

03,11,19

Структура, стабильность и термомеханические свойства Са-замещенного $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$

© Е.Ю. Пикалова^{1,2}, Д.А. Медведев^{1,2,*}, А.Ф. Хасанов^{1,2}

¹ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

² Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

* E-mail: dmitrymedv@mail.ru

(Поступила в Редакцию 30 мая 2016 г.)

В окончательной редакции 30 июля 2016 г.)

Получены Са-замещенные никелаты празеодима $\text{Pr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0-0.7$, $\Delta x = 0.1$) с использованием керамической технологии и проведено исследование их структурных и физико-химических свойств с целью выявления наиболее оптимальных материалов, которые могут быть использованы в качестве катодов для твердооксидных топливных элементов. С увеличением содержания кальция в системе наблюдаются следующие тенденции: снижение концентрации сверхстехиометрического кислорода (δ); уменьшение параметров и объема элементарной ячейки; стабилизация тетрагональной структуры; уменьшение значений термического коэффициента линейного расширения; улучшение термодинамической стабильности материалов и их химической совместимости с некоторыми кислород-ионными и протонными электролитами. Из выявленных функциональных зависимостей свойство—состав выпадает материал $\text{Pr}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{NiO}_{4+\delta}$, обладающий наибольшей величиной δ . Это свидетельствует об определяющем влиянии кислородной нестехиометрии на функциональные характеристики слоистых никелатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства РФ (акт 211, № 02.A03.21.0006), Российской академии наук (программы фундаментальных исследований, № 15-20-03-15), РФФИ (№ 14-03-00414).

Работа частично выполнена с использованием оборудования ЦКП „Состав вещества“ ИВТЭ УрО РАН.

DOI: 10.21883/FTT.2017.04.44268.226

1. Введение

Слоистые никелаты лантаноидов гомологического ряда Раддлсдена–Поппера $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) в последние годы являются объектом пристального внимания в связи с потенциальной возможностью их применения в качестве кислородного электрода в среднетемпературных твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ) и электролизерах [1].

При понижении рабочих температур основной вклад в поляризационные потери при работе устройства вносит активационная поляризация на кислородном электроде. В случае электрода со смешанной кислород-ионной и электронной проводимостью поляризация связана со следующими стадиями [2,3]: адсорбцией из газовой фазы и диффузией атомарного кислорода по поверхности электрода, восстановлением атома кислорода с образованием иона O^{2-} , диффузией иона кислорода сквозь частицы электрода со смешанной проводимостью и переходом иона через границу раздела электролит/смешанный проводник. Таким образом, в качестве кислородных электродов предпочтительно использовать материалы, обладающие как высокой смешанной (кислород-ионной и электронной) проводимостью, так и высокими значениями коэффициента диффузии и константы поверхностного обмена. Немаловажным факто-

ром, определяющим долговременную стабильность, является также соответствие коэффициентов термического расширения материалов электрода и электролита наряду с отсутствием их химического взаимодействия.

Соединения типа $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ при комнатной температуре кристаллизуются в структурном типе K_2NiF_4 с пространственной группой $Fmmm$ или $Bmab$ [1,2]. Орторомбические искажения элементарной ячейки увеличиваются с уменьшением радиуса редкоземельного элемента, при этом растет содержание сверхстехиометрического кислорода (δ), компенсирующего напряжения в структуре [4]. Сверхстехиометрические ионы кислорода в данных соединениях обладают высокой подвижностью, и, как показывают теоретические расчеты, именно их миграция определяет транспорт кислорода в слоистой структуре никелата [5]. Максимальные значения коэффициента кислородной диффузии достигаются для $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (например, $8 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ при 600°C [6]). По данным, представленным в литературе, наименьшие значения поляризационного сопротивления среди слоистых никелатов также имеют катоды на основе $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ [7–9]. Кроме того, для $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ были получены косвенные свидетельства наличия смешанного $\text{H}^+/\text{O}^{2-}/e^-$ -транспорта [10], что открывает перспективы для его использования в ТОТЭ на основе не только кислород-ионных [11], но и протонпроводящих элек-

тролитов [12]. Однако остается нерешенной проблема стабильности электродов на основе слоистого никелата празеодима. Известно, что при температурах выше 850°C происходит разложение $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ с образованием Pr-содержащих примесей [13]. Это приводит к быстрому старению электродов на его основе, особенно в режиме топливного элемента [14].

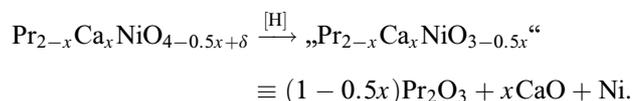
В ряде работ было показано, что частичное замещение лантаноидов в $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ щелочно-земельным элементом приводит к увеличению электропроводности материалов, их структурной стабильности, а также в ряде случаев к улучшению поляризационных характеристик электродов на основе таких материалов [15–19]. Однако если для $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ имеется ряд работ, посвященных структурным особенностям, магнитным и электрическим свойствам Ca-замещенных систем [20–23], то в случае $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ данные о свойствах Ca-замещенных материалов в литературе отсутствуют. Поэтому целью настоящей работы является исследование особенностей структурных и термомеханических свойств $\text{Pr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.7$, $\Delta x = 0.1$). Наряду с этим проведено изучение их термической устойчивости, что является важным в плане перспектив применения таких материалов в качестве кислородных электродов в среднетемпературных электрохимических устройствах.

2. Методика эксперимента

Синтез $\text{Pr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ (PCNO) проводился по керамической технологии. Исходными реагентами служили Pr_6O_{11} , $\text{Pr}_2(\text{CO}_3)_3$, CaCO_3 и NiO с чистотой не менее 99.5%. Исходные компоненты смешивали в необходимой пропорции в планетарной мельнице САНД в изопропиловом спирте, и проводили предварительный синтез при температуре 1150°C (2 h), после чего получившийся продукт подвергался помолу в мельнице с целью активации. Окончательный синтез проводили в две стадии при температурах 1250–1270°C (5 h) с промежуточной активацией порошка.

Фазовый состав синтезированных материалов исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) с использованием дифрактометра D/MAX-2200 RIGAKU Co, Ltd. в интервале углов $20 \leq 2\theta \leq 90^\circ$ в $\text{CuK}\alpha$ -излучении при комнатной температуре. Идентификация фаз осуществлялась с использованием картотеки JCPDS и программного пакета PeakFindv1.03.

