

УДК 541.13

## СТРУКТУРА, ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СЛОИСТЫХ НИКЕЛАТОВ ЛАНТАНОИДОВ, ДОПИРОВАННЫХ КАЛЬЦИЕМ\*

**Е.Ю. Пикалова<sup>1,2,\*</sup>, А.А. Кольчугин<sup>1,2</sup>, В.А. Садыков<sup>3,4</sup>,  
Е.М. Садовская<sup>3,4</sup>, Е.А. Филонова<sup>2</sup>, Н.Ф. Еремеев<sup>3</sup>, Н.М. Богданович<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН  
д. 20, ул. Академическая, Екатеринбург, 620137, Россия

тел.: +7(343)362-31-94, факс: +7(343)374-59-92; e-mail: e.pikalova@list.ru

<sup>2</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина  
д. 19, ул. Мира, Екатеринбург, 620002, Россия

тел./факс: +7(343)375-95-51; e-mail: e.pikalova@list.ru

<sup>3</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

д. 5, пр. Акад. Лаврентьева, Новосибирск, 630090, Россия

тел.: +7(383)330-87-63, факс: +7(383)330-80-56; e-mail: sadykov@catalysis.ru

<sup>4</sup>Новосибирский государственный университет

д. 2, ул. Пирогова, Новосибирск, 630090, Россия

+7(383)330-32-44; e-mail: sadykov@catalysis.ru

doi: 10.15518/isjaee.2018.01-03.070-093

Заключение совета рецензентов: 09.11.17    Заключение совета экспертов: 20.11.17    Принято к публикации: 30.11.17

Прогресс в области водородной энергетики и перспективные направления ее современного развития тесно связаны с разработкой топливных элементов, в том числе, твердооксидных топливных элементов и твердофазных мембран для получения водорода, кислорода и синтез-газа. Необходимым условием производства конкурентоспособных устройств в данной области является использование электродных материалов, сочетающих высокую электрохимическую активность, стабильность характеристик во времени и низкую стоимость. Оксиды  $\text{Ln}_2\text{NiO}_4$  со слоистой структурой Раддлсдена – Поппера с высокой смешанной ионно-электронной проводимостью и умеренными коэффициентами теплового расширения являются перспективными материалами для кислородпроводящих мембран и катодов среднетемпературных твердооксидных топливных элементов.

В настоящей работе проведены исследования структуры, электропроводности, подвижности кислорода и электрохимических свойств  $\text{Ln}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}; x = 0; 0,3$ ) с целью выявления факторов, оказывающих наиболее значительное влияние на электрохимическую активность и стабильность электродов. Установлено, что допирование кальцием приводит к стабилизации структуры и увеличению электропроводности материалов. Однако электрохимическая активность электродов с введением кальция снижается в разной степени, зависящей от природы лантаноида. Прямой связи такого снижения ни с электрическими свойствами, ни с содержанием междоузельного кислорода не было обнаружено. Выявлена корреляция поляризационного сопротивления электродов с реакционной способностью (константой обмена) и подвижностью (коэффициентом самодиффузии) кислорода в электродном материале. С помощью метода  $\text{C}^{18}\text{O}_2$  SSITKA показано, что общая подвижность кислорода в допированных материалах падает при уменьшении содержания высокоподвижного междоузельного кислорода и нарушении кооперативного механизма переноса кислорода. В случае  $\text{La}_{1,7}\text{Ca}_{0,3}\text{NiO}_{4+\delta}$  это приводит к появлению канала медленной диффузии и существенному уменьшению суммарного коэффициента диффузии, что может быть причиной значительного увеличения поляризационного сопротивления электродов. В материалах с празеодимом и неодимом такое явление не наблюдалось. Разработанные в данном исследовании электроды на основе  $\text{Pr}_{1,7}\text{Ca}_{0,3}\text{NiO}_{4+\delta}$  и  $\text{Nd}_{1,7}\text{Ca}_{0,3}\text{NiO}_{4+\delta}$  имеют приемлемый уровень электрохимической активности наряду с высокой электропроводностью и повышенной стабильностью по сравнению с недопированными составами и могут быть рекомендованы в качестве катодов среднетемпературных топливных элементов.

\* Пикалова Е.Ю., Кольчугин А.А., Садыков В.А., Садовская Е.М., Филонова Е.А., Еремеев Н.Ф., Богданович Н.М. Структура, транспортные свойства и электрохимическое поведение слоистых никелатов лантаноидов, допированных кальцием // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEE). 2018;(01-03):70-93.



Ключевые слова: водородная энергетика; твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ); керамические мембраны; катод;  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ; фазы Раддлесдена – Поппера; импедансная спектроскопия; изотопный обмен.

## STRUCTURE, TRANSPORT PROPERTIES AND ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF THE LAYERED LANTHANIDE NICKELATES DOPED WITH CALCIUM

*E.Yu. Pikalova*<sup>1,2\*</sup>, *A.A. Kolchugin*<sup>1,2</sup>, *V.A. Sadykov*<sup>3,4</sup>,  
*E.M. Sadovskaya*<sup>3,4</sup>, *E.A. Filonova*<sup>2</sup>, *N.F. Yermeev*<sup>3</sup>, *N.M. Bogdanovich*<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of High Temperature Electrochemistry UB RAS

20 Academicheskaya St., Ekaterinburg, 620137, Russia

tel.: +7(343)362 31 94, fax: +7(343)374 59 92; e-mail: e.pikalova@list.ru

<sup>2</sup>Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin

19 Mira St., Yekaterinburg, 620002, Russia

tel./fax: +7(343)375 95 51, e-mail: e.pikalova@list.ru

<sup>3</sup>Borisev Institute of Catalysis SB RAS

д. 5, Acad. Lavrentiev Ave., Novosibirsk, 630090, Russia

tel.: +7(383)330 87 63, fax: +7(383)330 80 56, e-mail: sadykov@catalysis.ru

<sup>4</sup>Novosibirsk State University

2 Pirogov St., Novosibirsk, 630090, Russia

tel.: +7(383)330 32 44, e-mail: sadykov@catalysis.ru

doi: 10.15518/isjaee.2018.01-03.070-093

Referred 9 November 2017 Received in revised form 20 November 2017 Accepted 30 November 2017

Progress in hydrogen energy and promising directions for its modern development are closely related to the development of fuel cells, including solid oxide fuel cells, and solid state membranes for hydrogen, oxygen and synthesis gas production. A necessary condition for fabrication the economically competitive devices in this area is the use of cheap electrode materials combining high electrochemical activity and long-term stability.  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  oxides with the Ruddlesden–Popper layered structure with a high mixed ion–electron conductivity and moderate values of the coefficients of thermal expansion are promising materials for the development of oxygen-conducting membranes and cathodes of intermediate-temperature solid oxide fuel cells.

The paper studies the structure, electrical conductivity, oxygen mobility and electrochemical properties of  $\text{Ln}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}; x = 0; 0.3$ ) in order to determine the factors that have the most significant effect on the electrochemical activity of electrodes and their stability. We have found that doping with calcium leads to stabilization of the structure and an increase in the electrical conductivity of materials. However, addition of calcium decreases the electrochemical activity of the electrodes in varying degrees depending on the nature of the lanthanide. There is no direct interrelation of such a decrease of activity with either the electrical properties or the interstitial oxygen content. We have revealed correlation of the polarization resistance of electrodes between characteristics of oxygen transfer in the electrode material (self-diffusion coefficient, surface exchange constant). Using the  $\text{C}^{18}\text{O}_2$  SSITKA method, the total oxygen mobility in the doped materials is shown to fall due to a decrease in the content of highly mobile interstitial oxygen and hampering of the cooperative oxygen transport mechanism. In the case of  $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$ , this leads to the appearance of a slow diffusion channel and a substantial decrease in the total diffusion coefficient value which leads to a sharp increase in the polarization resistance of the electrodes. This phenomenon is not observed in materials with praseodymium and neodymium. The electrodes based on  $\text{Pr}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$  and  $\text{Nd}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$ , developed in this work, have an acceptable level of the electrochemical activity along with a high electrical conductivity and increased stability in comparison with undoped compositions and can be recommended for use as cathodes for intermediate temperature fuel cells.

Keywords: hydrogen energy; solid oxide fuel cells; ceramic membranes; cathode;  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ; Ruddlesden–Popper phases; impedance spectroscopy; isotopic exchange.





Елена Юрьевна  
Пикалова  
Elena Pikalova

**Сведения об авторе:** канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник лаборатории ТОТЭ, ИВТЭ УрО РАН, вед. науч. сотрудник, доцент кафедры экономики природопользования УрФУ; постоянный член Американского керамического общества и Европейского электрохимического общества.

**Образование:** УрГУ, физический факультет (1987 г.); УрФУ, департамент иностранных языков (2015 г.).

**Область научных интересов:** разработка и производство топливных элементов (ТОТЭ); тонкопленочные технологии, электрофоретическое осаждение пленок твердого электролита, плазменные технологии в получении материалов и формировании элементов ТОТЭ; новые кислородно-ионные и протонные электролиты среднетемпературных ТОТЭ, новые катодные материалы со структурой Раддлседена – Поппера; твердофазные мембраны для получения водорода методом электрохимической конверсии; электродные процессы, методы повышения электрохимической активности воздушных электродов; электролиз газов; обратимые топливные элементы.

**Публикации:** более 50, в том числе 1 монография, 3 патента.

h-index: 8

Researcher ID: L-6877-2017

ORCID: 0000-0001-8176-9417

Scopus: 16242376500

**Information about the author:** Ph.D. in Chemistry, Senior Researcher, Laboratory of SOFCs, IHTe UB RAS, Leading Researcher, Associated Professor of the Department of Environmental Economics, Ural Federal University; Permanent member of American Ceramic Society, European Electrochemical Society.

**Education:** USU, Physics Department, 1987; UrFU, Foreign Languages Department, 2015.

**Research interests:** development and manufacture of solid oxide fuel cells (SOFC); thin film technology, electrophoretic deposition of solid electrolyte films, plasma technologies in obtaining materials and forming elements of SOFC; new oxygen-ion and proton conducting electrolytes for IT-SOFC, new cathode materials with Ruddlesden-Popper structure, solid-phase membranes for hydrogen production by electrochemical conversion method; electrode processes, methods for increasing the electrochemical activity of air electrodes; electrolysis of gases; reversible fuel cells.

**Publications:** more than 50 including 1 monograph, and 3 patents.



Александр Анатольевич  
Кольчугин  
Alexandr Kolchugin

**Сведения об авторе:** инженер лаборатории ТОТЭ ИВТЭ УрО РАН, мл. науч. сотрудник УрФУ.

**Образование:** КамГУ им. Витуса Беринга (2009 г.).

**Область научных интересов:** новые катодные материалы со структурой Раддлседена – Поппера, импедансная спектроскопия, электродные процессы, методы повышения электрохимической активности электродов.

**Публикации:** 11 (Scopus), 15 (РИНЦ).

h-index: 4 (Scopus), 2 (РИНЦ).

Researcher ID: E-8650-2017

ORCID: 0000-0002-9160-9764

РИНЦ: 919161

Scopus: 56105439200

**Information about the author:** Engineer at Laboratory of SOFCs, IHTe UB RAS, Junior Researcher of Ural Federal University

**Education:** Vitus Bering Kamchatka State University, 2009.

**Research interests:** new cathode materials with the Ruddlesden – Popper structure, impedance spectroscopy, electrode processes, methods for increasing the electrochemical activity of electrodes.

**Publications:** 11 (Scopus), 15 (RSCI).



Владислав  
Александрович Садыков  
Vladislav Sadykov

**Сведения об авторе:** д-р хим. наук, главный научный сотрудник, зав. лабораторией Института катализа СО РАН (Новосибирск); зав. лаб., профессор Новосибирского государственного университета; член Американского химического общества и Общества по изучению свойств материалов.

**Образование:** Новосибирский государственный университет (1973 г.).

**Область научных интересов:** химия и ионика твердого тела; наука о поверхности; твердые электролиты; наноматериалы; гетерогенный катализ.

**Публикации:** более 380, в том числе 3 монографии, 30 патентов.

h-index: 25

ORCID: 0000-0003-2404-0325;

Researcher ID: F-9131-2012

**Information about the author:** D.Sc. in Chemistry, Chief Research Scientist, Head of the Laboratory at the Borekov Institute of Catalysis SB RAS; Professor and Head of Laboratory of Novosibirsk State University; a Member of American Chemical Society and Materials Research Society.

**Education:** Novosibirsk State University, 1973.

**Research interests:** solid state chemistry; solid state ionics; surface science; solid electrolytes; nanomaterials; heterogeneous catalysis.

**Publications:** more than 380 including 3 monographs, 30 patents.





Екатерина Михайловна  
Садовская  
Ekaterina Sadovskaya

**Сведения об авторе:** канд. тех. наук, проф., ст. науч. сотрудник, Институт катализа СО РАН, Новосибирский государственный университет.

**Образование:** Новосибирский государственный университет (1977 г.).

**Область научных интересов:** каталитическая конверсия (риформинг) жидких и газообразных углеводородов; неполное окисление углеводородов; энергия биомассы и экология; каталитическая конверсия (риформинг) жидких и газообразных углеводородов; неполное окисление углеводородов; наносистемы; информационные технологии; катализ в процессах получения синтез-газа и водорода; каталитическая конверсия топлив и мембранные технологии в процессах производства водородсодержащих топливных композиций и особо чистого водорода.

**Публикации:** 70.

h-index: 14.

Researcher ID: A-8318-2014

РИНЦ: 47816

ResearchGate: Ekaterina\_Sadovskaya

Scopus: 6601984831

**Information about the author:** D.Sc. in Engineering, Senior Researcher, Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk State University.

**Education:** Novosibirsk State University, 1977.

**Research interests:** method of catalytic conversion (reforming) of gaseous and liquid hydrocarbons; hydrogen production by partial oxidation of hydrocarbons; production of fuel cells; nanosystems; nanotechnology in the metal oxide synthesis and solid oxide fuel cells production; energy of biomass and ecology; information technologies (IT); catalysis of fuel cells; catalysis in processes of production of synthesis gas and hydrogen; catalytic conversion of fuel and technologies in the process of membrane production of hydrogen fuel compositions and ultra-pure hydrogen.

**Publications:** 70.



Елена Александровна  
Филонова  
Elena Filonova

**Сведения об авторе:** канд. хим. наук, доцент кафедры физической и неорганической химии Института естественных наук и математики, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина».

**Образование:** УрГУ (1995 г.).

**Область научных интересов:** топливные элементы; разработка и производство топливных элементов; новые кислородно-ионные и протонные электролиты среднетемпературных ТОТЭ, новые катодные материалы со структурой Раддлседна – Поппера, новые анодные материалы со структурой двойного перовскита; компьютерное моделирование кристаллической и дефектной структуры оксидов; нанотехнологии в процессах синтеза оксидов металлов, в производстве твердооксидных топливных элементов; катализ в топливных элементах.

**Публикации:** 40.

h-index: 6

Scopus: 6602857032

**Information about the author:** Ph.D. in Chemistry, Associated Prof. at Chair of the Physical and Inorganic Chemistry, Institute of Natural Sciences and Mathematics, Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education “Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin”.

**Education:** UrSU, 1995

**Research interests:** fuel cells; research and production of fuel cells; new oxygen-ion and proton conducting electrolytes for IT-SOFC, new cathode materials with Ruddlesden – Popper structure, new anode materials with double perovskite structure, computer simulation of the oxide’s crystal and defect structure; nanosystems: synthesis, properties, and application; nanotechnology in the metal oxide synthesis and solid oxide fuel cells production; catalysis of fuel cells.

**Publications:** 40.



Никита Федорович  
Еремеев  
Nikita Ereemeev

**Сведения об авторе:** канд. хим. наук, научный сотрудник Института катализа СО РАН.

**Образование:** Новосибирский государственный университет (2011 г.).

**Область научных интересов:** новые способы получения водорода; топливные элементы; разработка и производство топливных элементов; мембраны для топливных элементов; наносистемы; нанотехнологии в процессах синтеза оксидов металлов, в производстве твердооксидных топливных элементов; каталитическая конверсия топлив и мембранные технологии в процессах производства водородсодержащих топливных композиций и особо чистого водорода.

**Публикации:** 20.

h-index: 6.

Researcher ID: D-7148-2012

РИНЦ: 642122

Scopus: 55645818400

**Information about the author:** Ph.D. in Chemistry, Researcher, Boreskov Institute of Catalysis SB RAS.

**Education:** Novosibirsk State University, 2011.

**Research interests:** novel hydrogen production methods; fuel cells; research and production of fuel cells; membranes for fuel cells; nanosystems; nanotechnology in the metal oxide synthesis and solid oxide fuel cells production; catalytic conversion of fuel and technologies in the process of membrane production of hydrogen fuel compositions and ultra-pure hydrogen.

