с немного различающимися параметрами элементарной ячейки и температурами фазового перехода. На основе полученных данных сделано предположение, что фазовая неоднородность обусловлена образованием дополнительных Pr-дефицитных фаз в ходе синтеза. Исследования ТГА/ДСК позволили установить связь изменений кислородного состава и пиков ДСК с фазовыми переходами, наблюдаемыми при проведении *in situ* рентгенодифракционных экспериментов.
5. Изучена возможность синтеза Ce-замещенных никелатов празеодима (5, 25 и 50 мол. % – $Pr_{2-x}Ce_xNiO_{4+\delta}, x = 0,1; 0,5; 1,0$) методом Пекини. Для

образца с содержанием 5 мол % Се наблюдалось образование фазы Р-П 1-го порядка, близкой по значению параметров элементарной ячейки к незамещенному $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, а также фаз $(\text{Pr,Ce})\text{O}_{2-\delta}$ со структурой кубического флюорита. Для образцов с содержанием 25 мол. % и 50 мол. % Се наблюдалось образование смешанных $(\text{Pr,Ce})\text{O}_{2-\delta}$ фаз со структурой кубического флюорита. На основе дифракционных данных предложен состав данных флюоритных фаз. Установлена потенциально невысокая эффективность данных систем при использовании в качестве материалов катода СТ-ТОТЭ вследствие значительного вклада химического расширения в ОКТР наблюдаемых флюоритных фаз, который имеет большую степень вариации в зависимости от катионного состава, температуры и парциального давления кислорода.

Список основных работ, опубликованных по теме диссертации

1. Pikalova E., Sadykov V., Sadovskaya E., Yermeev N., Kolchugin A., Shmakov A., Vinokurov Z., Mishchenko D., Filonova E., Belyaev V. Correlation between Structural and Transport Properties of Ca-Doped La Nickelates and Their Electrochemical Performance // *Crystals*. – 2021. – V. 11. – № 3. – 297.
2. Maksimchuk T., Filonova E., Mishchenko D., Eremeev N., Sadovskaya E., Bobrikov I., Fetisov A., Pikalova N., Kolchugin A., Shmakov A., Sadykov V., Pikalova E. High-Temperature Behavior, Oxygen Transport Properties, and Electrochemical Performance of Cu-Substituted $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{NiO}_{4+\delta}$ Electrode Materials // *Applied Sciences*. – 2022. – V. 12. – № 8. – 3747.
3. Mishchenko D., Vinokurov Z., Gerasimov E., Filonova E., Shmakov A., Pikalova E. Unusual Lattice Parameters Behavior for $\text{La}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{NiO}_{4+\delta}$ at the Temperatures below Oxygen Loss // *Crystals*. – 2022. – V. 12. – № 3. – 344.
4. Mishchenko D.D., Arapova M.V., Bepalko Y.N., Vinokurov Z.S., Shmakov A.N. *In situ* XRD and TGA/DTA study of multiphase La- and Nd-substituted Pr_2NiO_4 under IT-SOFC cathode operating conditions // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2023. – V. 967. – 171693.

5. Mishchenko D.D., Arapova M.V., Shmakov A.N. In Situ Synchrotron XRD Study of the Pr–Ce–Ni–O System // J. Surf. Investig. – 2023. – V. 17. – № 6. – P. 1302–1312.

Благодарности

Синтез образцов Са-замещенных никелатов лантана, результаты исследования которых представлены в разделе 3.1, проводился научной группой к.х.н. Пикаловой Е.Ю. Синтез образцов Са- и Си-созамещенных никелатов неодима, результаты исследования которых представлены в разделе 3.2, проводился научной группой к.х.н. Пикаловой Е.Ю. при непосредственном участии Максимчук (Жулановой) Т.Ю. Синтез образцов La-, Nd-, Се-замещенных никелатов празеодима, результаты исследования которых представлены в разделах 3.3 и 3.4, проводился к.х.н. Араповой М.В.

Данные просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, представленные в разделе 3.1, получены к.х.н. Герасимовым Е.Ю. Данные ТГА, представленные в разделе 3.1, получены к.х.н. Почтарь А.А. Данные температурно-программируемого изотопного гетерообмена с $C^{18}O_2$, представленные в разделе 3.1, получены к.х.н. Еремеевым Н.Ф., математическая обработка проведена к.т.н. Садовской Е.М. Данные ТГА и ДСК, представленные в разделе 3.3, получены к.х.н. Беспалко Ю.Н.

Автор благодарит к.ф.-м.н. Бобрикова И.А. и Сумникова С.В. за сопровождение экспериментов по нейтронной дифракции на ФДВР ИБР-2, г. Дубна.

Автор выражает искреннюю благодарность Захару Сергеевичу Винокурову и к.х.н. Марине Васильевне Араповой за помощь и ценные советы в ходе выполнения данной работы.

МИЩЕНКО Денис Давыдович

**ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ И КИСЛОРОДНОГО СОСТАВА
ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ НИКЕЛАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ
ЭЛЕМЕНТОВ (La, Pr, Nd) В РАБОЧИХ УСЛОВИЯХ КАТОДА
СРЕДНТЕМПЕРАТУРНОГО ТВЕРДООКСИДНОГО ТОПЛИВНОГО
ЭЛЕМЕНТА**

Автореф. дисс. на соискание учёной степени кандидата химических наук.

Подписано в печать 14.02.2024. Заказ № 15. Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1.

Тираж 100 экз.

Отпечатано в издательском отделе Института катализа СО РАН
630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5