Кислородная нестехиометрия определялась для составов с $x = 0, 0.1, 0.3, 0.5$ и 0.7 путем продолжительной высокотемпературной выдержки образцов в среде $\text{Ar} + 10\%\text{H}_2$ при температуре 800°C до полного восстановления. Абсолютное содержание кислорода ($4 + \delta$) в образцах определялось исходя из реакции, схематически описывающей процесс восстановления образцов:



Термомеханические свойства исследуемых материалов изучались на компактных образцах, изготовленных методом полусухого прессования с последующим спеканием при температуре 1450°C в течение 5 h, с применением высокотемпературного дилатометра NETZSCH DIL 402C в интервале температур 50–1000°C в режимах нагрева и охлаждения (скорость нагрева/охлаждения составила 3°C/min). На основе дилатометрических данных были определены средние значения термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР) и температурные зависимости ТКЛР.

Методом высокотемпературного РФА (Центр коллективного пользования Урал-М, ИМЕТ УрО РАН, ДРОН-2.0) были проведены исследования структуры $\text{Pr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ в интервале от комнатной температуры до 800°C. Съемка при каждой температуре проводилась в интервале углов $24 \leq 2\theta \leq 85^\circ$ в $\text{CuK}\alpha$ -излучении со скоростью сканирования 1 min^{-1} и шагом сканирования 0.02° .

Для исследования термической устойчивости материалы $\text{Pr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.5$ и 0.7) прокаливали при 850°C (250 h), после чего проводили РФА для определения их фазового состава. Для исследования химической совместимости никелатов с электролитами однофазные порошки состава $\text{Pr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0$ и 0.5) и $(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}\text{O}_{2-\delta}$, $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$, $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ смешивали в массовом соотношении 1:1, проводили обжиг смеси при 1200°C (2 h), а затем прокаленный продукт исследовали методом РФА.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Структурные особенности $\text{Pr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ при комнатной температуре. В табл. 1 представлены данные РФА для синтезированных порошков состава $\text{Pr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$. Pr_2NiO_4 (PNO) имеет орторомбическую структуру (пространственная группа $Fmmm$) с параметрами решетки $a = 5.4681 \pm 0.0008 \text{ \AA}$, $b = 5.3955 \pm 0.0008 \text{ \AA}$, $c = 12.4430 \pm 0.0012 \text{ \AA}$, $V = 367.1 \text{ \AA}^3$). Для La_2NiO_4 (LNO) при синтезе в атмосфере воздуха также характерна структура, близкая к орторомбической сингонии (пространственная группа $Fmmm$), но с большим значением объема [24]. Уменьшение объема элементарной ячейки в случае празеодима обусловлено размерным фактором, поскольку размер ионов Pr^{3+} и La^{3+} в девятикоординатном окружении составляет 1.179 и 1.216 Å соответственно. Величины ионных радиусов представлены по Шеннону [25]. Меньший размер катиона приводит к увеличению напряжений в структуре, которые обусловлены различием в длинах связей Ln–O и Ni–O. Известно, что частичное снятие напряжений возможно за счет вращения NiO_6 -октаэдров, что приводит к структурным переходам [1]. С другой стороны, компенсация напряжений в решетке может происходить за счет сверхстехиометрического междуузельного кислорода, заполняющего тетраэдрические пустоты. Количество междуузельного кислорода δ для PNO,

Таблица 1. Структурные параметры твердых растворов Pr_{2-x}Ca_xNiO_{4+δ}

x	Обозначение	Симметрия, пр. гр.	Параметры кристаллической решетки				$\rho_{th}, g \cdot cm^{-3}$	δ
			a, Å	b, Å	c, Å	V, Å ³		
0	PNO	<i>O, Fmmm</i>	5.4681	5.3955	12.443	367.1	7.32	0.255
0.1	PCNO1	<i>O, Fmmm</i>	5.4401	5.3965	12.435	365.1	7.17	0.372
0.2	PCNO2	<i>O, Fmmm</i>	5.4453	5.4015	12.398	364.7	6.99	–
0.3	PCNO3	<i>O, Fmmm</i>	5.3902	5.3912	12.381	359.8	6.91	0.091
0.4	PCNO4	<i>T, P42/ncm</i>	5.3745	–	12.363	357.1	6.77	–
0.5	PCNO5	<i>T, P42/ncm</i>	5.3665	–	12.349	355.7	6.61	0.013
0.6	PCNO6	<i>T, P42/ncm</i>	5.3554	–	12.308	353.0	6.47	–
0.7	PCNO7	<i>T, P42/ncm</i>	5.3601	–	12.317	353.9	6.27	0.091

Примечание. *O* — орторомбическая симметрия, *T* — тетрагональная симметрия, ρ_{th} — теоретическая плотность.

определенное в настоящей работе, составило 0.255, что значительно выше, чем для LNO (0.150) [24]. Однако полученные значения хорошо согласуются с данными, представленным в литературе [15].

С увеличением содержания кальция наблюдается тенденция уменьшения параметров и объема элементарной ячейки вплоть до $x = 0.7$. Это поведение согласуется с правилом Вегарда и указывает на образование широкого ряда твердых растворов. Столь широкий диапазон существования твердых растворов Pr_{2-x}Ca_xNiO_{4+δ} по сравнению с La_{2-x}Ca_xNiO_{4+δ} (растворимость кальция до $x = 0.4$ [21]) связан с благоприятным соотношением ионных радиусов базового ($r_{Pr^{3+}}^{IX} = 1.179 \text{ \AA}$) и примесного ($r_{Ca^{2+}}^{IX} = 1.180 \text{ \AA}$) катионов. Поскольку замещение $Pr^{3+} \rightarrow Ca^{2+}$ не вызывает искажений в А-подрешетке оксида A₂BO₄, наблюдаемое уменьшение параметров и объема элементарной ячейки можно объяснить тем, что рост x в Pr_{2-x}Ca_xNiO_{4+δ} приводит к увеличению концентрации катионов Ni³⁺, имеющих меньший ионный радиус по сравнению с Ni²⁺ ($r_{Ni^{2+}}^{VI} = 0.690 \text{ \AA}$, $r_{Ni^{3+}}^{VI} = 0.560 \text{ \AA}$). Переход $Pr^{3+} \rightarrow Pr^{4+}$ маловероятен, так как для Pr⁴⁺ нехарактерно девятикоординационное окружение. В диапазоне $x = 0-0.5$ наблюдается тенденция уменьшения содержания междоузельного кислорода δ с 0.255 для $x = 0$ (PNO) до 0.013 для $x = 0.5$ (PCNO5), для состава с $x = 0.7$ (PCNO7) $\delta = 0.091$. Однако в ряду с кальцием из общей тенденции выбивается образец с $x = 0.1$ (PCNO1), для которого величина δ достигает 0.372.