**Publications:** 20.





Нина Михайловна  
Богданович  
Nina Bogdanovich

**Сведения об авторе:** науч. сотрудник Лаборатории ТОТЭ ИВТЭ УрО РАН.

**Образование:** УПИ, факультет технологии силикатов (1973 г.).

**Область научных интересов:** материаловедение, топливные элементы; разработка и производство топливных элементов.

**Публикации:** 44.

h-index: 8

РИНЦ: 152914

Scopus: 7006746016

**Information about the author:** Researcher at Laboratory of SOFCs, INTE UB RAS.

**Education:** Ural Polytechnic Institute, Faculty of Silicate Technology, 1973.

**Research interests:** materials science, fuel cells; development and manufacture of solid oxide fuel cells.

**Publications:** 44.

## Введение

Истощение доступных ресурсов нефти, повышение уровня атмосферного загрязнения ввиду применения неэкологичных и низкоэффективных методов получения электроэнергии, неуклонный рост требований потребителей к качеству и разнообразию способов энергоснабжения, активное освоение удаленных территорий и запросы оборонной промышленности требуют развития технологий альтернативной, малой и распределенной энергетики, будущее которой становится предметом острых дискуссий [1, 2]. Создание энергоустановок на основе твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) и электролизеров (как индивидуальных, так и в системе когенерации и накопления энергии) признается одним из перспективных направлений [3], так как комплексное использование химической и тепловой энергии в компактных и безопасных для человека и окружающей среды энергоустановках с керамическими электролитами позволяет повысить КПД до  $85 \div 90$  % для широкого ряда газообразных видов топлива [4]. Необходимым условием для устойчивого внедрения твердооксидных энергоустановок является долговременное функционирование и снижение себестоимости произведенного киловатта электроэнергии. Это требует решения ряда задач, связанных с дизайном материалов твердооксидных электрохимических устройств – электролитов и электродов, обладающих высокими рабочими характеристиками при приемлемой стоимости, а также с переходом функционирования устройств в среднетемпературный интервал ( $600 \div 750$  °C), что позволило бы обеспечить значительное снижение деградации функциональных слоев и долговременную стабильность характеристик устройств в целом. Согласно многочисленным исследованиям, при понижении рабочих температур ТОТЭ основной вклад в поляризационные потери вносит активационная катодная поляризация, связанная с восстановлением кислорода на катоде, от которой также во многом зависит и деградация рабочих характеристик катодных материалов [4–7]. В обзорах по известным катодным материалам было показано, что слоистые перовскитоподобные фазы, относящиеся к гомологическому ряду Раддлесдена – Поппера  $\text{Ln}_2\text{Ni}(\text{Cu})\text{O}_{4+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ), весьма

перспективны для применения в среднетемпературном интервале [5, 8]. За счет присутствия в структуре этих фаз как перовскитных слоев, так и блока  $\text{LnO}^+$  со структурой каменной соли степень окисления переходного металла в данных соединениях меньше +3, что приводит к повышению устойчивости данных фаз по сравнению с перовскитами  $\text{LnNiO}_3$ . Кроме того, данные материалы обладают высокими значениями коэффициента самодиффузии кислорода и константы поверхностного обмена, сравнимыми с таковыми у лучших представителей материалов со смешанной кислородно-ионной и электронной проводимостью (МИЕС), что обусловлено присутствием в их структуре подвижного сверхстехиометрического кислорода [9, 10]. Эти кинетические параметры, наряду с технологическими условиями нанесения и припекания электродных слоев, во многом определяют электрохимическую активность электродов на основе слоистых материалов [5, 11]. Следует также отметить хорошую термомеханическую совместимость  $\text{Ln}_2\text{Ni}(\text{Cu})\text{O}_4$  с широким рядом электролитов благодаря невысоким значениям температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) ( $11,9 \div 15,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) [12–15].

Замещение лантаноида щелочно-земельными элементами (Ca, Sr, Ba) значительно увеличивает уровень электронной проводимости слоистых материалов, что необходимо для эффективной работы электрода и весьма важно при применении данных материалов в качестве МИЕС мембран для получения кислорода и синтез-газа, поскольку влияет на уровень амбиполярной проводимости – важнейшей характеристики мембраны. Вместе с тем влияние допирования на электрохимические свойства этих систем неоднозначно. Например, поляризационное сопротивление  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}$ ) растёт при замещении кальцием [13], в то время как замещение стронцием и барием приводит, наоборот, к его снижению [16]. Известно, что замещение стронцием приводит к улучшению электродных характеристик  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$ ) при большом содержании допанта (35 мольн. % и выше) [17–19]. Работ по замещению другими щелочно-земельными элементами слоистых никелатов празеодима и неодима практически не имеется. Недавние исследования авторов настоящей статьи показали, что приемлемые



значения электрохимической активности электродов на основе  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , замещенного кальцием, сравнимые с таковыми для систем со стронцием, наблюдаются при более низкой концентрации допанта, не превышающей 15 мольн. % [20]. При этом допирование щелочно-земельным элементом даже в минимальном количестве практически во всех случаях, а особенно в случае  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , позволяет решить проблему термической нестабильности материала в рабочих условиях ТОТЭ [15, 17, 18, 20].

Известно, что наиболее важными свойствами электродного материала, влияющими на электрохимическое поведение электродов на его основе, являются электропроводность и кинетические характеристики – коэффициент диффузии кислорода и константа его обмена на поверхности. Рабочие характеристики кислородпроводящих мембран зависят от кислородной проницаемости и, следовательно, от подвижности кислорода используемых в них материалов [5]. Именно поэтому исследование этих характеристик имеет большое значение для оценки перспективы практического применения материалов в данных устройствах. В настоящей работе представлена сравнительная характеристика электрохимического поведения электродов  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ), замещенных кальцием в количестве 15 мольн. %, в сравнении с недопированными системами, а также анали-

зируются электропроводность и кинетические параметры данных материалов в связи с особенностями их структуры и содержанием междуузельного кислорода. Для надежной оценки подвижности кислорода в дисперсных материалах/пористых слоях применялся метод изотопных релаксаций SSITKA (Steady-State Isotopic Transient Kinetic Analysis) в варианте термопрограммированного изотопного обмена (ТПИО) кислорода оксида с  $\text{C}^{18}\text{O}_2$  в газовой фазе [21]. В отличие от известных методов анализа релаксаций электропроводности, массы и пространственных профилей изотопа кислорода в плотных керамиках и пленках [22–24], анализ релаксации изотопного состава газофазного реагента при изотопном обмене с кислородом дисперсного оксида позволяет определить не только среднеинтегральную величину коэффициентов диффузии кислорода, но и выявить различные по подвижности формы кислорода в объеме твердого оксида [24, 25]. Это дает возможность выявить атомно-молекулярные механизмы влияния допирующих катионов на транспортные свойства сложных оксидов. Полученные в работе данные могут быть полезны для специалистов в области кинетики электродных процессов и изотопного обмена, материаловедения, технологии твердооксидных топливных элементов и твердооксидных мембран для получения кислорода и синтез-газа.



Список обозначений	
<i>Буквы греческого алфавита</i>	
$\alpha$	Доля атомов $^{18}\text{O}$
$\delta$	Кислородная нестехиометрия
$\eta$	Безразмерная величина удалённости от поверхности
$\xi$	Безразмерная длина слоя катализатора
$\sigma$	Электропроводность компактов, $\text{См см}^{-1}$
$\tau$	Время контакта в реакторе, с
<i>Буквы латинского алфавита</i>	
$B$	Безразмерный температурный фактор
$C$	Емкость электродного процесса, $\text{Ф см}^{-2}$
$D$	Коэффициент самодиффузии кислорода, $\text{см}^2 \text{с}^{-1}$
$f$	Частота электродного процесса в максимуме, Гц
$f_{16-18}$	Доля молекул $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$
$k_{\text{O}}$	Константа обмена кислорода на поверхности, $\text{см с}^{-1}$
$M$	Молярная масса, $\text{г моль}^{-1}$
$m$	Масса, г
$N$	Число атомов кислорода
$R^0, R^1, R^2$	Скорости различных типов обмена по классификации Музыкантова, $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$
$R^{\Sigma}$	Общая скорость гетерообмена, $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$
$R$	Сопротивление, $\Omega$
$r$	Радиус иона, $\text{Å}$
$R_{1,2,3}$	Парциальные сопротивления электродных процессов, $\Omega \text{см}^2$
$S$	Площадь электрода, $\text{см}^2$
$T$	Температура, $^{\circ}\text{C}$
$t$	Время, с
$V$	Объем образца, $\text{см}^3$
<i>Индексы верхние</i>	
$i$	Тип механизма обмена по классификации Музыкантова ( $i = 0, 1, 2$ )
<i>Индексы нижние</i>	
$\eta$	Поляризационное
$bulk$	Объем оксида

Продолжение списка обозначений

<i>dc</i>	Постоянный ток
<i>fast</i>	Канал быстрой диффузии
<i>g</i>	Газовая фаза, на поверхности и в объеме оксида
<i>hf</i>	Высокочастотное
<i>lim</i>	Диффузионное
<i>O</i>	Кислород
<i>overall</i>	Суммарный
<i>red</i>	Продукты восстановления
<i>ref</i>	Реперное значение
<i>s</i>	Поверхность оксида
<i>slow</i>	Канал медленной диффузии
<b>Аббревиатуры</b>	
ALS	Модель Адлера – Лейна – Стила
LnCNO	Ln <sub>1,7</sub> Ca <sub>0,3</sub> NiO <sub>4±δ</sub> (Ln = La, Pr, Nd, соответственно: LCNO – с лантаном, PCNO – с празеодимом, NCNO – с неодимом)
LnNO	Ln <sub>2</sub> NiO <sub>4±δ</sub> (Ln = La, Pr, Nd)
МИЭС	Смешанный ионно-электронный проводник / Mixed ionic-electronic conductor
SSITKA	Кинетический анализ изотопных релаксаций в стационарном состоянии / Steady-State Isotopic Transient Kinetic Analysis
КПД	Коэффициент полезного действия
РФА	Рентгенофазовый анализ
ТКЛР	Температурный коэффициент линейного расширения
ТОТЭ	Твердооксидные топливные элементы
ТПИО	Термопрограммированный изотопный обмен

### Теоретический анализ

В общем случае модель изотопного обмена между кислородсодержащим реагентом газовой фазы (O<sub>2</sub> или CO<sub>2</sub>) и кислородом оксида, твердого раствора или нанокompозита можно представить в виде уравнений изотопной кинетики [21, 26]:

$$\frac{\partial \alpha_g}{\partial t} + O(\tau) = \frac{N_s}{N_g} R^\Sigma (\alpha_s - \alpha_g), \quad (1)$$

$$\frac{\partial \alpha_s}{\partial t} = R^\Sigma (\alpha_g - \alpha_s) - \frac{N_{bulk}}{N_s} \frac{D_O}{h^2} \frac{\partial \alpha_{bulk}}{\partial \eta} \Big|_{\eta=0}, \quad (2)$$

$$\frac{\partial \alpha_{bulk}}{\partial t} = \frac{D_O}{h^2} \frac{\partial^2 \alpha_{bulk}}{\partial \eta^2}, \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_{16-18}}{\partial t} + O(\tau) &= R^0 (2\alpha_g (1 - \alpha_g) - f_{16-18}) + \\ &+ \frac{N_s}{N_g} (R^2 (2\alpha_s (1 - \alpha_s) - f_{16-18}) + \\ &+ R^1 (\alpha_g (1 - \alpha_s) + \alpha_s (1 - \alpha_g) - f_{16-18})). \end{aligned} \quad (4)$$

При этом начальные и граничные условия будут следующими:  $t = 0 \Rightarrow \alpha_i = \alpha_i^0$ .

Здесь  $\alpha_g$ ,  $\alpha_s$  и  $\alpha_{bulk}$  – атомные доли <sup>18</sup>O в газофазном реагенте, на поверхности и в объеме образца соответственно;  $N_g$ ,  $N_s$  и  $N_{bulk}$  – количество атомов кислорода в газовой фазе, на поверхности и в объеме

оксида;  $f_{16-18}$  – молекулярная доля <sup>16</sup>O<sup>18</sup>O (в случае обмена с O<sub>2</sub>) или C<sup>16</sup>O<sup>18</sup>O<sup>16</sup> (в случае с CO<sub>2</sub>);  $R^0$ ,  $R^1$ ,  $R^2$  – скорости различных типов обмена по классификации Музыкантова [27];  $R^\Sigma = 0,5R^1 + R^2$  – общая скорость гетерообмена;  $D_O$  – коэффициент диффузии;  $h$  – характеристический размер частицы образца;  $\eta$  – безразмерная величина удаленности от поверхности;  $t$  – время;  $O(\tau)$  – оператор, зависящий от режима массопереноса в реакторе:

$$O(\tau) = \begin{cases} 0 & \text{– в статистическом реакторе} \\ \frac{1}{\tau} \frac{\partial \alpha_g}{\partial \xi} \text{ (или } f_{16-18}) & \text{– в проточном реакторе вытеснения} \end{cases} \quad (5)$$

где  $\tau$  – время контакта в реакторе;  $\xi$  – безразмерная длина слоя катализатора.

Константа обмена на поверхности  $k_O$  может быть рассчитана как

$$k_O = R^\Sigma \frac{V_{sample}}{N_{bulk}}, \quad (6)$$

где  $V_{sample}$  – объем образца [28].

В изотермическом случае скорости обмена и коэффициенты диффузии принимаются постоянными. Для описания термопрограммированных экспериментов скорость обмена и коэффициент диффузии выражаются Аррениусовой зависимостью:

$$R^{(i)} = R_{ref}^{(i)} e^{\frac{E_{R(i)}}{RT}}, \quad D = D_{ref} e^{\frac{E_D}{RT}}, \quad T' = \frac{TT_{ref}}{T_{ref} - T}, \quad (7)$$

где  $R_{ref}^{(i)}$  и  $D_{ref}$  – скорость обмена по  $i$ -му типу механизма по классификации Музыкантова ( $i = 0, 1, 2$ ) и коэффициент диффузии при реперной температуре  $T_{ref}$ ;  $E_{aR(i)}$  и  $E_{aD}$  – кажущиеся энергии активации скоростей обмена и диффузии соответственно.

Предложенная модель (1–4) позволяет в рамках единого подхода проводить численный анализ изотопных экспериментов, реализуемых в реакторах различного типа при различных температурных режимах и с помощью различных кислородсодержащих реагентов.

Согласно модели Адлера – Лэйна – Стила [5], для сопоставления данных по подвижности и реакционной способности кислорода с электрохимическими характеристиками необходима экстраполяция значений коэффициента самодиффузии и константы кислорода на рабочие условия электрохимических испытаний (воздушная атмосфера). В этом приближении полагается, что коэффициент самодиффузии кислорода не зависит от состава газовой фазы, а константы обмена имеют псевдопервый порядок по кислородсодержащему реагенту газовой фазы, то есть  $k_0 \propto P(X)$ , где  $X - O_2$  или  $CO_2$ .

Вопрос сопоставления значений константы обмена кислорода при использовании  $^{18}O_2$  и  $C^{18}O_2$  в качестве газообразного кислородсодержащего реагента не является тривиальным по причине различия механизмов этих процессов. Исследования изотопного обмена кислорода ряда простых оксидов с  $^{18}O_2$  и  $C^{18}O_2$  показали, что обмен с последним может протекать примерно на  $2 \div 5$  порядков быстрее по сравнению с  $^{18}O_2$  [29–32]. Такое различие прежде всего связано с тем, что в обмене с  $CO_2$  участвует вся поверхность материала, в то время как в обмене с  $O_2$  – только координационно-ненасыщенные центры поверхности, содержание которых можно оценить как  $\sim 1\%$  монослоя. Обмен кислорода материала с  $CO_2$  протекает через поверхностные карбонатные комплексы с разрывом связи с катионом поверхности, а обмен с  $O_2$  включает лимитирующую стадию десорбции  $O_2$ , при которой тоже происходит такой разрыв связи. Значения кажущихся энергий активации константы обмена в случае с  $O_2$  и  $CO_2$  могут быть как близкими, так и существенно различаться [29–33]. Однако для наиболее близких к исследуемому в данной работе по составу и структуре материалов на основе перовскитоподобного никелата празеодима имеются экспериментальные свидетельства того, что значения  $k_0$  при обмене с  $C^{18}O_2$  на два порядка выше по сравнению с  $^{18}O_2$ , а значения кажущейся энергии активации отличаются незначительно [33]. Как уже было сказано, в приближении, используемом для пересчета значений  $k_0$  на другие парциальные давления кислородсодержащего реагента, применялся

псевдопервый порядок реакции по этому реагенту. Авторы ряда работ указывают на то, что порядок может варьироваться в пределах  $\sim 0,5 \div 1$  как по молекулярному кислороду [29, 34–36], так и по диоксиду углерода [29, 37–39]. Однако при не столь сильных различиях парциального давления для выполнения задачи качественного соотнесения значений предположение о псевдопервом порядке вполне допустимо. Таким образом, сравнение этих процессов позволяет предположить симбатность зависимостей  $k_0$  в случаях обмена с  $^{18}O_2$  и  $C^{18}O_2$ .

## Методика эксперимента

### Синтез и аттестация материалов

Синтез  $Ln_2NiO_{4+\delta}$  ( $LnNO$ ) и  $Ln_{1,7}Ca_{0,3}NiO_{4+\delta}$  ( $LnCNO$ ) ( $Ln = La, Pr, Nd$ ) проводили по разработанной полухимической технологии с использованием нитратов и оксидов металлов чистотой не менее 99,5 %. После перемешивания компонентов в агатовом барабане планетарной мельницы САНД в изопропиловом спирте стальными шарами, в смесь добавляли избыток гидроксида аммония. Полученный желеобразный осадок выпаривали, высушивали в сушильном шкафу и прокаливали при температуре  $600\text{ }^\circ\text{C}$  и двухчасовой изотермической выдержке. После механоактивации в планетарной мельнице, предварительный синтез проводили при температуре  $1\ 100\text{ }^\circ\text{C}$  и двухчасовой изотермической выдержке, после чего получившийся продукт опять подвергался механической активации. Окончательный синтез проводили при температуре  $1\ 150 \div 1\ 250\text{ }^\circ\text{C}$  и пятичасовой изотермической выдержке. После окончательного синтеза и контроля фазового состава (при необходимости последний этап синтеза повторяли дважды до достижения однофазности материала) порошки были размолоты в планетарной мельнице до удельной поверхности  $1,30 \div 1,61\text{ м}^2/\text{г}$ . Удельную поверхность порошков измеряли на приборе СОРБИ 4.1. Фазовый состав синтезированных порошков исследовали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре SHIMADZU XRD-7000 в интервале углов  $15^\circ \leq 2\theta \leq 85^\circ$  с шагом  $0,02^\circ$  и выдержкой в каждой точке 5 с. Уточнение кристаллической структуры синтезированных оксидов проводили методом полнопрофильного анализа Ритвелда при помощи программного обеспечения FullProf Suite.

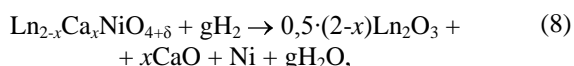
Для определения температурной зависимости кислородной нестехиометрии  $\delta$  изученных в работе сложных оксидов  $LnNO$  и  $LnCNO$  применяли термogravиметрический анализ. Измерения проводили посредством синхронного термоанализатора NETZSCH STA 449 C Jupiter®. Предварительно охлажденный при  $1\ 100\text{ }^\circ\text{C}$  (скорость нагрева/охлаждения  $100\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ ), изотермическая выдержка 5 часов) и взвешенный порошковый образец помещали в тигель, скорость нагрева/охлаждения которого составляла  $3,35\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Изменение массы образца





фиксируют в интервале температур  $30 \div 850$  °С, при этом образец находился в непрерывном потоке воздуха со скоростью 20 мл/мин.

Абсолютное значение кислородной нестехиометрии определяли при помощи прямого восстановления образцов в токе газовой смеси 10% $H_2$ /90% $Ag$  (скорость потока 100 мл/мин) при температуре 850 °С на той же экспериментальной установке. Выдержку при 850 °С осуществляли до установления постоянной массы образца. Заданную атмосферу также поддерживали при охлаждении. Полноту восстановления и фазовый состав восстановленных образцов контролировали при помощи РФА. Реакцию восстановления сложного оксида  $Ln_{2-x}Ca_xNiO_{4+\delta}$  водородом можно представить следующим образом:



где  $g = 1 + 0,5x + \delta$ .

С учётом значений массы  $m_i$  при заданной температуре и массы восстановленного продукта  $m_{red}$  можно рассчитать абсолютное значение кислородной нестехиометрии  $\delta$ :

$$\delta = -1 - 0,5x + (m_i - m_{red})/m_{red}M_{red}/M_O, \quad (9)$$

где  $M_O$  – масса 1 моля атомов кислорода;  $M_{red}$  – сумма молярных масс продуктов восстановления с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении (8).

### Измерение электропроводности

Для исследований изготавливали компактные образцы ( $0,5 \times 0,5 \times 2,5$ ) см<sup>3</sup>  $LnNO$  и  $LnCNO$  из синтезированных порошков методом полусухого прессования под давлением 2 т/см<sup>2</sup>, при этом в качестве связующего выступал водный раствор поливинилового спирта, а затем спекали при 1 450 °С (5 ч). После шлифовки размеры компактных образцов определяли при помощи электронного штангенциркуля TESA CAL IP67, определяли «геометрическую» плотность образцов и сравнивали с кристаллографической плотностью, полученной на основании данных рентгенофазового анализа. Относительная плотность полученных компактов составляла 93 ÷ 95 % от теоретической.

Измерение проводимости компактных образцов проводили четырехзондовым методом на постоянном токе в воздушной среде в интервале температур 300 ÷ 900 °С с помощью автоматической системы Zirconia-318 [40]. Токовые и потенциальные зонды на образцах организовывали из платиновой проволоки диаметром 0,2 мм. Для улучшения контакта на место соединения зондов с образцом наносили мелкодисперсную платиновую пасту, которую припекали при 950 °С (1 ч). Погрешность измерений зависела в основном от точности определения размеров образцов и составляла  $\pm 3$  %.

### Электрохимические исследования

В качестве основы для изготовления симметричных ячеек для исследований методом импедансной спектроскопии использовали электролит состава  $Se_{0,8}Sm_{0,2}O_{19-\delta}$  (SDC) с относительной плотностью 97 % от теоретической [41].

Электродные шликеры готовили в яшмовой ступке, смешивая порошки с этиловым спиртом с добавлением поливинилбутираля. Из полученных суспензий на поверхность подложек SDC электролита площадью  $0,25 \div 0,36$  см<sup>2</sup> и толщиной около 1 мм методом многослойного окрашивания наносили симметрично с двух сторон электроды необходимой конфигурации и толщины. Оптимальная температура припекания La-содержащих функциональных слоев, которая определялась экспериментально, составляла 1 300 °С (1 ч), а Pr, Nd-содержащих функциональных слоев – 1 200 °С (1 ч). В качестве токового коллектора применяли  $LaNi_{0,6}Fe_{0,4}O_{3-\delta}$  с добавкой 2 мас. %  $CuO$ , припекание которого проводили при 1 050 °С (2 ч). Состав коллектора, условия его формирования и его влияние на характеристики электрода обсуждались ранее в статье [41]. В случае всех электродов, изученных в данной работе, предполагается несущественное отличие структурных параметров функциональных слоев, пористость которых составляет около 50 % и средний размер частиц около 2 ÷ 3 мкм. Единообразие достигается за счёт близости удельной поверхности используемых электродных материалов и подбора оптимальной температуры припекания слоев. Как было показано в [42], отличия в микроструктурных параметрах с последующим резким изменением электрохимических свойств электродов появляются только при заметном изменении дисперсности материала функционального слоя от 1 ÷ 5 м<sup>2</sup>/г до 6 ÷ 10 м<sup>2</sup>/г.

Поляризационное сопротивление электродов измеряли методом импедансной спектроскопии с помощью потенциостата SI 1260 и электрохимического интерфейса SI 1287, Solartron Industries Inc. в частотном диапазоне 0,01 Гц – 300 кГц при амплитуде возмущающего переменного напряжения 20 мВ. Регистрация каждого импедансного спектра завершалась измерением полного сопротивления электрохимической ячейки постоянному току. В качестве токосъемов применяли платиновые сетки с размером ячеек  $0,5 \times 0,5$  мм, которые поджимались к электродам. К каждой из сеток приваривали по два контакта из платиновой проволоки, что позволило реализовать четырехпроводную схему подключения ячейки к импедансметру и исключить импеданс токоподводов из полного импеданса системы. Исследования проводили в температурном диапазоне 600 ÷ 850 °С в воздушной среде. Поляризационное сопротивление рассчитывали по формуле:

$$R_{\eta} = \frac{(R_{dc} - R_{hf})S}{2}, \quad (10)$$

где  $R_{dc}$  – сопротивление ячейки, измеренное на постоянном токе;  $R_{if}$  – высокочастотное сопротивление;  $S$  – площадь электрода. Погрешность определения удельного поляризационного сопротивления зависела в основном от точности определения сопротивления электролита из импедансных спектров и составляла примерно  $\pm 3\%$ .

в литературе модели (1–4) [21, 26], проводилась оценка значений коэффициента самодиффузии кислорода  $D_O$  и его константы обмена на поверхности  $k_O$ .

Ошибка определения значений коэффициента самодиффузии и константы обмена кислорода, а также их кажущихся энергий активации не превышала  $\pm 15\%$ .

### Исследования подвижности и реакционной способности кислорода

Методом термопрограммированного изотопного обмена с  $C^{18}O_2$  в проточном реакторе с использованием изотопных релаксаций при стационарных условиях протекания реакции (ТПИО  $C^{18}O_2$  SSITKA) были изучены подвижность и поверхностная реакционная способность кислорода образцов. Состав газовой фазы анализировался с помощью масс-спектрометра UGA-200, Stanford Research Systems. Согласно изложенной

### Результаты и их обсуждение

#### Особенности кристаллической структуры $Ln_{2-x}Ca_xNiO_{4+\delta}$ ( $Ln = La, Pr, Nd; x = 0,0; 0,3$ ) и кислородная нестехиометрия

Уточненные методом Ритвельда профильные и структурные параметры изученных в работе оксидов  $Ln_{2-x}Ca_xNiO_{4+\delta}$  ( $Ln = La, Pr, Nd; x = 0,0; 0,3$ ), кристаллическая решетка которых представляет собой чередование перовскитных слоев и слоев со структурой каменной соли, представлены в табл. 1.

Таблица 1  
Профильные и структурные параметры, выборочные длины связей и содержание междоузельного кислорода  $Ln_{2-x}Ca_xNiO_{4+\delta}$  ( $Ln = La, Pr, Nd; x = 0,0; 0,3$ )

Table 1  
Profile and structural parameters, sample bond lengths and interstitial oxygen content of  $Ln_{1-x}Ca_xNiO_{4+\delta}$  ( $Ln = La, Pr, Nd; x = 0.0; 0.3$ )

Состав	$La_2NiO_{4+\delta}$	$La_{1,7}Ca_{0,3}NiO_{4+\delta}$	$Pr_2NiO_{4+\delta}$	$Pr_{1,7}Ca_{0,3}NiO_{4+\delta}$	$Nd_2NiO_{4+\delta}$	$Nd_{1,7}Ca_{0,3}NiO_{4+\delta}$	
Обозначение	LNO	LCNO	PNO	PCNO	NNO	NCNO	
Структурный тип	O	T	O	T	O	T	
Пространственная группа	<i>Fmmm</i>	<i>I4/mmm</i>	<i>Fmmm</i>	<i>I4/mmm</i>	<i>Fmmm</i>	<i>I4/mmm</i>	
<i>a</i> , Å	5,4629(4)	3,8288(1)	5,3923(2)	3,8044(1)	5,3759(1)	3,7993(1)	
<i>b</i> , Å	5,4664(4)	3,8288(1)	5,4610(2)	3,8044(1)	5,4596(1)	3,7993(1)	
<i>c</i> , Å	12,6828(4)	12,5984(2)	12,4441(5)	12,3900(2)	12,3652(3)	12,2928(3)	
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	378,74(4)	184,69(1)	366,45(2)	179,32(1)	362,92(1)	177,44(1)	
$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	7,04	6,67	7,33	6,93	7,53	7,11	
<i>z</i> (Ln/Ca)	0,3604(1)	0,3619(1)	0,3586(1)	0,3598(1)	0,3584(1)	0,3604(1)	
<i>z</i> (O2)	0,173(1)	0,176(1)	0,175(1)	0,175(1)	0,176(1)	0,175(1)	
Occ. (Ln/Ca)	2,05(1)	1,85(1)	2,15(2)	1,93(1)	2,18(1)	1,84(1)	
$B_{overall}$ , Å <sup>2</sup>	0,48(4)	0,47(4)	0,41(7)	0,65(4)	0,52(5)	0,79(3)	
<i>L</i> , Å	Ln/Ca-Ln/Ca	3,540(1)	3,480(1)	3,519(2)	3,475(1)	3,503(1)	3,434(1)
	Ni-Ln/Ca	3,255(1)	3,218(1)	3,220(1)	3,202(1)	3,208(1)	3,188(1)
	Ni-Ni	3,8641(2)	3,8288(1)	3,8373(1)	3,8044(1)	3,8310(1)	3,7993(1)
	Ni-O1x4, вдоль <i>оси</i> <i>a</i>	1,9321(1)	1,9144(1)	1,9187(1)	1,9022(1)	1,9155(1)	1,8996(1)
	Ni-O2x2, вдоль <i>оси</i> <i>c</i>	2,20(1)	2,21(1)	2,18(1)	2,17(1)	2,17(1)	2,15(1)
	Ln/Ca-O1x4	2,620(1)	2,587(1)	2,603(1)	2,576(1)	2,595(1)	2,560(1)
	Ln/Ca-O2x4	2,767(1)	2,748(1)	2,728(2)	2,725(1)	2,721(1)	2,721(1)
	Ln/Ca-O2x1	2,37(1)	2,35(1)	2,29(1)	2,29(1)	2,26(1)	2,28(1)
$R_{Br}$	3,49	2,88	3,48	3,03	2,92	2,61	
Rf	2,16	2,39	2,11	1,74	1,79	2,01	
$\delta$	0,17	0,06	0,25	0,09	0,27	0,11	

Приведенные в таблице данные показывают, что при допировании LnNO кальцием для всех LnCNO обнаруживается наличие фазового перехода из орторомбической решетки (пр. гр. *Fmmm*) в тетрагональную (пр. гр. *I4/mmm*). Данный переход связан с уменьшением количества сверхстехиометрического, в том числе междоузельного, кислорода в структуре допированного оксида LnCNO по сравнению с недопированным

LnNO. Междоузельный кислород в структуре LnNO принято рассматривать как дефект, располагающийся в слоях  $Ln_2O_2$  и тетраэдрически координированный ближайшими ионами  $Ln^{3+}$ , а также смещенными со своих позиций апикальными ионами кислорода.

Вероятной причиной размещения междоузельного кислорода в структуре слоистых никелатов является меньшая толщина слоя со структурой каменной соли

по сравнению с перовскитным, что вызывает появление в слое каменной соли микронапряжений, ослабить которые позволяет внедрение избыточного кислорода. Содержание сверхстехиометрического кислорода  $\delta$  в  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) определяется природой катиона  $\text{Ln}^{3+}$  и увеличивается с уменьшением его радиуса в ряду  $\text{La} (0,17) < \text{Pr} (0,25) < \text{Nd} (0,27)$  в соответствии с полученными авторами этой статьи результатами по восстановлению изученных в работе оксидов в водородосодержащей атмосфере, что коррелирует с данными E. Boehm et al. [9]. Проведенные в настоящей работе расчеты по уточнению коэффициентов заполнения катионных позиций  $\text{Occ.}(\text{Ln}/\text{Ca})$ , представленные в табл. 1, качественно подтверждают как тенденцию к увеличению  $\delta$  в ряду  $\text{LnNO}$ , так и тенденцию к уменьшению  $\delta$  при допировании  $\text{LnNO}$  кальцием. В пользу последнего вывода говорит и возрастание температурного фактора  $B_{\text{overall}}$  при переходе от  $\text{LnNO}$  к  $\text{LnCNO}$ , что доказывает увеличение подвижности атомов кислорода в ряду  $\text{LnNO} - \text{LnCNO}$ . Данные табл. 1 показывают, что и для недопированных  $\text{LnNO}$ , и для Ca-замещенных  $\text{LnCNO}$  в ряду  $\text{La-Pr-Nd}$  наблюдается закономерное уменьшение параметров и объемов элементарных ячеек с уменьшением ионного радиуса лантаноида в соответствии с размерным эффектом. По данным [43], радиусы ионов  $\text{Ln}^{+3}_{\text{IX}}$  составляют:  $r_{\text{La}^{+3}_{\text{IX}}} = 1,216 \text{ \AA}$ ;  $r_{\text{Pr}^{+3}_{\text{IX}}} = 1,179 \text{ \AA}$ ;  $r_{\text{Nd}^{+3}_{\text{IX}}} = 1,163 \text{ \AA}$ .