3.2. Структурные особенности Pr_{2-x}Ca_xNiO_{4+δ} в зависимости от температуры. Кристаллическая структура Pr_{2-x}Ca_xNiO_{4+δ} в зависимости от температуры была исследована методом высокотемпературного РФА (на рис. 1 представлены выборочные данные для образцов PNO и PCNO5).

Анализируя рентгенограммы для материала состава Pr₂NiO_{4+δ} (рис. 1, a, b), можно отметить наличие фазового перехода из низкосимметричной орторомбической структуры (пр. гр. *Fmmm*) в тетрагональную (пр. гр. *P42/ncm*) в диапазоне температур 400–500°C. В работе Садыкова и др. [26] также был зафиксирован

переход из орторомбической в тетрагональную структуру при температуре 450°C. С дальнейшим увеличением температуры (до ~ 600°C) авторы обнаружили еще один возможный фазовый переход, связанный с понижением симметрии структуры до орторомбической (пр. гр. *Bmab*). В настоящей работе не было зафиксировано такого перехода, что может объясняться достаточно высоким остаточным содержанием междоузельного кислорода в наших образцах при выбранных режимах синтеза и проведения исследований. Как упоминалось ранее, структурные переходы в слоистых никелатах коррелируют с содержанием междоузельного кислорода. Так, в [27] показано, что симметрия *Fmmm*(2) присуща материалу состава Pr₂NiO_{4+δ} с высокой степенью нестехиометрии ($\delta = 0.21-0.22$). В области до $\delta = 0.16$ наблюдается сосуществование двух изоструктурных фаз: *Fmmm*(1) с параметрами решетки $a = 5.4830 \pm 0.0005 \text{ \AA}$, $b = 5.3891 \pm 0.0004 \text{ \AA}$, $c = 12.4202 \pm 0.0007 \text{ \AA}$ и *Fmmm*(2) с параметрами решетки $a = 5.4587 \pm 0.0005 \text{ \AA}$, $b = 5.4008 \pm 0.0004 \text{ \AA}$, $c = 12.4387 \pm 0.0007 \text{ \AA}$. Следующая область с сосуществованием фаз *Fmmm*(1) и *P42/ncm* простирается до $\delta = 0.06$, третья область сосуществования фаз тетрагональной *P42/ncm* и орторомбической *Bmab* (или *Pccn*) — до $\delta = 0.02$, причем количество тетрагональной фазы превалирует при более высоких значениях δ . Фаза *Fmmm*(2) наиболее нестехиометрическая и сосуществует на границе окислительной области с Pr₄Ni₃O₁₀ и PrO_{1.83}.

При допировании кальцием температура перехода из орторомбической (*Fmmm*) в тетрагональную структуру (*P42/ncm*) снижается, что связано, по-видимому, с уменьшением содержания междоузельного кислорода в допированных составах. Однако четкой зависимости от содержания кальция не наблюдается. Так, для состава с PCNO1 переход фиксируется при 200°C, в то время как для состава с PCNO3 — при 320°C. Однако при этом с ростом кальция в Pr_{2-x}Ca_xNiO_{4+δ} на рентгенограммах происходит выраженный переход дуплетов в синглеты, что соответствует стабилизации тетрагональной структуры (*P42/ncm*) при комнатной температуре (рис. 1, c, d).