Уменьшение параметров и объемов элементарных ячеек в ряду  $\text{LnNO} - \text{LnCNO}$  происходит вследствие окисления части ионов  $\text{Ni}^{2+}_{\text{VI}}$  ( $r = 0,69 \text{ \AA}$ ) до ионов  $\text{Ni}^{3+}_{\text{VI}}$  меньшего размера ( $r = 0,56_{\text{LS}}; 0,60_{\text{HS}} \text{ \AA}$ , [43]), что при замещении ионов  $\text{Ln}^{3+}$  ионами  $\text{Ca}^{2+}$  обусловлено необходимостью поддержания общей электронейтральности. В случае  $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$  указанная тенденция доминирует над тенденцией по возрастанию параметров и объемов элементарных ячеек, вызванной замещением ионов неодима большими ионами кальция ( $r_{\text{Ca}^{2+}_{\text{IX}}} = 1,18 \text{ \AA}$ ,

[43]). В то же время для  $\text{Ln} = \text{La}$  тенденция по уменьшению параметров и объемов элементарных ячеек усиливается за счет замещения ионов лантана меньшими по размеру ионами кальция.

Катионы в позициях  $\text{Ln}/\text{Ca}$  координированы четырьмя ионами  $\text{O1}$  и пятью ионами  $\text{O2}$ , тогда как катионы в позиции  $\text{Ni}$  координированы четырьмя ионами  $\text{O1}$  и двумя ионами  $\text{O2}$ . Параметр  $a$  для изучаемых оксидов зависит от длины связи  $\text{Ln}/\text{Ca}-\text{O1}$ , а параметр  $c$  определяется суммой удвоенного расстояния  $\text{Ni}-\text{O2}$ , удвоенного расстояния  $\text{Ln}/\text{Ca}-\text{O2}$  и расстояния  $\text{Ln}/\text{Ca}-\text{Ln}/\text{Ca}$  вдоль оси  $c$ . Поскольку расстояние  $\text{Ln}/\text{Ca}-\text{O2}$  соответствует толщине слоя со структурой каменной соли, при анализе данных табл. 1 можно сделать вывод о том, что допирование кальцием способствует увеличению подвижности кислорода только для  $\text{Ln} = \text{Nd}$ . В то время как допирование кальцием  $\text{LNO}$  вызывает увеличение толщины перовскитного слоя и уменьшение толщины слоя со структурой каменной соли, а допирование кальцием  $\text{PNO}$  оказывает незначительное влияние на изменение толщины как перовскитного слоя, так и слоя со структурой каменной соли, вероятно, вследствие близости ионных радиусов празеодима и кальция.

Анализ длин связей  $\text{Ni}-\text{O}$  показывает, что и для недопированных  $\text{LnNO}$ , и для Ca-замещенных  $\text{LnCNO}$   $L(\text{Ni}-\text{O1}) < L(\text{Ni}-\text{O2})$ , то есть октаэдры  $\text{NiO}_6$  вытянуты вдоль оси  $c$  вследствие значительных микронапряжений в структуре изучаемых никелитов. Согласно данным табл. 1, в ряду  $\text{LnNO}$  наблюдается уменьшение длин связей  $L(\text{Ni}-\text{O1})$  и  $L(\text{Ni}-\text{O2})$ , что может свидетельствовать об увеличении в ряду  $\text{La} - \text{Pr} - \text{Nd}$  содержания кислорода, в том числе междоузельного, так как  $L(\text{Ni}^{3+}-\text{O}) < L(\text{Ni}^{2+}-\text{O})$ , что подтверждается экспериментальными методами.

На рис. 1 приведены температурные зависимости содержания кислорода, измеренные на воздухе в температурном интервале  $30 \div 850 \text{ }^\circ\text{C}$ .

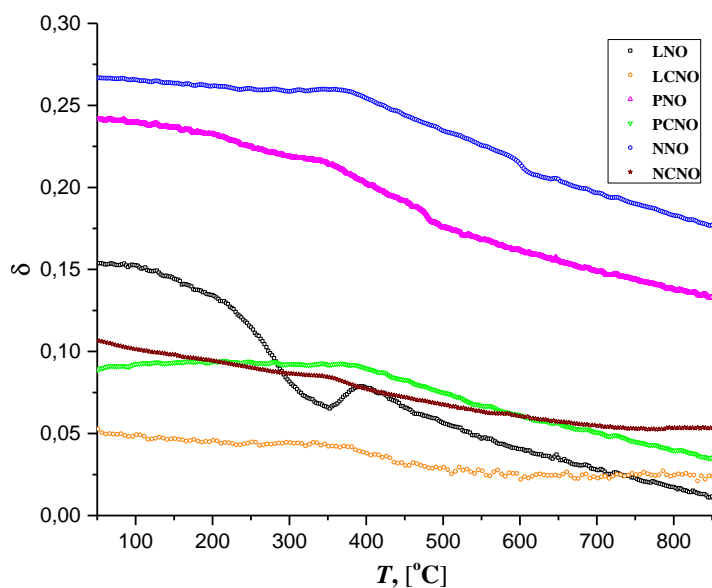
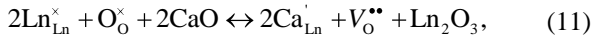


Рис. 1 – Температурные зависимости содержания кислорода, измеренные на воздухе для  $\text{Ln}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+x}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}; x = 0,0; 0,3$ )

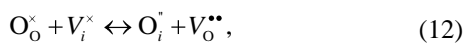
Fig. 1 – The temperature dependences of oxygen content measured in air for  $\text{Ln}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+x}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, x = 0,0; 0,3$ )

Видно, что для недопированных составов при низких температурах (<300 °С) содержание кислорода меняется незначительно и на зависимостях можно наблюдать характерное плато. Ширина этого плато, а именно температура выхода междуузельного кислорода, определяется значением абсолютной кислородной нестехиометрии LnNO. С уменьшением радиуса иона Ln<sup>3+</sup> абсолютное содержание кислорода в образцах увеличивается как для недопированных, так и для допированных составов. Введение кальция приводит к снижению абсолютного содержания кислорода для LnCNO относительно LnNO. Данная тенденция обусловлена природой допанта: кальций в позициях лантана выступает как акцептор электронов. С точки зрения квазихимического подхода, рассматривая Ln<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> как идеальный кристалл, замещение иона Ln кальцием может быть записано в виде:



где Ln<sub>Ln</sub><sup>×</sup> – катион Ln<sup>3+</sup> в регулярных позициях решетки; O<sub>O</sub><sup>×</sup> – ион O<sup>2-</sup> в кислородной позиции; Ca<sub>Ln</sub><sup>·</sup> – катион Ca<sup>2+</sup> в позиции иона Ln<sup>3+</sup>; V<sub>O</sub><sup>••</sup> – вакансии кислорода в перовскитном слое.

Кроме того, введение кальция приводит к смещению области значительных изменений кислородной нестехиометрии в сторону высоких (>400 °С) температур – на температурных зависимостях наблюдается характерная точка перегиба, которая может быть обусловлена началом образования кислородных вакансий. На рис. 1 видно, что вблизи точки перегиба значения кислородной нестехиометрии остаются практически постоянными, что объясняется установлением равновесия в соответствии с антифренкелевским типом разупорядочения:

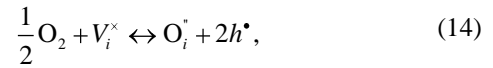
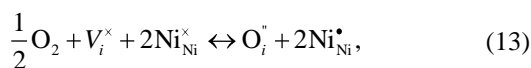


где O<sub>i</sub><sup>·</sup> и V<sub>i</sub><sup>×</sup> – ион междуузельного кислорода в слоях каменной соли и междуузельная вакансия соответственно.

Все изученные составы остаются сверхстехиометричными по кислороду во всем температурном интервале.

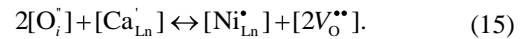
#### Электрические свойства компактных образцов

При анализе дефектной структуры Ln<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> рассматриваются [44–48], как правило, два процесса: реакция окисления и реакция антифренкелевского разупорядочения (12). Реакцию окисления для случая локализованных и делокализованных электронных дырок можно записать следующим образом:



где Ni<sub>Ni</sub><sup>×</sup>, Ni<sub>Ni</sub><sup>·</sup> и h<sup>•</sup> – катионы Ni<sup>2+</sup> в регулярных положениях решетки, электронные дырки, локализованные вблизи ионов никеля (Ni<sup>3+</sup>) и делокализованные электронные дырки соответственно.

Для Ln<sub>2-x</sub>Ca<sub>x</sub>NiO<sub>4+δ</sub> (Ln = La, Pr, Nd; x = 0,0; 0,3) рассматриваются аналогичные реакции с учетом кальция как акцепторной примеси в уравнении электронейтральности:



Представленная дефектная модель для изученных в работе оксидов свидетельствует о том, что основными носителями заряда в Ln<sub>2-x</sub>Ca<sub>x</sub>NiO<sub>4+δ</sub> являются электронные дырки и междуузельный кислород. Таким образом, данные материалы обладают смешанной кислородно-ионной и электронной проводимостью, уровень которых может изменяться как при допировании, так и при изменении окружающих условий – температуры и парциального давления кислорода.

Увеличение проводимости наблюдается как в ряду LNO-PNO-NNO, так и в рядах LnNO-LnCNO (рис. 2).

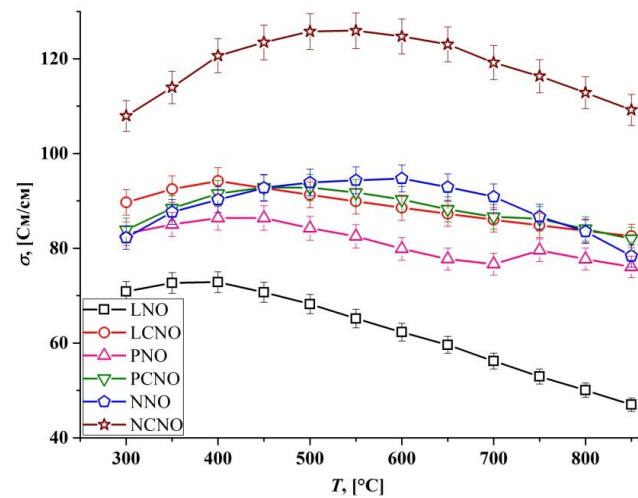


Рис. 2 – Температурные зависимости электропроводности компактных образцов

Ln<sub>2-x</sub>Ca<sub>x</sub>NiO<sub>4+δ</sub> (Ln = La, Pr, Nd; x = 0,0; 0,3)

Fig. 2 – Temperature dependences of electrical conductivity of compact samples

Ln<sub>2-x</sub>Ca<sub>x</sub>NiO<sub>4+δ</sub> (Ln = La, Pr, Nd; x = 0,0; 0,3)

В случае недопированных составов LnNO увеличение проводимости при уменьшении радиуса иона Ln<sup>3+</sup> связано с тем, что в структуре LnNO перенос носителей заряда в основном происходит в экваториальных плоскостях октаэдров NiO<sub>6</sub>. Уменьшение длины связи Ni-O<sub>1</sub>, происходящее с уменьшением



радиуса лантаноида (см. табл. 1), приводит к увеличению интенсивности прыжков, что вызывает увеличение электропроводности образцов от LNO к NNO. В случае допирования кальцием LnNO увеличение проводимости обусловлено тем, что размещение катионов  $\text{Ca}^{2+}$  в позициях катионов  $\text{Ln}^{3+}$  приводит к росту концентрации компенсирующих электронных дырок, что вызывает повышение общего уровня проводимости за счет увеличения электронно-дырочной составляющей. Подвижность дырок при этом тоже возрастает за счет уменьшения длин связей Ni-O1 (см. табл. 1), что является следствием окисления катионов  $\text{Ni}^{2+}$  до ионов  $\text{Ni}^{3+}$ , у которых радиус меньше.

Анализ температурных зависимостей электропроводности для LnNO и LnCNO (см. рис. 2) показывает, что для всех кривых наблюдается общий характер зависимостей с максимумом при  $400 \div 550$  °C. При рассмотрении механизма проводимости на примере LNO было установлено, что полупроводниковый характер проводимости при низких температурах обусловлен прыжковым механизмом поляронов малого радиуса [49, 50]. Наличие экстремума на температурных зависимостях электропроводности LnNO и LnCNO и ее дальнейшее снижение с повышением температуры исторически исследователями интерпретировалось по-разному. Так, наличие максимума на температурной зависимости проводимости приписывали фазовому переходу «полупроводник – металл» [51] и фазовому переходу из орторомбической фазы в тетрагональную [52]. Позднее стало общепризнанным, что максимум на температурной зависимости проводимости коррелирует с началом уменьшения содержания кислорода в образце [9, 33–35, 50, 53]. Данный факт можно объяснить тем, что выход междоузельного кислорода приводит к частичной аннигиляции основных носителей заряда – электронных дырок, а именно, восстановлением катионов  $\text{Ni}^{3+}$  до  $\text{Ni}^{2+}$ . Кроме того, в силу большего радиуса иона  $\text{Ni}^{2+}$  это будет вызывать увеличение длин связей Ni-O1 и Ni-O2, что в рамках прыжкового механизма может дополнительно являться причиной снижения подвижности электронных дырок [53]. Действительно, сравнительный анализ рис. 1 и 2 показывает, что положение экстремумов на температурных кривых электропроводности для LNO, PNO, NNO (370 °C, 450 °C, 600 °C соответственно) достаточно хорошо соотносится с температурами перегиба (350 °C, 480 °C, 600 °C) на зависимостях содержания кислорода в образцах  $\delta$ . Особенно выражено снижение электропроводности с ростом температуры у LNO, что коррелирует с термогравиметрическими данными, свидетельствующими о существенном снижении содержания кислорода в образце с ростом температуры по сравнению со всеми другими составами.

По аналогии с LNO [54] в области низких температур для всех изученных составов наблюдается активационный характер подвижности электронных

дырок, после чего подвижность носителей заряда начинает убывать, тем самым внося свой вклад в уменьшение общей проводимости. В рамках зонной теории электронные дырки в области высоких температур находятся в делокализованном состоянии (поляроны большого радиуса), а изучаемые никелаты можно рассматривать как дырочные проводники.

Анализ положения экстремумов на температурных зависимостях электропроводности для пар LnNO-LnCNO показывает, что максимум смещается в сторону высоких температур для пар LNO-LCNO и PNO-PCNO, тогда как для пары NNO-NCNO он смещается в сторону низких температур. Поскольку положение максимума определяется суперпозицией двух факторов – подвижностью носителей заряда и концентрацией носителей заряда, – для каждого лантаноида в ряду La-Pr-Nd необходимо определить доминирующий фактор при замещении кальцием.

В случае La при замещении ионов  $\text{La}^{3+}$  меньшими по размеру ионами кальция  $\text{Ca}^{2+}$  уменьшается не только толщина перовскитного слоя, но и толщина слоя каменной соли (межатомное расстояние La/Ca-O2; см. табл. 1), поэтому подвижность поляронов малого радиуса возрастает, и этот фактор перекрывает фактор снижения абсолютного содержания кислорода, возникающий при переходе от LNO к LNO, и сдвигает максимум на кривой для LCNO в сторону более высоких температур по сравнению с LNO. При замещении ионов  $\text{Nd}^{3+}$  большими по размеру ионами кальция  $\text{Ca}^{2+}$  уменьшается толщина перовскитного слоя, но увеличивается толщина слоя каменной соли (межатомное расстояние Nd/Ca-O2; табл. 1). При этом влияние второго фактора перекрывает влияние первого, подвижность поляронов малого радиуса уменьшается. В совокупности с фактором уменьшения абсолютного содержания кислорода, возникающего при переходе от NNO к NCNO, максимум на кривой для NCNO смещается в сторону низких температур по сравнению с NNO. Подобное поведение максимумов наблюдалось ранее для температурных зависимостей электропроводности  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  – при замещении ионов  $\text{La}^{3+}$  большими по размеру ионами  $\text{Sr}^{2+}$  [55]. Радиусы ионов  $\text{Pr}^{3+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  практически равны, как и межатомные расстояния Pr/Ca-O2 (см. табл. 1), следовательно, при допировании кальцием толщина слоя каменной соли не изменяется, а происходит только сжатие перовскитного слоя. Это вызывает повышение подвижности поляронов малого радиуса и смещение максимума для PCNO в сторону высоких температур по сравнению с PNO.



**Электрохимические свойства электродов на основе  $\text{Ln}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}; x = 0,0; 0,3$ )**

В отличие от электрических свойств, прямой зависимости электрохимической активности электродов от радиуса  $\text{Ln}^{3+}$  и содержания междоузельного кислорода не наблюдается (рис. 3).

Минимум поляризационного сопротивления наблюдается для электродов PNO и PCNO (табл. 2), однако для данных электродов энергия активации поляризационной проводимости, обратной  $R_p$ , значительно выше, чем для других составов. Интересно отметить, что допирование кальцием приводит к снижению энергии активации поляризационной проводимости LNO и NNO, причем в случае состава с неодимом допирование практически не сказывается на уровне поляризационного сопротивления, тогда как поляризационное сопротивление состава с лантаном резко увеличивается.

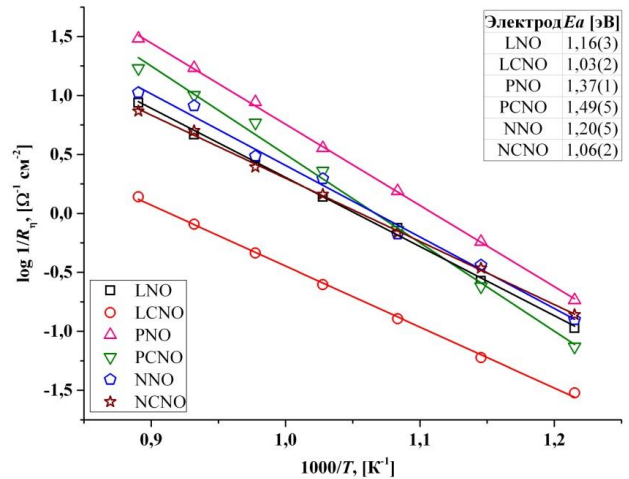


Рис. 3 – Температурные зависимости поляризационного сопротивления электродов на основе LnNO и LnCNO на воздухе

Fig. 3 – Temperature dependences of the polarization resistance of electrodes based on LnNO and LnCNO in air

Результаты фитинга спектров  $\text{Ln}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}; x = 0,0; 0,3$ )

Таблица 2

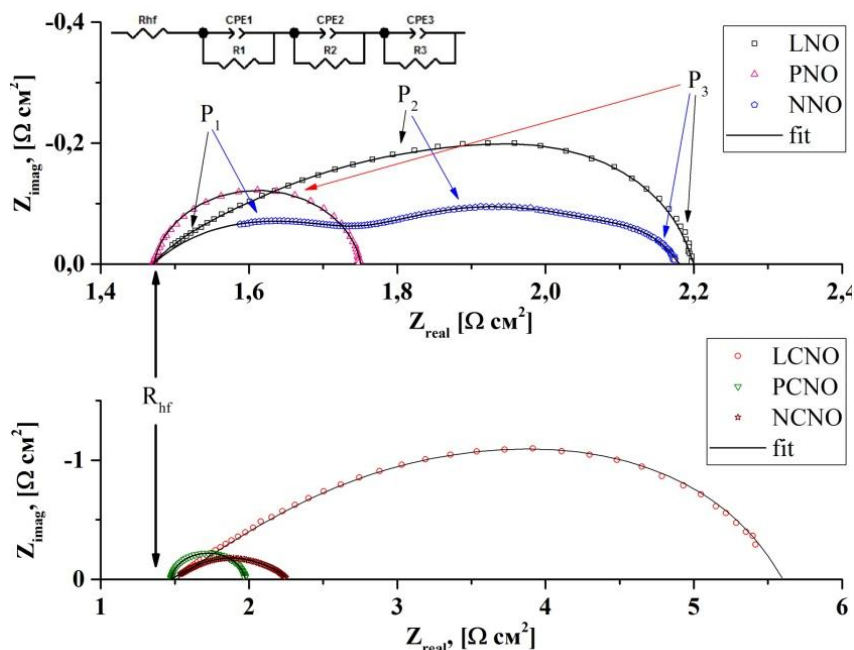
Results of  $\text{Ln}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}; x = 0,0; 0,3$ ) spectra fitting

Table 2

	LNO	LCNO	PNO	PCNO	NNO	NCNO
$R_1$ [ $\Omega \text{ cm}^2$ ]	0,23	1,02			0,28	0,14
$C_1$ [ $\Phi \text{ cm}^{-2}$ ]	$7,73 \cdot 10^{-3}$	$5,46 \cdot 10^{-3}$			$1,26 \cdot 10^{-5}$	$1,18 \cdot 10^{-3}$
$f_1$ [Гц]	88,85	29			45060	942
$R_2$ [ $\Omega \text{ cm}^2$ ]	0,24	1,45	0,28	0,50	0,37	0,55
$C_2$ [ $\Phi \text{ cm}^{-2}$ ]	$5,12 \cdot 10^{-2}$	$2,17 \cdot 10^{-2}$	$4,48 \cdot 10^{-2}$	$8,05 \cdot 10^{-2}$	$7,38 \cdot 10^{-3}$	$6,11 \cdot 10^{-3}$
$f_2$ [Гц]	12,85	5	13	4	59	47
$R_3$ [ $\Omega \text{ cm}^2$ ]	0,26	1,62			0,07	0,08
$C_3$ [ $\Phi \text{ cm}^{-2}$ ]	0,235	0,101			1,20	0,809
$f_3$ [Гц]	2,62	1			2,03	2,40
$R_{im}$ [ $\Omega \text{ cm}^2$ ]	$R_1+R_2$ 0,47	$R_1+R_2$ 2,47	$R_2$ 0,28	$R_2$ 0,50	$R_2$ 0,37	$R_1+R_2$ 0,69
$R_p$ 700 °C [ $\Omega \text{ cm}^2$ ]	0,73	4,01	0,28	0,50	0,51	0,78
$Ea$ [эВ]	1,16(3)	1,03(2)	1,37(1)	1,49(5)	1,20(5)	1,06(2)

Для понимания такой электрохимической активности электродов были проанализированы годографы импеданса, полученные при 700 °C на воздухе на симметричных ячейках с электродами на основе LnNO и LnCNO (рис. 4). Все спектры имеют форму асимметричных деформированных полуокружностей и могут быть обработаны эквивалентной схемой из последовательно соединенных (RQ)-цепочек в соответствии с количеством предполагаемых на спектрах процессов, предварительное выделение которых проводилось на основе анализа распределения времен релаксации [56]. Параметры фитинга представлены в табл. 2.

Анализируя литературные данные по электрохимическому поведению слоистых никелатов, можно выявить следующие закономерности: электродные процессы, имеющие значения эквивалентной емкости порядка  $\sim 10^{-6} \div 10^{-5} \Phi \text{ cm}^{-2}$ , относят, как правило, к затруднениям переноса заряда через границу электрод-электролит, процессы с емкостями  $\sim 10^{-3} \div 10^{-2} \Phi \text{ cm}^{-2}$  относятся к диффузии кислорода в объеме электрода, процессы с емкостями  $\sim 10^{-1} \div 10^0 \Phi \text{ cm}^{-2}$  могут быть связаны с затруднениями обмена кислорода на поверхности частиц электрода или с процессом конверсии газа в ограниченном объеме электрода [57–59].



**Рис. 4** – Годографы импеданса в координатах Найквиста, полученные при 700 °С на воздухе на симметричных ячейках с электродами на основе LnNO и LnCNO

**Fig. 4** – Nyquist plots obtained at 700 °C in air on symmetrical cells with electrodes based on LnNO and LnCNO

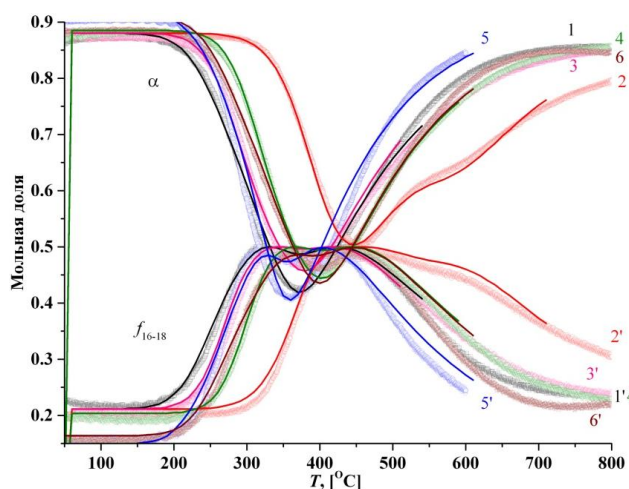
Для всех рассмотренных электродов определяющую роль играют процессы, относящиеся к диффузии кислорода (см. табл. 2). Для NNO электрода также явно выражены затруднения процесса переноса заряда через границу электрод-электролит ввиду очень интенсивного взаимодействия материала с электролитной подложкой и возможного образования низкопроводящих фаз [50]. Как уже отмечалось ранее, взаимодействие с электролитом уменьшается при допировании кальцием, и вклад данного процесса в спектрах NCNO нивелируется. Процессы, связанные с затруднениями обмена кислорода на поверхности электрода, наиболее выражены для электродов с лантаном, что может объясняться отклонениями химического состава приповерхностного слоя от объема, характерного для данного материала [61]. Для электрода LCNO наблюдается увеличение сопротивления каждого процесса с введением Ca, в случае PCNO и NCNO изменения связаны только с увеличением диффузионного импеданса.

**Изучение подвижности кислорода и его поверхностной реакционной способности в  $\text{Ln}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd}; x = 0, 0, 0, 3$ )**

Поскольку для смешанных проводников значение диффузионного импеданса сильно зависит от кинетических параметров диффузии и обмена кислорода [62], в данной работе проведено изучение подвижности кислорода и его поверхностной реакционной способности методом термопрограммированного изотопного обмена (ТПИО) с  $\text{C}^{18}\text{O}_2$  в проточном реакторе.

Для недопированных образцов  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd}$ ) процесс гетерообмена кислорода начинается при  $T \sim 200$  °С (рис. 5). При допировании Ca происходит сдвиг этой температуры вправо на

$\sim 100 \div 200$  °С. Для  $\text{La}_{1,7}\text{Ca}_{0,3}\text{NiO}_{4+\delta}$  наблюдались два пика ТПИО, которые соответствуют двум типам объемного кислорода, различным по его подвижности (рис. 5(2)). В процесс вовлечено около 80 ÷ 90 % всего кислорода объема образцов, что демонстрирует их высокую кислородную подвижность [20].



**Рис. 5** – Термопрограммированный изотопный обмен кислорода с  $\text{C}^{18}\text{O}_2$  для образцов: LNO (1), LCNO (2), PNO (3), PCNO (4), NNO (5) и NCNO (6)

**Fig. 5** – Temperature programmed isotope exchange of oxygen with  $\text{C}^{18}\text{O}_2$  for samples: LNO (1), LCNO (2), PNO (3), PCNO (4), NNO (5) and NCNO (6)

Результаты математического моделирования показали, что, согласно классификации Музыкантова, процесс изотопного обмена кислорода описывается  $R^1$ -типом механизма обмена [26, 27], который подразумевает участие одного атома кислорода поверхности и одного атома кислорода молекулы  $\text{C}^{18}\text{O}_2$  в

ходе элементарного акта обмена. Значения коэффициента самодиффузии и константы обмена кислорода при  $T = 700\text{ }^\circ\text{C}$  и значения эффективной энергии активации для исследуемых образцов приведены в табл. 3. Характерные значения константы поверхностного обмена кислорода ( $k_0$ ) равны  $\sim 10^{-4}\text{ см}^{-1}\text{ с}^{-1}$  при  $700\text{ }^\circ\text{C}$  для недопированных образцов, а также

PCNO и  $\sim 10^{-5}\text{ см}^{-1}\text{ с}^{-1}$  для LCNO. Следует отметить, что данные значения  $k_0$  для обмена с  $\text{C}^{18}\text{O}_2$  примерно на 2 порядка выше по сравнению с обменом с  $\text{O}_2$  [33]. Для образцов NNO и NCNO лимитирующей стадией является диффузия, поэтому оценка значений константы поверхностного обмена невозможна.

Таблица 3  
Значения коэффициента самодиффузии и константы обмена кислорода при  $T = 700\text{ }^\circ\text{C}$ , их предэкспоненциальный множитель и значения эффективной энергии активации для исследуемых образцов

Table 3  
Oxygen tracer diffusion coefficients and surface exchange constants values at  $T = 700\text{ }^\circ\text{C}$ , their pre-exponential factors and effective activation energy values for studied samples

Образец	$D_{\text{O}} _{700\text{ }^\circ\text{C}},$ [ $\text{см}^2\text{ с}^{-1}$ ]	$E_{a,D},$ [эВ]	$D_{\text{O},0},$ [ $\text{см}^2\text{ с}^{-1}$ ]	$k_{\text{O}} _{700\text{ }^\circ\text{C}},$ [ $\text{см}^{-1}\text{ с}^{-1}$ ]	$E_{a,k},$ [эВ]	$k_{\text{O},0},$ [ $\text{см}^{-1}\text{ с}^{-1}$ ]
$\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	$5,5 \cdot 10^{-10}$	1,0	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$7,7 \cdot 10^{-5}$	1,0	18
$\text{La}_{1,7}\text{Ca}_{0,3}\text{NiO}_{4+\delta}$	$1,5 \cdot 10^{-9}$ $1,3 \cdot 10^{-11}$ *	1,0 (60%) 0,93*	$3,4 \cdot 10^{-4}$ $8,5 \cdot 10^{-7}$ *	$6,0 \cdot 10^{-6}$	1,2	17
$\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	$7,0 \cdot 10^{-8}$	0,83	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$9,5 \cdot 10^{-5}$	1,2	140
$\text{Pr}_{1,7}\text{Ca}_{0,3}\text{NiO}_{4+\delta}$	$7,6 \cdot 10^{-10}$	0,93	$5,2 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	1,3	2 200
$\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	$4,5 \cdot 10^{-8}$	1,5	1,5	нет**	нет**	нет**
$\text{Nd}_{1,7}\text{Ca}_{0,3}\text{NiO}_{4+\delta}$	$6,3 \cdot 10^{-10}$	1,1	$2,7 \cdot 10^{-4}$	нет**	нет**	нет**
$\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ [9]	$4,8 \cdot 10^{-8}$	0,88		$2,1 \cdot 10^{-6}$	0,42	
$\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ [22]	$3,4 \cdot 10^{-8}$	0,89		$1,7 \cdot 10^{-7}$	1,4	
$\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ [9]	$7,2 \cdot 10^{-8}$	0,72		$1,4 \cdot 10^{-6}$	0,74	
$\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ [9]	$4,5 \cdot 10^{-8}$	1,1		$3,4 \cdot 10^{-7}$	0,77	
$\text{Nd}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{NiO}_{4+\delta}$ [9]	$1,0 \cdot 10^{-8}$	0,73		$1,9 \cdot 10^{-7}$	1,3	

\*Канал медленной диффузии кислорода

\*\*Диффузия лимитирует, поэтому невозможно оценить  $k_0$

Характерные значения коэффициента самодиффузии кислорода ( $D_{\text{O}}$ ) при  $700\text{ }^\circ\text{C}$  составляют  $\sim 10^{-8}\text{ см}^2\text{ с}^{-1}$  [20]. Данные значения близки к таковым, полученным в предыдущих работах авторов [13]. Для образца LCNO обнаружено появление дополнительного канала медленной диффузии (см. табл. 3), который наблюдается на кривых ТПИО в виде самостоятельных пиков.

Транспорт кислорода в  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  охватывает атомы кислорода как в регулярных (слой с перовскитоподобной структурой), так и в междоузельных позициях (слой со структурой каменной соли), что обеспечивает быстрый путь перемещения атомов кислорода из регулярных позиций слоев с перовскитоподобной структурой в междоузельные позиции слоев со структурой каменной соли, которые являются слабо связанными. В результате этого осуществляется кооперативный механизм переноса [63, 64]. Допирование  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  катионами щелочноземельных металлов с большим радиусом вызывает стерические затруднения для прыжков междоузельных атомов кислорода, что нарушает кооперативный механизм переноса кислорода, поэтому образуется дополнительный канал медленной диффузии кислорода. Наблюдаемые тенденции снижения подвижности кислорода при допировании Ca также могут быть

вызваны снижением содержания высокоподвижного междоузельного кислорода [65]. Канал быстрой диффузии соответствует кооперативному механизму, тогда как канал медленной диффузии связан с переносом в слоях с перовскитоподобной структурой и затрудненным транспортом междоузельных атомов кислорода в соседних с допантом позициях [66].

**Взаимосвязь кинетических параметров  
кислородного транспорта в материалах  
со смешанной проводимостью  
и электрохимической активности электродов  
на их основе**

Тот факт, что значения коэффициента самодиффузии кислорода  $D_{\text{O}}$  для допированных составов значительно ниже, чем значения для недопированных, может быть причиной увеличения сопротивления процесса диффузии кислорода в объеме электрода при допировании кальцием в настоящем исследовании. С учётом данных табл. 2 процессы с эквивалентными емкостями  $\sim 10^{-3} \div 10^{-2}\text{ Ф см}^{-2}$  относятся к процессам диффузии, поэтому можно качественно оценить диффузионное сопротивление, рассматривая сумму сопротивлений этих процессов ( $R_{\text{lim}}$ ).