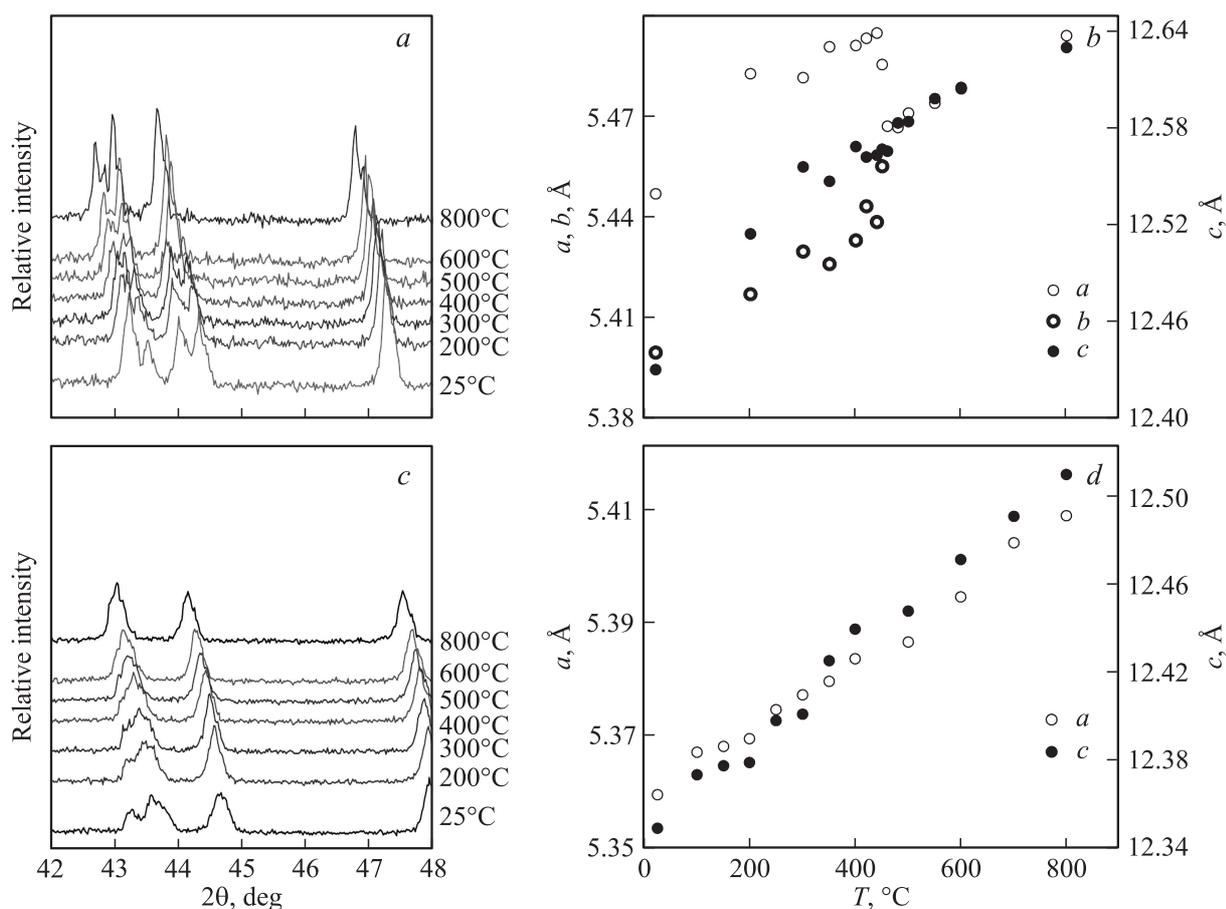


Рис. 1. Примеры высокотемпературной рентгенографии (*a, c*) и температурных зависимостей параметров элементарной ячейки (*b, d*) для материалов состава $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (*a, b*) и $\text{Pr}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{NiO}_{4+\delta}$ (*c, d*).

По температурным зависимостям относительного изменения объема элементарной ячейки были рассчитаны равновесные средние значения ТКЛР материалов, которые составили $14.0 \cdot 10^{-6}$, $15.0 \cdot 10^{-6}$, $13.8 \cdot 10^{-6}$ и $13.4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для PNO, PCNO1, PCNO3 и PCNO5 соответственно.

3.3. Термомеханические свойства. Исследование термических свойств $\text{Pr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ в динамических режимах не менее важно, чем в равновесных или приближенных к ним. Так, например, разработка и аттестация ТОГЭ сопровождаются применением ряда термоциклов (припекание функциональных материалов, запуск, изменение рабочих температур и остановка), которые проводят при определенных скоростях нагрева и охлаждения. Очевидно, что в этом случае свойства рассматриваемых систем будут отличаться от полученных в условиях изотермической выдержки. Для установления особенностей термических свойств керамических материалов состава $\text{Pr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ были выполнены дилатометрические измерения (рис. 2) со скоростями нагрева/охлаждения $3^\circ\text{C}/\text{min}$.

Видно, что температурные зависимости относительного изменения линейных размеров для большинства

образцов в диапазоне $50\text{--}1000^\circ\text{C}$ близки к линейным (рис. 2, *a, b, e*). Исключение составляют образцы с $x = 0$ и 0.1, зависимости которых имеют явные изломы в области промежуточных температур (рис. 2, *c, d*). Такое поведение может быть связано, как отмечено ранее, с реализацией фазового перехода первого рода, сопровождающегося значительным изменением структуры оксидов и соответственно размерных характеристик (параметров и объема элементарной ячейки и линейных размеров керамики). Наличие выраженного гистерезиса между кривыми, полученными при нагреве и охлаждении, также подтверждает существование фазового перехода первого рода в материалах с малым содержанием кальция.

На основании полученных данных были рассчитаны средние значения ТКЛР материалов на линейных участках, а также во всем диапазоне температур (рис. 3, табл. 2).

Температурная граница, разделяющая зависимость на линейные участки, определялась методом разностей [31]. Например, для базового оксида $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0$) дилатометрические данные линейны в диапазонах $50\text{--}750$ и $750\text{--}1000^\circ\text{C}$ в режиме нагрева и $50\text{--}600$ и $600\text{--}1000^\circ\text{C}$ в режиме охлаждения. Границы диапазонов сдвигаются, а затем исчезают с ростом концентрации кальция в