Моделирование поведения пористых электродов представляет собой довольно сложную задачу. Для





смешанных ионных и электронных проводников (МИЕС) часто используется функция, известная как импеданс Геришера [67] или химический импеданс [68, 69].

Общее выражение для импеданса Геришера дается в виде:

$$Z_G = \frac{Z_0}{\sqrt{K_G + j\omega}} = \frac{R_{chem} \sqrt{K_G}}{\sqrt{K_G + j\omega}}, \quad (16)$$

где  $Z_0$  – сопротивление Геришера, которое пропорционально  $(\sqrt{D})^{-1}$  и включает в себя свойства материалов и морфологию электродов (см. ниже);  $K_G$  – временная константа Геришера, представляющая собой скорость реакции изменения подвижных частиц в неподвижные/неактивные виды или образующие электрохимически неактивные комплексы;  $\omega$  – круговая частота,  $\omega = 2\pi f$ .

В статье [68] Адлером была разработана модель, описывающая поведение пористого катода из  $La_{0,6}Ca_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$  и представляющая хорошее совпадение измеренного и рассчитанного (из данных по изотопному обмену) значений химического сопротивления  $R_{chem}$ . Поскольку на момент опубликования ALS (Адлера – Лейна – Стила) модели [68] были доступны ограниченные независимые методы исследования объемной диффузии кислорода и поверхностного обмена, сопоставление рассчитанных и измеренных данных можно было делать только с большими допущениями. В последующей работе [69], в связи с развитием техники и методов исследования, модель была расширена за счет включения конкуренции между поверхностной и объемной диффузией, что привело к более сложным соотношениям для  $R_{chem}$  и  $K_G$ . Здесь уже предполагалось, что количество кислорода, адсорбированного на поверхности, незначительно. После несложных математических преобразований уравнений (2) из работы [69] выражения для импеданса Геришера можно записать в виде:

$$R_{chem} = \frac{RT}{4F^2} \sqrt{\frac{\tau}{(1-\varepsilon)4ac_0^2D_0k_0}}, \quad K_G = \frac{4aA_0k_0}{(1-\varepsilon)x_v^0}, \quad (17)$$

где  $\varepsilon$  – пористость электрода;  $\tau$  – извилистость твердой фазы;  $a$  – площадь удельной поверхности;  $c_0$  – молярная концентрация кислорода кристаллической решетки;  $x_v^0$  – мольная доля кислородных вакансий (в этом случае междуузельный кислород);  $A_0$  – термодинамический фактор, который выражается как функция нестехиометрии кислорода от  $pO_2$ ;  $k_0$  и  $D_0$  – коэффициенты поверхностного обмена и диффузии кислорода соответственно.

Таким образом, при прочих равных условиях изготовления электродов, считая морфологические характеристики электродов довольно близкими, а

прочие параметры ( $A_0$ ,  $c_0$ ,  $x_v^0$ ) не вносящими значительный вклад в качественный ход зависимости, можно оценить качественную корреляцию поляризационного сопротивления с кинетическими параметрами ( $k_0$  и  $D_0$ ) согласно следующему выражению:

$$R_{chem} \propto \sqrt{\frac{1}{H_0D_0k_0}}. \quad (18)$$

Подобный подход был также реализован в работах [70, 71], где авторы использовали литературные данные для качественно-количественных расчетов.

Для качественной оценки корреляции были взяты данные по изотопному обмену из настоящей работы, пересчитанные на обмен с  $^{18}O_2$   $k_0$  (21 об. %), и данные по изотопному обмену из литературы [9, 22]. Необходимо отметить, что для LNO значение  $k_0D_0$ , полученное пересчетом на кислород в этой работе, практически совпадает с данными S.J. Skinner et al. [22] и несколько ниже данных E. Boehm et al. [9]. Поскольку данные для составов с кальцием в литературе представлены только для  $Nd_{1,8}Ca_{0,2}NiO_{4+\delta}$  [9], данный состав также был приведен как наиболее близкий к NCNO. Как видно на рис. 6, наблюдается обратно пропорциональная зависимость квадратного корня произведения кинетических параметров  $k_0D_0$ , полученных в настоящей работе методом SSITKA, и диффузионного сопротивления  $R_{lim}$ , что согласуется с зависимостью в уравнении (13).

На этом основании можно сделать вывод том, что диффузионный импеданс электродов на основе LpCNO зависит от кинетических параметров  $k_0$  и  $D_0$ . Вместе с тем прямой корреляции между диффузионным сопротивлением и содержанием междуузельного кислорода  $\delta$  не наблюдается (рис. 6).

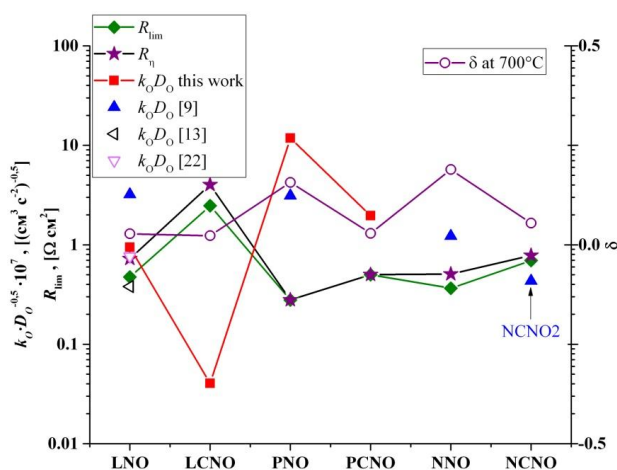


Рис. 6 – Корреляция между кинетическими параметрами  $k_0D_0$  и диффузионным сопротивлением  $R_{lim}$  (700 °C)  
 Fig. 6 – Correlation between the kinetic parameters  $k_0D_0$  and diffusion resistance  $R_{lim}$  (700 °C)

Таким образом, при выборе материалов катодов со смешанной проводимостью, наряду с электрическими характеристиками, необходимо учитывать кинетические параметры электродного материала. Электроды на основе материалов PCNO и NCNO демонстрируют приемлемый уровень поляризационного сопротивления в среднетемпературном интервале (0,50 Ом см<sup>2</sup> и 0,78 Ом см<sup>2</sup> при 700 °С), сравнимый с недопированными составами (0,28 Ом см<sup>2</sup> и 0,51 Ом см<sup>2</sup> при 700 °С), что позволяет рекомендовать их в качестве перспективных материалов для среднетемпературных электрохимических устройств.

### Заключение

В данной статье были исследованы особенности структуры и электрические свойства ряда электродных материалов Ln<sub>2-x</sub>Ca<sub>x</sub>NiO<sub>4+δ</sub> (Ln = La, Pr, Nd; x = 0 и 0,3) со структурой Раддлесдена – Поппера, а также электрохимические характеристики электродов на их основе. Для установления факторов, влияющих на активность электрода, была изучена кислородная подвижность в объеме электродного материала и реакционная способность на поверхности этого материала в условиях, приближенных к условиям функционирования электродов. Для всех материалов, независимо от природы лантаноида, наряду с увеличением проводимости при допировании кальцием было обнаружено снижение подвижности кислорода и его реакционной способности. Наиболее вероятной причиной уменьшения коэффициента самодиффузии кислорода при допировании кальцием является снижение содержания высокоподвижного междоузельного кислорода и нарушение его переноса ввиду стерических затруднений, что наиболее значительно проявляется для образца La<sub>1,7</sub>Ca<sub>0,3</sub>NiO<sub>4+δ</sub>. Для данного материала было обнаружено образование дополнительного канала диффузии, связанного с нарушением кооперативного механизма переноса кислорода, что является возможной причиной значительного увеличения поляризационного сопротивления электродов на его основе. Кроме того, было установлено, что электрохимические характеристики изученных материалов находятся в обратно пропорциональной зависимости от произведения коэффициента самодиффузии кислорода и константы поверхностного обмена, что соответствует теоретическим представлениями о взаимосвязи диффузионного импеданса и кинетических параметров электродного материала, которые могут быть получены методом изотопного обмена в различных его вариантах. Разработанные в данном исследовании электроды на основе Pr<sub>1,7</sub>Ca<sub>0,3</sub>NiO<sub>4+δ</sub> и Nd<sub>1,7</sub>Ca<sub>0,3</sub>NiO<sub>4+δ</sub> имеют приемлемый уровень электрохимической активности наряду с высокой электропроводимостью и могут быть рекомендованы для использования в качестве катодов среднетемпературных топливных элементов.

### Благодарности

Синтез материалов, исследование структуры и электрических свойств и электрохимических характеристик электродов проведены в рамках бюджетной тематики № АААА-А16-116051110161-6 ИВТЭ УрО РАН. Работы по изучению подвижности и реакционной способности кислорода осуществлялись при финансовой поддержке РФФ (Проект № 16-13-00112).

### Acknowledgements

The materials' synthesis, structure, electrical properties and electrodes electrochemical characteristics studies were carried out within the framework of budget project No АААА-А16-116051110161-6 for IХTE UB RAS. The works on oxygen mobility and surface reactivity studies were supported by Russian Science Foundation (Project No 16-13-00112).

### Список литературы

- [1] Информационно-аналитический журнал для профессионалов «Региональная энергетика и энерго-сбережение» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://energy.s-kon.ru/v-analiticheskom-tsentre-obsudili-perspektivy-razvitiya-raspredelennoj-energetiki-v-rossii/> – (Дата обращения: 27.09.2017).
- [2] Arutyunov, V.S. Energy resources of the 21st century: problems and forecasts. Can renewable energy sources replace fossil fuels? [Text] / V.S. Arutyunov, G.V. Lisichkin // Russian Chemical Review. – 2017. – Vol. 86. – No 8. – P. 777–804.
- [3] Gomez, S.Y. Current developments in reversible solid oxide fuel cells [Text] / S.Y. Gomez, D. Hotza // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2016. – Vol. 61. – P. 155–174.
- [4] Singhal, S.C. High-temperature solid oxide fuel cells: fundamentals, design, and applications [Text] / S.C. Singhal, K. Kendall. – New York: Elsevier Advanced Technology, 2003. – 497 p.
- [5] Adler, S.B. Factors governing oxygen reduction in solid oxide fuel cell cathodes / S.B. Adler // Chemical Reviews. – 2004. – Vol. 104. – P. 14791–4843.
- [6] Istomin, S.Y. Cathode materials based on perovskite-like transition metal oxides for intermediate temperature solid oxide fuel cells [Text] / S.Y. Istomin, E. V Antipov // Russian Chemical Review. – 2013. – Vol. 82. – No 7. – P. 686–700.
- [7] Park, E. Influence of cathode polarization on the chromium deposition near the cathode/electrolyte interface of SOFC [Text] / E. Park [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2014. – Vol. 39. – P. 1463–1475.
- [8] Silva, F.S. Novel materials for solid oxide fuel cell technologies: A literature review [Text] / F.S. Silva, T.M. Souza // International Journal of Hydrogen Energy. – 2017. – [принято к печати].
- [9] Boehm, E. Oxygen diffusion and transport properties in non-stoichiometric Ln<sub>2-x</sub>NiO<sub>4+δ</sub> oxides [Text] / E. Boehm [et al.] // Solid State Ionics. – 2005. – Vol. 176. – P. 2717–2725.
- [10] Sadykov, V.A. Mechanism of oxygen transfer in layered lanthanide nickelates Ln<sub>2-x</sub>NiO<sub>4+δ</sub> (Ln = La, Pr) and their nanocomposites with Ce<sub>0,9</sub>Gd<sub>0,1</sub>O<sub>2-δ</sub> and



$Y_2(Ti_{0.8}Zr_{0.2})_{1.6}Mn_{0.4}O_{7-\delta}$  solid electrolytes [Text] / V.A. Sadykov [et al.] // Russian Journal of Electrochemistry. – 2013. – Vol. 49. – No 7. – P. 645–651.

[11] Hildenbrand, N. Influence of configuration and microstructure on performance of  $La_2NiO_{4+\delta}$  IT-SOFC cathodes [Text] / N. Hildenbrand [et al.] // Journal of Power Sources. – 2013. – Vol. 238. – P. 442–453.

[12] Chiu, T.W. Synthesis of  $Pr_2CuO_4$  powders by using a glycine–nitrate combustion method for cathode application in intermediate-temperature solid oxide fuel cells [Text] / T.W. Chiu, W.-R. Wang, J.-S. Wu // Ceramic International. – 2015. – Vol. 41. – No 1. – P. S675–S679.

[13] Kolchugin, A.A. Structural, electrical and electrochemical properties of calcium-doped lanthanum nickelate [Text] / A.A. Kolchugin [et al.] // Solid State Ionics. – 2016. – Vol. 288. – P. 48–53.

[14] Kolchina, L.M. Evaluation of  $La_{1.8-x}Pr_xSr_{0.2}CuO_{4-\delta}$  oxides as cathode materials for IT-SOFCs [Text] / L.M. Kolchina [et al.] // Materials Chemistry and Physics. – 2015. – Vol. 165. – P. 91–96.

[15] Pikalova, E.Yu. Structure, stability, and thermomechanical properties of Ca-substituted  $Pr_2NiO_{4+\delta}$  [Text] / E.Yu. Pikalova, D.A. Medvedev, A.F. Khasanov // Physics of Solid State. – 2017. – Vol. 59. – No 4. – P. 694–702.

[16] Shen, Y. Effect of ionic size of dopants on the lattice structure, electrical and electrochemical properties of  $La_{2-x}M_xNiO_{4+\delta}$  ( $M = Ba, Sr$ ) cathode materials [Text] / Y. Shen [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2014. – Vol. 39. – P. 1023–1029.

[17] Yang, J. Preparation and electrochemical properties of strontium doped  $Pr_2NiO_4$  cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells [Text] / J. Yang [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2012. – Vol. 37. – P. 1746–1751.

[18] Bhoga, S.S. Investigation on  $Pr_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$  ( $x=0.3-1.0$ ) cathode materials for intermediate temperature solid oxide fuel cell [Text] / S.S. Bhoga, A.P. Khandale, B.S. Pahune // Solid State Ionics. – 2014. – Vol. 262. – P. 340–344.

[19] Kravchenko, E. High-temperature characterization of oxygen deficient  $K_2NiF_4$ -type  $Nd_{2-x}Sr_xNiO_{4-\delta}$  ( $x \geq 1.0-1.6$ ) for potential SOFC/SOEC applications [Text] / E. Kravchenko // Journal of Materials Chemistry A. – 2015. – Vol. 3. – P. 23852–23863.

[20] Pikalova, E. Development of  $Pr_{2-x}Ca_xNiO_4$  Cathode Materials for IT SOFC Based on Oxygen-Ion and Proton-Conducting Solid State Electrolytes [Text] / E. Pikalova [et al.] // Krope, J. 10th International Conference on Sustainable Energy and Environmental Protection: Hydrogen and Fuel Cells / J. Krope, A.G. Olabi, D. Goricanec, S. Bozicnik. – University of Maribor Press, Bled, Slovenia, 2017. – P. 87–96.

[21] Sadykov, V. Temperature-programmed  $C^{18}O_2$  SSITKA for powders of fast oxide-ion conductors: Estimation of oxygen self-diffusion coefficients [Text] / V. Sadykov [et al.] // Solid State Ionics. – 2015. – Vol. 271. – P. 69–72.

[22] Skinner, S.J. Oxygen diffusion and surface exchange in  $La_{2-x}Sr_xNiO_{4+d}$  [Text] / S.J. Skinner, .A. Kilner // Solid State Ionics. – 2000. – Vol. 135. – P. 709–712.

[23] Kilner, J.A. Mass transport in  $La_2Ni_{1-x}Co_xO_{4+\delta}$  oxides with the  $K_2NiF_4$  structure [Text] / J.A. Kilner, C.K.M. Shaw // Solid State Ionics. – 2002. – Vol. 154–155. – P. 523–527.

[24] Burriel, M. Anisotropic oxygen diffusion properties in epitaxial thin films of  $La_2NiO_{4+\delta}$  [Text] / M. Burriel [et al.] // Journal of Materials Chemistry. – 2008. – Vol. 18. – P. 416–422.

[25] Pavlova, S. Structural and transport properties of doped LAMOX—Electrolytes for IT SOFC [Text] / S. Pavlova // Solid State Ionics. – 2016. – Vol. 288. – P. 103–109.

[26] Sadykov, V.A. Methods of isotopic relaxations for estimation of oxygen diffusion coefficients in solid electrolytes and materials with mixed ionic-electronic conductivity [Text] / V.A. Sadykov, E.M. Sadovskaya, N.F. Uvarov // Russian Journal of Electrochemistry. – 2015. – Vol. 51 – No 5. – P. 458–467.

[27] Muzykantov, V. Kinetics of isotope exchange in a molecular oxygen – solid oxide system [Text] / V. Muzykantov, V. Popovskii, G. Boreskov // Kinetics and Catalysis. – 1964. – Vol. 5. – P. 624–629.

[28] Ananyev, M.V. Effect of oxygen nonstoichiometry on kinetics of oxygen exchange and diffusion in lanthanum-strontium cobaltites [Text] / M.V. Ananyev, E.Kh. Kurumchin, N.M. Porotnikova // Russian Journal of Electrochemistry. – 2010. – Vol. 46. – No 7. – P. 789–797.

[29] Боресков, Г.К. Гомомолекулярный изотопный обмен  $CO_2$  на окислах металлов IV периода [Текст] / Г.К. Боресков, Л.А. Касаткина, В.Г. Америков // Кинетика и катализ. – 1969. – Т. 10. – С. 102–112.

[30] Музыкантов, В.С. Гетерообмен и самодиффузия кислорода в системе  $O_2 - CO_2 - MoO_3$  [Текст] / В.С. Музыкантов, К.Ц. Чешкова, Г.К. Боресков. // Кинетика и катализ. – 1973. – Т. 14. – С. 432–439.

[31] Горелов, Г.П. Исследование обмена диоксида церия методом изотопного обмена с молекулярным кислородом [Текст] / Г.П. Горелов, Э.Х. Курумчин // Кинетика и катализ. – 1986. – Т. 27. – С. 1346–1351.

[32] Горелов, Г.П. Исследование обмена диоксида церия методом изотопного обмена с диоксидом углерода [Текст] / Г.П. Горелов, Э.Х. Курумчин. – Екатеринбург. УИФ «Наука»: Сб. Ионика твердого тела. – 1993. – С. 46–53.

[33] Sadykov, V.A. The effect of microwave sintering on stability and oxygen mobility of praseodymium nickelates-cobaltites and their nanocomposites [Text] / V.A. Sadykov [et al.] // Solid State Ionics. – 2016. – Vol. 288. – P. 76–81.

[34] Горгораки, В.И. Каталитические свойства NiO в реакции гомомолекулярного обмена кислорода [Текст] / В.И. Горгораки, Г.К. Боресков, Л.А. Касаткина // Кинетика и катализ. – 1966. – Т. 7. – С. 266–272.

[35] Касаткина, Л.А. Каталитическая активность двуокиси марганца в отношении реакции изотопного



обмена в молекулярном кислороде [Текст] / Л.А. Касаткина, В.Г. Америков // Кинетика и катализ. – 1966. – Т. 7. – С. 99–106.

[36] Adler, S.B. Mechanisms and rate laws for oxygen exchange on mixed-conducting oxide surfaces [Text] / S.B. Adler, X.Y. Chen, J.R. Wilson // Journal of Catalysis. – 2007. – Vol. 245. – P. 91–109.

[37] Америков, В.Г. Каталитическая активность оксидов железа, кобальта, никеля в отношении реакции изотопного обмена в молекулах двуокиси углерода [Текст] / В.Г. Америков, Г.К. Боресков, Л.А. Касаткина // Кинетика и катализ. – 1967. – Т. 8. – С. 646–653.

[38] Америков, В.Г. Исследование кинетики изотопного обмена  $\text{CO}_2$  на поверхности окиси хрома [Текст] / В.Г. Америков, Л.А. Касаткина, Г.Ю. Попова // Кинетика и катализ. – 1968. – Т. 9. – С. 429–432.

[39] Ищук, В.П. Гетерообмен кислорода твердого окисного электролита в атмосфере  $\text{CO} - \text{CO}_2$  [Текст] / В.П. Ищук [и др.] // Кинетика и катализ. – 1980. – Т. 21. – С. 714–720.

[40] Проект Zirconia [Электронный ресурс]. – Режим доступа:

<https://zirconiaproject.wordpress.com/devices/zirconia-318> – (Дата обращения: 27.09.2017).

[41] Kolchugin, A.A. The effect of copper on the properties of  $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$ -based cathodes or solid oxide fuel cells [Text] / A.A. Kolchugin [et al.] // Russian Journal of Electrochemistry. – 2015. – Vol. 51. – No 5. – P. 483–490.

[42] Pikalova, E.Yu. Influence of the synthesis method on the electrochemical properties of bilayer electrodes based on  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  and  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$  [Text] / E.Yu. Pikalova [et al.] // Solid State Ionics. – 2016. – Vol. 288. – P. 36–42.

[43] Shannon, R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies in interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Crystallographica. – 1976. – Vol. A32. – P. 751–767.

[44] Gilev, A.R. Synthesis, oxygen nonstoichiometry and total conductivity of  $(\text{La,Sr})_2(\text{Mn,Ni})\text{O}_{4+\delta}$  [Text] / A.R. Gilev [et al.] // Solid State Ionics. – 2015. – Vol. 279. – P. 53–59.

[45] Kim, H.-S. Isothermal Onsager matrices and acceptor size effect on mass/charge transport properties of  $\text{La}_{1.9}\text{A}_{0.1}\text{NiO}_{3.95+\delta}$  ( $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ) [Text] / H.-S. Kim [et al.] // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2014. – Vol. 16. – P. 16595–16605.

[46] Ruck, K. Structural, magnetic and dielectric properties of  $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) [Text] / K. Ruck [et al.] // Materials Research Bulletin. – 1998. – Vol. 34. – P. 1689–1697.

[47] Vashook, V.V. Oxygen nonstoichiometry and electrical conductivity of the solid solutions  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_y$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) [Text] / V.V. Vashook [et al.] // Solid State Ionics. – 1999. – V. 110. – P. 245–253.

[48] Nakamura, T. Oxygen nonstoichiometry and defect equilibrium in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  [Text] / T. Nakamura [et al.] // Solid State Ionics. – 2009. – V. 180. – P. 368–376.

[49] Bassat, J.M. Anisotropic Ionic Transport properties in  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  single crystals [Text] / J.M. Bassat, P. Odier, A. Villesuzanne, C. Marin, M. Pouchard // Solid State Ionics. – 2004. – Vol. 167. – P. 341–347.

[50] Nishiyama, S. Electrical conduction and thermoelectricity of  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  and  $\text{La}_2(\text{Ni,Co})\text{O}_{4+\delta}$  [Text] / S. Nishiyama, D. Sakaguchi, T. Hattori // Solid State Comm. – 1995. – Vol. 94. – P. 279–282.

[51] Goodenough, J. B. Further evidence for the coexistence of localized and itinerant 3d electrons in  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  [Text] / J.B. Goodenough, S. Ramasesha // Mat. Res. Bull. – 1982. – Vol. 17. – P. 383–390.

[52] Goodenough, J. Bond-length mismatch in intergrowth structures / J. B. Goodenough // J. Less-Common Met. – 19826. – Vol. 116. – P. 83–93.

[53] Bassat, J.M. The semiconductor-to-metal transition in question in  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $\delta > 0$  or  $\delta < 0$ ) [Text] / J.M. Bassat, P. Odier, J.P. Loup // J. Solid State Chem. – 1994. – Vol. 110. – P. 124–135.

[54] Nakamura, T. Electronic state of oxygen nonstoichiometric  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  at high temperatures [Text] / T. Nakamura [et al.] // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2009. – Vol. 11. – P. 3055–3062.

[55] Takeda, Y. Crystal chemistry and physical properties of  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$  ( $0 \leq x \leq 1.6$ ) / Y. Takeda [et al.] // Mat. Res. Bull. – 1990. – V. 25(3). – P. 293–306.

[56] Osinkin, D.A. The distribution of relaxation times as a tool for observation the evolution of electrode processes during long-term tests [Text] / D.A. Osinkin [et al.] // A.V. Pisareva // 13th International Meeting on Fundamental problems on solid state ionics / A.V. Pisareva, P.V. Pisarev, N.G. Bukun. – M., Granitsa, 2017. – P. 441–442.

[57] Flura, A., C. Identification and modelling of the oxygen gas diffusion impedance in SOFC porous electrodes: application to  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  [Text] / A. Flura [et al.] // Electrochimica Acta. – 2015. – Vol. 174. – P. 1030–1040.

[58] Zhao, K. Electrochemical evaluation of  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  as a cathode material for intermediate temperature solid oxide fuel cells [Text] / K. Zhao [et al.] // International journal of hydrogen energy. – 2014. – Vol. 39. – P. 7120–7130.

[59] Kim, T. Impedance studies of dense polycrystalline thin films of  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  [Text] / T. Kim [et al.] // Journal of Materials Chemistry. – 2007. – Vol. 17. – P. 1316–1320.

[60] Pikalova, E.Yu. Electrochemical behaviour of deficit neodymium nickelate doped with calcium [Text] / E.Yu. Pikalova, N.M. Bogdanovich, S.V. Plaksin // Zaykov, Yu.P. The first international conference on intellect-intensive technologies in power engineering (Physical chemistry and electrochemistry of molten and solid state electrolytes). Proceedings / Yu. P. Zaykov, M.V. Ananyev, V.P. Stepanov, D.A. Medvedev. – Ekaterinburg, Azhur publishing house, 2017. – P. 566–570.

[61] Ananyev, M.V. Oxygen isotope exchange in  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  [Text] / M.V. Ananyev [et al.] // Physical



Chemistry Chemical Physics. – 2016. – Vol. 18. – No 13. – P. 9102–9111.

[62] Adler, S.B. Limitations of charge-transfer models for mixed-conducting oxygen electrodes [Text] / S.B. Adler // *Solid State Ionics*. – 2000. – Vol. 135. – P. 603–612.

[63] Li, X. Enhancement of ionic transport in complex oxides through soft lattice modes and epitaxial strain [Text] / X. Li, N.A. Benedek. // *Chemistry of Materials*. – 2015. – Vol. 27. – P. 2647–2652.

[64] Minervini, L. Oxygen migration in  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  [Text] / L. Minervini [et al] // *Journal of Materials Chemistry*. – 2000. – Vol. 10. – P. 2349–2354.

[65] Sadykov, V.A. In situ X-ray diffraction studies of  $\text{Pr}_{2-x}\text{NiO}_{4+\delta}$  crystal structure relaxation caused by oxygen loss [Text] / V.A. Sadykov [et al] // *Solid State Ionics*. – 2014. – Vol. 262. – P. 918–922.

[66] Sadykov, V.A. Transport features in layered nickelates: correlation between structure, oxygen diffusion, electrical and electrochemical properties [Text] / V.A. Sadykov [et al] // <https://doi.org/10.1007/s11581-017-2279-3> [принята к печати].

[67] Boukamp, B.A. Interpretation of the Gerischer impedance in solid state ionics [Text] / B.A. Boukamp, H.J.M. Bouwmeester // *Solid State Ionics*. – 2003. – Vol. 157. – P. 29–33.

[68] Adler, S.B. Electrode kinetics of porous mixed-conducting oxygen electrodes [Text] / S.B. Adler [et.al] // *J. Electrochem. Soc.* – 1996. – Vol. 143. – P. 3554–3564.

[69] Lu Y. Measurement and modeling of the impedance characteristics of porous  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  electrodes [Text] / Y. Lu [et.al] // *J. Electrochem. Soc.* – 2009. – Vol. 156. – P. B513–B525.

[70] Lyskov, N.V. The effect of temperature and oxygen partial pressure on the reduction mechanism in the  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4/\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  system [Text] / N.V. Lyskov [et.al] // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2013. – Vol. 49. – No. 8. – P. 747–752.

[71] Gao Zh. A perspective on low-temperature solid oxide fuel cells [Text] / Zh. Gao [et. al] // *Energy Environ. Sci.* – 2016. – Vol. 9. – No 5. – P. 1602–1644.

## References

[1] Information and analytical magazine for professionals. Regional energy and energy savings (Информационно-аналитический журнал для профессионалов Региональная энергетика и энергосбережение). Available on: <https://energy.s-kon.ru/v-analiticheskom-tsentre-obsudili-perspektivy-razvitiya-raspredelenoj-energetiki-v-rossii/> (27.09.2017) (in Russ.).

[2] Arutyunov V.S., Lisichkin G.V. Energy resources of the 21st century: problems and forecasts. Can renewable energy sources replace fossil fuels? *Russian Chemical Review*, 2017;86(8):777–804.

[3] Gomez S.Y., Hotza D. Current developments in reversible solid oxide fuel cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016;61:155–174.

[4] Singhal S.C., Kendall K. High-temperature solid oxide fuel cells: fundamentals, design, and applications. New York: Elsevier Advanced Technology, 2003; 497 p.

[5] Adler S.B. Factors governing oxygen reduction in solid oxide fuel cell cathodes. *Chemical Reviews*, 2004;104(10):14791–4843.

[6] Istomin S.Y., Antipov E.V. Cathode materials based on perovskite-like transition metal oxides for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Russian Chemical Review*, 2013;82(7):686–700.

[7] Park E., Taniguchi S., Daio T., Chou J.-T., Sasaki K. Influence of cathode polarization on the chromium deposition near the cathode/electrolyte interface of SOFC. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014;39(3):1463–1475.

[8] Silva F.S., Souza T.M. Novel materials for solid oxide fuel cell technologies: A literature review. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017;42(41):26020–26036.

[9] Boehm E., Bassat J.-M., Dordor P., Mauvy F., Grenier J.-C., Stevens Ph. Oxygen diffusion and transport properties in non-stoichiometric  $\text{Ln}_{2-x}\text{NiO}_{4+\delta}$  oxides. *Solid State Ionics*, 2005;176(37–38):2717–2725.

[10] Sadykov V.A., Ereemeev N.F., Usoltsev V.V., Bobin A.S., Alikina G.M., Pelipenko V.V., Sadovskaya E.M., Muzykantov V.S., Bulgakov N.N., Uvarov N.F. Mechanism of oxygen transfer in layered lanthanide nickelates  $\text{Ln}_{2-x}\text{NiO}_{4+\delta}$  (Ln = La, Pr) and their nanocomposites with  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  and  $\text{Y}_2(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})_{1.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_{7-\delta}$  solid electrolytes. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2013;49(7):645–651.

[11] Hildenbrand N., Nammensma P., Blank D.H.A., Bouwmeester H.J.M., Boukamp B.A. Influence of configuration and microstructure on performance of  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  IT-SOFC cathodes. *Journal of Power Sources*, 2013;238:442–453.

[12] Chiu T.W., Wang W.-R., Wu J.-S. Synthesis of  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$  powders by using a glycine–nitrate combustion method for cathode application in intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Ceramic International*, 2015;41(1):S675–S679.

[13] Kolchugin A.A., Pikalova E.Yu., Bogdanovich N.M., Bronin D.I., Pikalov S.M., Plaksin S.V., Ananyev M.V., Eremin V.A. Structural, electrical and electrochemical properties of calcium-doped lanthanum nickelate. *Solid State Ionics*, 2016;288:48–53.

[14] Kolchina L.M., Lyskov N.V., Pestrikov P.P., Istomin S.Ya, Mazo G.N., Antipov E.V. Evaluation of  $\text{La}_{1.8-x}\text{Pr}_x\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_{4-\delta}$  oxides as cathode materials for IT-SOFCs. *Materials Chemistry and Physics*, 2015;165:91–96.

[15] Pikalova E.Yu., D.A. Medvedev, A.F. Khasanov Structure, stability, and thermomechanical properties of Ca-substituted  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , *Physics of Solid State*, 2017;59(4):694–702.

[16] Shen Y., Zhao H., Xu J., Zhang X., Zheng K., Świerczek K. Effect of ionic size of dopants on the lattice structure, electrical and electrochemical properties of  $\text{La}_2$



$x$ M $_x$ NiO $_{4+\delta}$  (M = Ba, Sr) cathode materials. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014;39(2):1023–1029.

[17] Yang J., Cheng J., Jiang Q., Wang Y., Wang R., Gao J. Preparation and electrochemical properties of strontium doped Pr $_2$ NiO $_4$  cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012;37(2):1746–1751.

[18] Bhoga S.S., Khandale A.P., Pahune B.S. Investigation on Pr $_{2-x}$ Sr $_x$ NiO $_{4+\delta}$  ( $x=0.3-1.0$ ) cathode materials for intermediate temperature solid oxide fuel cell. *Solid State Ionics*, 2014; 262:340–344.

[19] Kravchenko E., Khalyavin D., Zakharchuk K., Grins J., Svensson G., Pankov V., Yaremchenko A. High-temperature characterization of oxygen deficient K $_2$ NiF $_4$ -type Nd $_{2-x}$ Sr $_x$ NiO $_{4+\delta}$  ( $x \geq 1.0-1.6$ ) for potential SOFC/SOEC applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015;3:23852–23863.