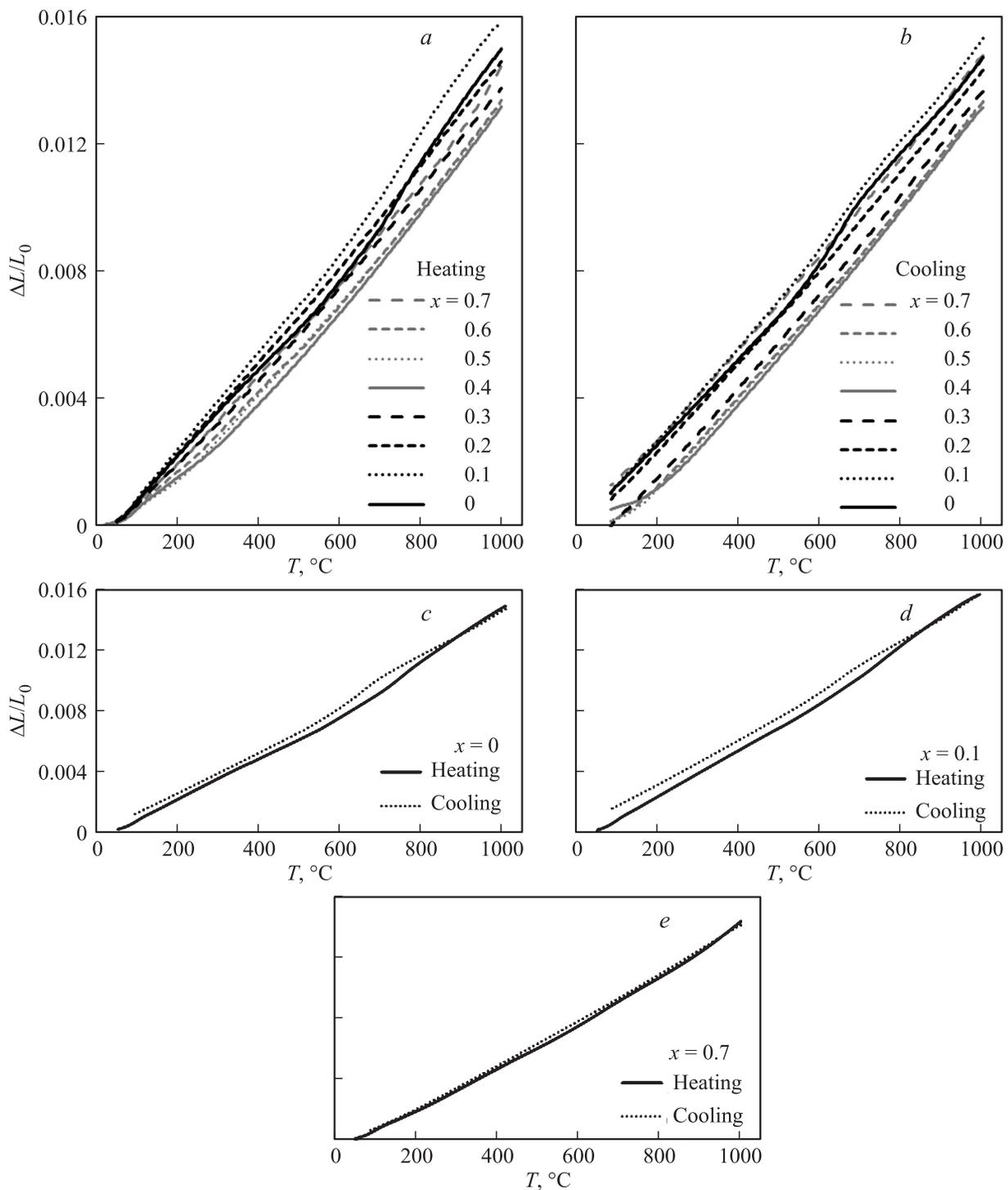


Рис. 2. Дилатометрические данные для керамических материалов состава $\text{Pr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$, полученные в режимах нагрева (а) и охлаждения (b) на воздухе. Примеры зависимостей для составов с $x = 0$ (c), 0.1 (d) и 0.7 (e).

никелате, что видно из температурных зависимостей ТКЛР (рис. 4). Стоит отметить, что в динамическом режиме температуры излома кривых реализуются при больших температурах, чем в случае изотермической выдержки. Это связано, по-видимому, с замедленным откликом свойств керамических образцов на изменение внешних параметров среды.

Анализируя средние значения ТКЛР для никелата $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (табл. 2), следует отметить существенный разброс в данных. Например, ТКЛР может изменяться практически в 2 раза в зависимости от температурных диапазонов, в пределах которых он определен [29]. Помимо этого существуют данные, указывающие на достаточно низкие средние значения ТКЛР для $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ [28].

Имеющиеся разногласия можно объяснить различной кислородной нестехиометрией исследованных оксидов, которая зависит как от предыстории приготовления материалов (метод синтеза, режимы спекания), так и от

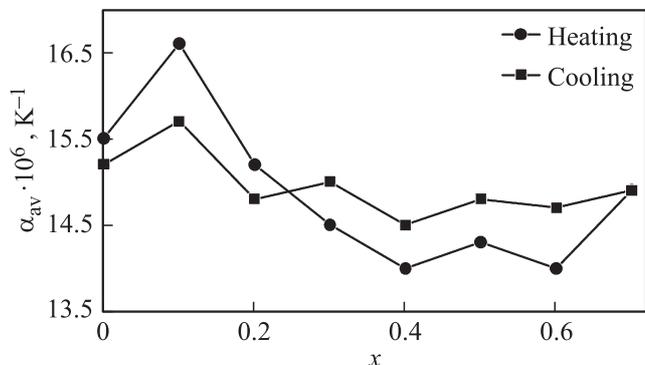


Рис. 3. Концентрационные зависимости средних значений ТКЛР для $\text{Pr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$, определенных во всем изученном диапазоне температур.

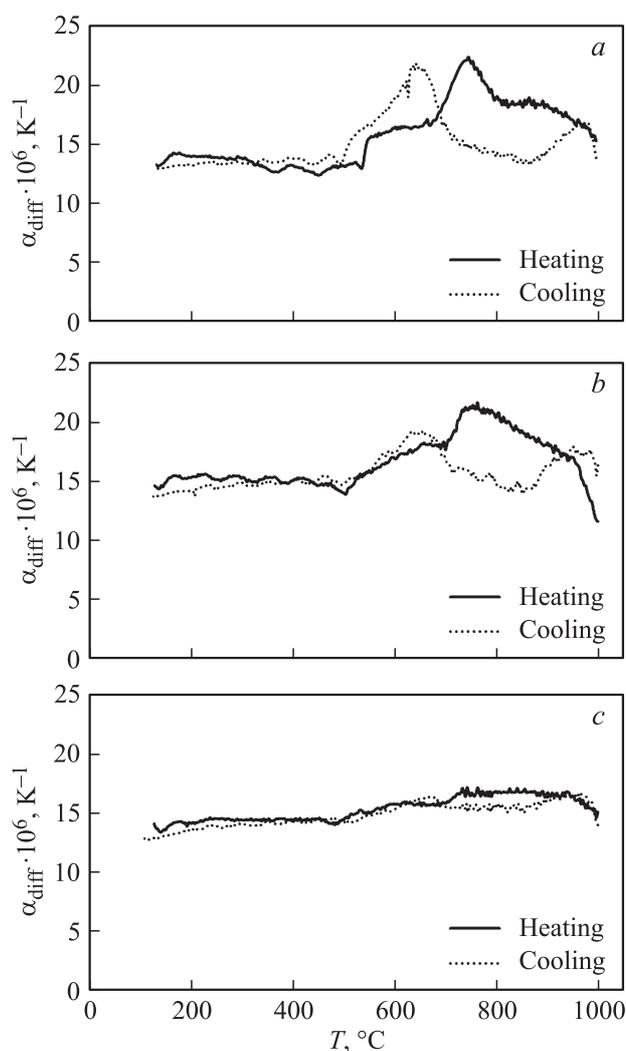


Рис. 4. Температурные зависимости дифференциальных ТКЛР для образцов состава $\text{Pr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$. $x = 0$ (a), 0.1 (b) и 0.2 (c).

Таблица 2. Сравнительный анализ средних значений ТКЛР для материала состава $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0$)

Условия измерения	Температурный интервал, °C	$\alpha_{av} \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$	Лит. ссылка
Воздух, нагрев, $\partial T/\partial \tau = 3^\circ\text{C}/\text{min}$	50–750	14.1	Наст. раб.
	750–1000	18.2	
	50–1000	15.5	
Воздух, охлаждение, $\partial T/\partial \tau = 3^\circ\text{C}/\text{min}$	50–600	13.7	» »
	600–1000	15.3	
	50–1000	15.2	
Воздух, нагрев	50–800	13.2	[8]
Воздух, нагрев	30–1000	13.5	[28]
Воздух, нагрев, $\partial T/\partial \tau = 3^\circ\text{C}/\text{min}$	23–700	13.1	[29]
	700–950	20.1	
Воздух, нагрев, $\partial T/\partial \tau = 4.2^\circ\text{C}/\text{min}$	25–900	13.9	[30]
	25–900	14.3	

методологических параметров исследования (атмосфера, скорость нагрева/охлаждения). Следует также отметить, что в нашем исследовании (как в работах [4,5]) средние значения ТКЛР больше в высокотемпературной области, чем в низкотемпературной. Данное поведение, как известно [32], обусловлено химическим расширением, поскольку увеличение симметрии структуры $\text{Pr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ должно, наоборот, приводить к снижению ТКЛР. Таким образом, Ca-обогащенные образцы обладают термической стабильностью, а именно отсутствием фазовых переходов и линейностью температурной зависимости относительного изменения размеров керамики.