[20] Pikalova E., Bogdanovich N., Kolchugin A., Medvedev D., Vedmid' L., Pikalov S., Plaksin S. Development of Pr $_{2-x}$ Ca $_x$ NiO $_4$  Cathode Materials for IT SOFC Based on Oxygen-Ion and Proton-Conducting Solid State Electrolytes, in Krope J., Olabi A.G., Goricanec D., Bozicnik S. 10th International Conference on Sustainable Energy and Environmental Protection: Hydrogen and Fuel Cells, University of Maribor Press, Bled, Slovenia, 2017, p. 87–96.

[21] Sadykov V., Sadovskaya E., Bobin A., Kharlamova T., Uvarov N., Ulikhin A., Argiris Ch., Sourkouni G., Stathopoulos V. Temperature-programmed C $^{18}$ O $_2$  SSITKA for powders of fast oxidation conductors: Estimation of oxygen self-diffusion coefficients. *Solid State Ionics*, 2015;271:69–72.

[22] Skinner S.J., Kilner J.A. Oxygen diffusion and surface exchange in La $_{2-x}$ Sr $_x$ NiO $_{4+\delta}$ . *Solid State Ionics*, 2000;135(1–4):709–712.

[23] Kilner J.A., Shaw C.K.M. Mass transport in La $_2$ Ni $_{1-x}$ Co $_x$ O $_{4+\delta}$  oxides with the K $_2$ NiF $_4$  structure. *Solid State Ionics*, 2002;154–155:523–527.

[24] Burriel M., Garcia G., Santiso J., Kilner J.A., Richard J.C.C., Skinner S.J. Anisotropic oxygen diffusion properties in epitaxial thin films of La $_2$ NiO $_{4+\delta}$ . *Journal of Materials Chemistry*, 2008;18:416–422.

[25] Pavlova S., Bespalko Y., Sadykov V., Ereemeev N., Krieger T., Sadovskaya E., Ishchenko A., Bobin A., Ulihin A., Uvarov N., Smirnova A. Structural and transport properties of doped LAMOX—Electrolytes for IT SOFC. *Solid State Ionics*, 2016;288:103–109.

[26] Sadykov V.A., Sadovskaya E.M., Uvarov N.F. Methods of isotopic relaxations for estimation of oxygen diffusion coefficients in solid electrolytes and materials with mixed ionic-electronic conductivity. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2015;51(5):458–467.

[27] Muzykantov V., Popovskii V., Borekov G. Kinetics of isotope exchange in a molecular oxygen – solid oxide system (Kinetyka izotopnogo obmena v sisteme molekulyarnyi kislorod – tverdyi okisel). *Kinetics and Catalysis*, 1964;5(4):624–629 (in Russ.)

[28] Ananyev M.V., Kurumchin E.Kh., Porotnikova N.M., Effect of oxygen nonstoichiometry on kinetics of

oxygen exchange and diffusion in lanthanum-strontium cobaltites. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2010;46(7):789–797.

[29] Borekov G.K., Kasatkina L.A., Amerikov V.G. Homomolecular isotope exchange of CO $_2$  on metal oxides of the IV period (Gomomolekulyarnyi izotopnyi obmen CO $_2$  na okislakh metallov IV perioda). *Kinetics and Catalysis*, 1969;10:102–112 (in Russ.).

[30] Muzykantov V.S., Cheshkova K.Ts., Borekov G.K., Heteroexchange and self-diffusion of oxygen in the O $_2$  – CO $_2$  – MoO $_3$  system (Geteroobmen i samodiffuziya kisloroda v sisteme O $_2$  – CO $_2$  – MoO $_3$ ). *Kinetics and Catalysis*, 1973; 14(2):432–439 (in Russ.).

[31] Gorelov G.P., Kurumchin E.Kh. Investigation of the exchange of cerium dioxide by isotopic exchange with molecular oxygen (Issledovanie obmena dioksida tseriya metodom izotopnogo obmena s molekulyarnym kislorodom). *Kinetics and Catalysis*, 1986;27(6):1346–1351 (in Russ.).

[32] Gorelov G.P., Kurumchin E.Kh. Investigation of the exchange of cerium dioxide by isotopic exchange with carbon dioxide (Issledovanie obmena dioksida tseriya metodom izotopnogo obmena s dioksidom ugleroda), Ekaterinburg, UIF “Nauka”: Ionika tverdogo tela, 1993, p. 46–53 (in Russ.).

[33] Sadykov V.A., Ereemeev N.F., Bolotov V.A., Tanashev Yu.Yu., Fedorova Yu.E., Amanbayeva D.G., Bobin A.S., Sadovskaya E.M., Muzykantov V.S., Pelipenko V.V., Lukashevich A.I., Krieger T.A., Ishchenko A.V., Smirnova A.L. The effect of microwave sintering on stability and oxygen mobility of praseodymium nickelates-cobaltites and their nanocomposites. *Solid State Ionics*, 2016;288:76–81.

[34] Gorgoraki V.I., Borekov G.K., Kasatkina L.A. Catalytic properties of NiO in homomolecular oxygen exchange reaction (Kataliticheskie svoistva NiO v reaktsii gomomolekulyarnogo obmena kisloroda). *Kinetics and Catalysis*, 1966;7(2):266–272 (in Russ.).

[35] Kasatkina L.A., Amerikov V.G. Catalytic activity of manganese dioxide with respect to the isotopic exchange reaction in molecular oxygen (Kataliticheskaya aktivnost' dvuokisi margantsa v otnoshenii reaktsii izotopnogo obmena v molekulyarnom kislorode). *Kinetics and Catalysis*, 1966;7(1):99–106 (in Russ.).

[36] Adler S.B., Chen X.Y., Wilson J.R. Mechanisms and rate laws for oxygen exchange on mixed-conducting oxide surfaces. *Journal of Catalysis*, 2007;245(1): 91–109.

[37] Amerikov V.G., Borekov G.K., Kasatkina L.A. Catalytic activity of oxides of iron, cobalt, nickel with respect to the isotopic exchange reaction in carbon dioxide molecules (Kataliticheskaya aktivnost' okislov zheleza, kobal'ta, nikelya v otnoshenii reaktsii izotopnogo obmena v molekulakh dvuokisi ugleroda). *Kinetics and Catalysis*, 1967;8(3):646–653 (in Russ.).

[38] Amerikov V.G., Kasatkina L.A., Popova G.Yu. Study of the kinetics of isotope exchange of CO $_2$  on the surface of chromium oxide (Issledovanie kinetiki izotopnogo obmena CO $_2$  na poverkhnosti okisi khroma), *Kinetics and Catalysis*, 1968;9(2):429–432. (in Russ.).



- [39] Ishchuk V.P., Kurumchin E.Kh., Perfil'ev M.V., Karpachev S.V. Heteroexchange of oxygen of solid oxide electrolyte in the atmosphere of CO-CO<sub>2</sub> (Geteroobmen kisloroda tverdogo okisnogo elektrolita v atmosfere CO – CO<sub>2</sub>). *Kinetics and Catalysis*, 1980;21(3):714–720. (in Russ.).
- [40] Project Zirconia, Website: <https://zirconiaproject.wordpress.com/devices/zirconia-318> [accessed 27.09.2017] (in Russ.).
- [41] Kolchugin A.A., Pikalova E.Yu., Bogdanovich N.M., Bronin D.I., The effect of copper on the properties of La<sub>1.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>NiO<sub>4+δ</sub>-based cathodes or solid oxide fuel cells. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2015;51(5):483–490.
- [42] Pikalova E.Yu., Bogdanovich N.M., Kolchugin A.A., Ananyev M.V., Pankratov A.A. Influence of the synthesis method on the electrochemical properties of bilayer electrodes based on La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> and LaNi<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub>. *Solid State Ionics*, 2016;288:36–42.
- [43] Shannon, R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies in interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica*, 1976;A32:751–767.
- [44] Gilev A.R., Kiselev E.A., Cherepanov V.A. Synthesis, oxygen nonstoichiometry and total conductivity of (La,Sr)<sub>2</sub>(Mn,Ni)O<sub>4+δ</sub>. *Solid State Ionics*, 2015;279:53–59.
- [45] Kim H.-S., Yoo H.-I. Isothermal Onsager matrices and acceptor size effect on mass/charge transport properties of La<sub>1.9</sub>A<sub>0.1</sub>NiO<sub>3.95+δ</sub> (A = Ca, Sr). *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014;16:16595–16605.
- [46] Ruck K., Krabbes G., Vogel I. Structural, magnetic and dielectric properties of La<sub>2-x</sub>Ca<sub>x</sub>NiO<sub>4+δ</sub> (x=0, 0.1, 0.2, 0.3). *Materials Research Bulletin*, 1999;34(10–11):1689–1697.
- [47] 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<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>NiO<sub>y</sub> (0≤x≤0.5). *Solid State Ionics*, 1999;110(3–4):245–253.
- [48] Nakamura T., Yashiro K., Sato K., Mizusaki J. Oxygen nonstoichiometry and defect equilibrium in La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>NiO<sub>4+δ</sub>. *Solid State Ionics*, 2009;180(4–5):368–376.
- [49] Bassat J.-M., Odier P., Villesuzanne A., Marin C., Pouchard M. Anisotropic ionic transport properties in La<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> single crystals. *Solid State Ionics*. 2004;167(3–4):341–347.
- [50] Nishiyama S., Sakaguchi D., Hattori T. Electrical conduction and thermoelectricity of La<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> and La<sub>2</sub>(Ni,Co)O<sub>4+δ</sub>. *Solid State Communications*, 1995;94(4):279–282.
- [51] Goodenough J. B., Ramasesha S. Further evidence for the coexistence of localized and itinerant 3d electrons in La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>. *Materials Research Bulletin*, 1982;17:383–390.
- [52] Goodenough J. B. Bond-length mismatch in intergrowth structures. *Journal of the Less Common Metals*, 1986;116(1):83–93.
- [53] Bassat J.M., Odier P., Loup J. P. The semiconductor-to-metal transition in question in La<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> (δ>0 or δ<0). *Journal of Solid State Chemistry*, 1994;110(1):124–135.
- [54] Nakamura T., Yashiro K., Sato K., Mizusaki J. Electronic state of oxygen nonstoichiometric La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>NiO<sub>4+δ</sub> at high temperatures. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2009;11:3055–3062.
- [55] Takeda Y., Kanno R., Sakano M., Yamamoto O., Takano M., Bando Y., Goodenough J.B. Crystal chemistry and physical properties of La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>NiO<sub>4</sub> (0 ≤ x ≤ 1.6). *Materials Research Bulletin*, 1990;25(3):293–306.
- [56] Osinkin D.A., Kolchugin A.A., Gavriluk A.L., Pikalova E.Yu., Bogdanovich N.M., Bronin D.I. The distribution of relaxation times as a tool for observation the evolution of electrode processes during long-term tests, in A.V. Pisareva, P.V. Pisarev, N.G. Bukun, 13th International Meeting on Fundamental problems on solid state ionics, M., Granitsa, 2017, p. 441–442.
- [57] Flura A., Nicollet C., Fourcade S., Vibhu V., Rougier A., Bassat J.-M., Grenier J-C. Identification and modelling of the oxygen gas diffusion impedance in SOFC porous electrodes: application to Pr<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub>. *Electrochimica Acta*, 2015;174:1030–1040.
- [58] Zhao K., Wang Y.-P., Chen M., Xu Q., Kim B.-H., Huang D.-P. Electrochemical evaluation of La<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> as a cathode material for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014;39(13):7120–7130.
- [59] Kim T., Wang S., Jacobson A.J., Chen C. Impedance studies of dense polycrystalline thin films of La<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub>. *Journal of Materials Chemistry*, 2007;17(13):1316–1320.
- [60] Pikalova E.Yu., Bogdanovich N.M., Plaksin S.V. Electrochemical behaviour of deficit neodimium nickelate doped with calcium (Elektrokhimicheskoe povedenie defitsitnogo sloistogo nikelata neodima, dopirovannogo kal'tsiem), in Zaykov Yu.P., Ananyev M.V., Stepanov V.P., Medvedev D.A., The first international conference on intellect-intensive technologies in power engineering (Physical chemistry and electrochemistry of molten and solid state electrolytes). Proceedings, Ekaterinburg, Azhur publishing house, 2017, p. 566–570 (in Russ.).
- [61] Ananyev M.V., Tropin E.S., Eremin V.A., Farlenkov A.S., Smirnov A.S., Kolchugin A.A., Porotnikova N.M., Khodimchuk A.V., Berenov A.V., Kurumchin E.Kh. Oxygen isotope exchange in La<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub>. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016;18(13):9102–9111.
- [62] Adler S.B. Limitations of charge-transfer models for mixed-conducting oxygen electrodes. *Solid State Ionics*, 2000;135(1–4):603–612.
- [63] Li X., Benedek N.A. Enhancement of ionic transport in complex oxides through soft lattice modes and epitaxial strain. *Chemistry of Materials*, 2015;27(7):2647–2652.
- [64] Minervini L., Grimes R.W., Kilner J.A., Sickafus K.E. Oxygen migration in La<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub>. *Journal of Materials Chemistry*, 2000;10:P. 2349–2354.

[65] Sadykov V., Okhlupin Yu., Yermeev N., Vinokurov Z., Shmakov A., Balyaev V., Unarov N., Mertens J. In situ X-ray diffraction studies of  $\text{Pr}_{2-x}\text{NiO}_{4+\delta}$  crystal structure relaxation caused by oxygen loss. *Solid State Ionics*, 2014;262:918–922.

[66] Sadykov V.A., Sadvovskaya E.M., Pikalova E.Yu., Kolchugin A.A., E. A. Filonova, Pikalov S.M., Eremeev N.F., Ishchenko A.V., Lukashevich A.I., Bassat J.-M. Transport features in layered nickelates: correlation between structure, oxygen diffusion, electrical and electrochemical properties. *energoberezhenie*. Available on: <https://doi.org/10.1007/s11581-017-2279-3> ( 24.09.2017).

[67] Boukamp B.A., Bouwmeester H.J.M. Interpretation of the Gerischer impedance in solid state ionics. *Solid State Ionics*, 2003;157(1–4):29–33.

[68] Adler S.B. Electrode kinetics of porous mixed-conducting oxygen electrodes. *Journal of Electrochemical Society*, 1996;143(11):3554–3564.

[69] Lu Y.X., Kreller C., Adler S.B., Measurement and modeling of the impedance characteristics of porous  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  electrodes. *Journal of Electrochemical Society*, 2009;156(4):B513–B525.

[70] Lyskov N.V., Mazo G.N., Leonova L.S., Kolchina L.M., Istomin S.Ya., Antipov E.V. The effect of temperature and oxygen partial pressure on the reduction mechanism in the  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4/\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  system. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2013;49(8):747–752.

[71] Gao Zh., Moggi L.V., Miller E.C., Railsback J.G., Barnett S.A. A perspective on low-temperature solid oxide fuel cells. *Energy Environ. Sci.*, 2016;9(5):1602–1644.

Транслитерация по BSI



Международный инвестиционный Форум  
Ветроэнергетика 2018

16–17 мая 2018, Ульяновск

Международный инвестиционный Форум «Ветроэнергетика 2018» – это профессиональная площадка для привлечения инвестиций в ветроэнергетику России, а также обмена опытом, поиска решений и консолидации усилий представителей бизнеса и власти для эффективной реализации новых крупнейших проектов региона и активизации социально-экономического развития региона.

#### САМОЕ ИНТЕРЕСНОЕ В ПРОГРАММЕ

##### ДЕБАТЫ ЛИДЕРОВ:

Правительство, инвесторы, поставщики технологий и оборудования. Субсидии и государственная поддержка

##### ВАЖНО!

Технический визит на площадку ветропарка Ульяновской области

**Ветропарк в Красном Яре (Ульяновская область)** – уникальный пилотный проект по созданию первого российского промышленного парка ветроэнергетики. Парк строится финской корпорацией Fortum. Объем инвестиций в проект оценивается в 65 миллионов евро. Мощность станции составит 35 мегаватт: в парке будет возведено 14 ветробашен по 2,5 мегаватта каждая. Вырабатываемая энергия пойдет в общую энергосистему. Предварительное соглашение о создании консорциума по строительству парка ветрогенерирующих мощностей в Ульяновской области было подписано в ноябре 2016 г. На строительную площадку в Красном Яре Fortum вышла в декабре 2016 г.

##### ФОКУС-СЕССИЯ:

Локализация производства – какое оборудование необходимо российской ветроэнергетике?

##### 30+ ИНВЕСТИЦИОННЫХ ПРОЕКТОВ

по развитию ветропарков со сроком реализации 2018–2022 гг. из всех регионов России

##### ПРАКТИЧЕСКИЕ ПРИМЕРЫ

развития ветроэнергетики от мировых лидеров из Германии, Испании, Франции, Италии, Великобритании

##### БЫСТРО И ЭФФЕКТИВНО!

Роуд-шоу и специализированная выставка инновационных технологий и оборудования от мировых лидеров

[www.windrussiaconference.com](http://www.windrussiaconference.com)