Возвращаясь к рис. 3, можно видеть, что с увеличением x в $\text{Pr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ наблюдается тенденция снижения средних значений ТКЛР независимо от используемых режимов. Данное поведение может быть также связано с размерными эффектами, вызванными частичным замещением празеодима кальцием. Однако относительное изменение в ТКЛР не превышает 15% в зависимости от состава и 5% в зависимости от режима снятия дилатометрических кривых. Как и в случае данных по кислородной нестехиометрии, образец PCNO1 обладает наибольшими значениями ТКЛР. Отсюда можно сделать вывод о прямой взаимосвязи между δ и ТКЛР.

3.4. Стабильность. Для оценки стабильности изучаемых материалов был рассчитан толеранс-фактор Гольдшмидта

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)},$$

где r_A , r_B и r_O — усредненные ионные радиусы ионов A, B и O. Хотя параметр t широко используется для описания материалов со структурой перовскита [33], он может быть использован также для анализа других кристаллических (в том числе слоистых) структур [34,35]. Значение параметра t для перовскитных систем может варьироваться в широких пределах (от 0.75

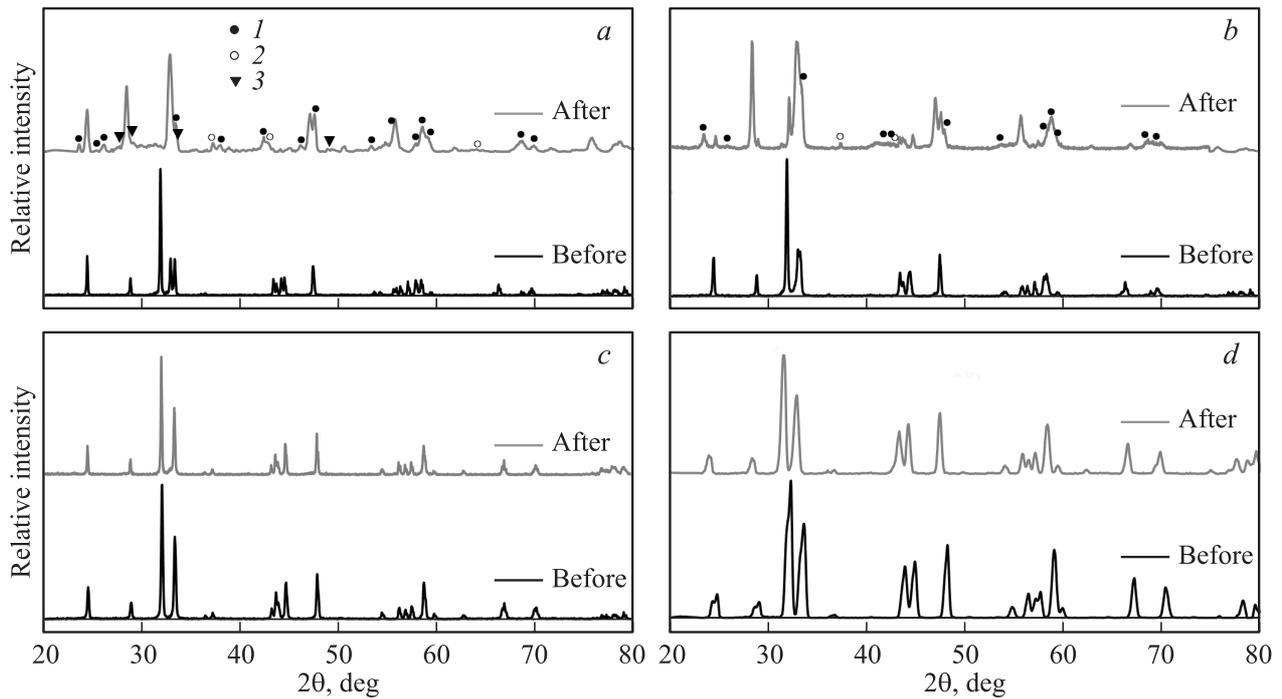


Рис. 5. Рентгенограммы порошков состава $Pr_{2-x}Ca_xNiO_{4+\delta}$ до и после долговременной выдержки при 850°C (250 h). $x = 0$ (a), 0.1 (b), 0.3 (c) и 0.5 (d). 1 — фаза на основе $Pr_4Ni_3O_{10}$, 2 — фаза на основе NiO, 3 — фаза на основе Pr_6O_{11} .

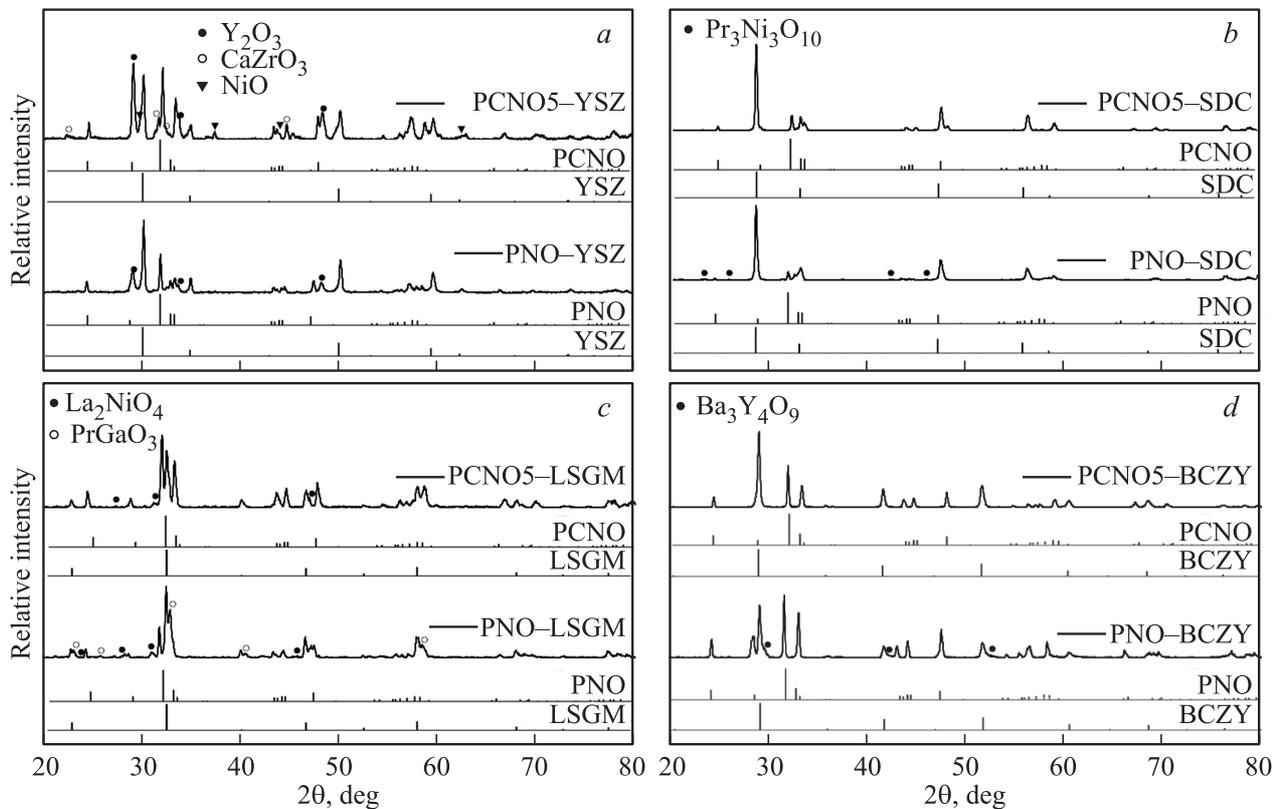


Рис. 6. Рентгенограммы прокаленных порошков, содержащих PNO или PCNO5 в смеси с электролитами состава YSZ (a), SDC (b), LSGM (c) и BCZY (d). Условия прокалики: 900°C в течение 10 h.

до 1.13) [36,37], при этом его стремление к единице способствует формированию более симметричных и плотноупакованных структур, обладающих, как правило, повышенной устойчивостью.

Значения толеранс-фактора, вычисленные с учетом переходной степени окисления Ni, возрастают с 0.901 до 0.923 при увеличении x от 0 до 0.7. Более высокие значения толеранс-фактора связаны с более высокой устойчивостью оксидов, включая различные ее аспекты: фазовую, микроструктурную, химическую и термическую устойчивость.

Ранее уже упоминалось, что с ростом содержания кальция в системе $\text{Pr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ происходит увеличение термической стабильности материалов, заключающейся в монотонном изменении их относительных размеров ввиду отсутствия фазовых переходов. Помимо этого, Ca-обогащенные никелаты обладают некоторыми другими преимуществами по сравнению с базовым оксидом. Так, на рис. 5 представлены данные РФА для порошков, выдержанных при высокой температуре в течение длительного периода времени. Видно, что материалы PNO и PCNO1 обладают низкой термодинамической устойчивостью при этих условиях, поскольку высокотемпературная обработка приводит к формированию примесей на основе $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$, Pr_6O_{11} и NiO и таким образом к нарушению однофазности порошков (рис. 5, а, б). Полученные результаты согласуются с данными работы [13], в которой также отмечено образование упомянутых примесей в порошке состава $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, подвергнутому высокотемпературной обработке. Ca-обогащенные материалы (как с орторомбической, так и с тетрагональной структурой) характеризуются высокой термодинамической устойчивостью и не разлагаются после долговременной выдержки при 850°C (рис. 5, в, д).

В настоящей работе также была изучена химическая устойчивость представителей системы $\text{Pr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ к некоторым кислород- и протонпроводящим электролитам: $(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}\text{O}_{2-\delta}$ (YSZ), $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (SDC), $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM) и $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY) (рис. 6). Видно, что базовый никелат PNO обладает более высокой химической активностью к взаимодействию с электролитами LSGM, SDC и BCZY, чем Ca-содержащий аналог PCNO5. В случае YSZ наблюдается обратная тенденция: степень химического взаимодействия в паре PCNO5/YSZ выше, чем в PNO/YSZ, из-за формирования в первом случае термодинамически стабильной фазы на основе CaZrO_3 . Следует отметить, что системы на основе оксида церия и церато-цирконата бария являются наиболее благоприятными электролитами для PCNO5 из-за отсутствия значимого химического взаимодействия между ними.

4. Заключение

Материалы гомологического ряда Раддлслена–Поппера $\text{Pr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0-0.7$) впервые синтезированы в настоящей работе. Изучены их структурные и физико-химические свойства с использованием комплекса методов исследования (комнатная и высокотем-

пературная рентгенография, термогравиметрия и дилатометрия).

С увеличением содержания кальция в этой системе происходит уменьшение параметров и объема элементарной ячейки вплоть до $x = 0.7$, что указывает на образование широкого ряда твердых растворов замещения. Методом высокотемпературного РФА обнаружено наличие фазового перехода в $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ из низкосимметричной орторомбической структуры (пр. гр. $Fmmm$) в тетрагональную (пр. гр. $P42/ncm$) в диапазоне температур $400-500^\circ\text{C}$. При допировании кальцием температура перехода из орторомбической ($Fmmm$) в тетрагональную структуру ($P42/ncm$) снижается; для состава $\text{Pr}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{NiO}_{4+\delta}$ стабилизация тетрагональной структуры происходит уже при комнатной температуре.

На основании данных дилатометрии подтверждено наличие фазового перехода в никелатах с малым содержанием кальция ввиду нелинейности относительного изменения линейных размеров этих образцов и присутствия гистерезиса; для Ca-обогащенных сложных оксидов вид дилатометрических зависимостей близок к линейному. С ростом x в $\text{Pr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ происходит снижение значений ТКЛР.

Изучение долговременной термической обработки индивидуальных оксидов $\text{Pr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ и их смесей с кислород-ионными и протонпроводящими электролитами показало, что Ca-содержащие образцы характеризуются повышенной устойчивостью к разложению никелатов или их взаимодействию с электролитными системами.

Установлено, что на структурные и физико-химические свойства оказывает влияние не только содержание кальция в системе (x), но и кислородная нестехиометрия сложных оксидов (δ). Ca-замещенные никелаты празеодима с точки зрения термических характеристик и стабильности являются более привлекательными материалами для применения в твердооксидных топливных элементах по сравнению с базовым $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$.

Список литературы

- [1] С.Я. Истомин, Е.В. Антипов. Успехи химии **82**, 686 (2013).
- [2] Y. Chen, W. Zhou, D. Ding, M. Liu, F. Ciucci, M. Tade, Z. Shao. Adv. Energy Mater. **5**, 201 500 537 (2015).
- [3] M.M. Kuklja, E.A. Kotomin, R. Merkle, Yu.A. Mastrikov, J. Maier. Phys. Chem. Chem. Phys. **15**, 5443 (2013).
- [4] E. Boehm, J.-M. Bassat, P. Dordor, F. Mauvy, J.C. Grenier, Ph. Stevens. Solid State Ion. **176**, 2717 (2005).
- [5] L. Minervini, R.W. Grimes, J. Kilner, K.E. Sickafus. J. Mater. Chem. **10**, 2349 (2000).
- [6] J.-M. Bassat, M. Burriel, O. Wahyudi, R. Castaing, M. Ceretti, P. Veber, I. Weill, A. Villesuzanne, J.-C. Grenier, W. Paulus, J.A. Kilner. J. Phys. Chem. C **117**, 26 466 (2013).
- [7] P. Batocchi, F. Mauvy, S. Fourcade, M. Parco. Electrochim. Acta **145**, 1 (2014).
- [8] X.D. Zhou, J.W. Templeton, Z. Nie, H. Chen, J.W. Stevenson, L.R. Pederson. Electrochim. Acta **71**, 44 (2012).
- [9] C. Ferchaud, J.C. Grenier, Y. Zhang-Steenwinkel, M.M.A. van Tuel, F.P.F. van Berkel, J.M. Bassat. J. Power Sources **196**, 1872 (2011).

- [10] A. Grimaud, F. Mauvy, J.M. Bassa, S. Fourcade, L. Rocheron, M. Marrony, J.C. Grenier. *J. Electrochem. Soc.* **159**, B683 (2012).
- [11] B. Philippeau, F. Mauvy, C. Mazataud, S. Fourcade, J.-C. Grenier. *Solid State Ion.* **249–250**, 17 (2013).
- [12] G. Taillades, J. Dailly, M. Taillades-Jacquín, F. Mauvy, A. Essouhmi, M. Marrony, C. Lalanne, S. Fourcade, D.J. Jones, J.-C. Grenier, J. Rozière. *Fuel Cells* **10**, 166 (2010).
- [13] P. Odier, C. Allançon, J.M. Bassat. *J. Solid State Chem.* **153**, 381 (2000).
- [14] V. Vibhu, J.-M. Bassat, A. Flura, C. Nicollet, J.-C. Grenier, A. Rougier. *ECS Transact.* **68**, 825 (2015).
- [15] C. Allançon, P. Odier, J.M. Bassat, J.P. Loup. *J. Solid State Chem.* **131**, 167 (1997).
- [16] J.F. Yang, J.G. Cheng, Q.M. Jiang, Y.F. Wang, R. Wang, J.F. Gao. *Int. J. Hydrogen Energy* **37**, 1746 (2012).
- [17] Y. Shen, H. Zhao, J. Xu, X. Zhang, K. Zheng, K. Świerczek. *Int. J. Hydrogen Energy* **39**, 1023 (2014).
- [18] V. Vashook, E. Girdauskaite, J. Zosel, T.-L. Wen, H. Ullmann, U. Guth. *Solid State Ion.* **177**, 1163 (2006).
- [19] A.P. Khandale, J.D. Punde, S.S. Bhoga. *J. Solid State Electrochem.* **17**, 617 (2013).
- [20] K. Ruck, M. Ruck, G. Krabbes. *Mater. Res. Bull.* **32**, 933 (1997).
- [21] K. Ruck, G. Krabbers, I. Vogel. *Mater. Res. Bull.* **34**, 1689 (1999).
- [22] J.P. Tang, R.I. Dass, A. Manthiram. *Mater. Res. Bull.* **35**, 411 (2000).
- [23] H.-S. Kim, H.-I. Yoo. *Solid State Ion.* **232**, 129 (2013).
- [24] A.A. Kolchugin, E.Yu. Pikalova, N.M. Bogdanovich, D.I. Bronin, S.M. Pikalov, S.V. Plaksin, M.V. Ananyev, V.A. Eremin. *Solid State Ion.* **288**, 48 (2016).
- [25] R.D. Shannon. *Acta Cryst. A* **32**, 751 (1976).
- [26] V. Sadykov, Yu. Okhlupin, N. Yermeev, Z. Vinokurov, A. Shmakov, V. Belyaev, N. Uvarov, J. Mertens. *Solid State Ion.* **262**, 918 (2014).
- [27] J.D. Sullivan, D.J. Buttrey. *J. Solid State Chem.* **94**, 337 (1991).
- [28] V. Vibhu, A. Rougier, C. Nicollet, A. Flura, J.-C. Grenier, J.-M. Bassat. *Solid State Ion.* **278**, 327 (2015).
- [29] A.V. Kovalevsky, V.V. Kharton, A.A. Yaremchenko, Y.V. Pivak, E.V. Tsipis, S.O. Yakovlev, A.A. Markov, E.N. Naumovich, J.R. Frade. *J. Electroceram.* **18**, 205 (2007).
- [30] В.К. Гильдерман, Б.Д. Антонов. *Электрохимическая энергетика* **12**, 59 (2012).
- [31] A.V. Kuzmin, V.P. Gorelov, B.T. Melekh, M. Glerup, F.W. Poulsen. *Solid State Ion.* **162–163**, 13 (2003).
- [32] S.R. Bishop, D. Marrocchelli, C. Chatzichristodoulou, N.H. Perry, M.B. Mogensen, H.L. Tuller, E.D. Wachsman. *Ann. Rev. Mater. Res.* **44**, 205 (2014).
- [33] V.M. Goldschmidt. *Naturwissenschaften* **140**, 477 (1926).
- [34] В.Г. Власенко, С.В. Зубков, В.А. Шуваева. *ФТТ* **55**, 88 (2013).
- [35] C.-Y. Shi, Z.-B. Hu, Y.-M. Hao. *J. Alloys Compd.* **509**, 1333 (2011).
- [36] R.I. Hines. *Atomistic simulation and ab initio studies of polar solids*. PhD thesis. Bristol (1997).
- [37] N.L. Allan, M.J. Dayer, D.T. Kulp, W.C. Mackrodt. *J. Mater. Chem.* **1**, 1035 (1991).