

УДК 546.72.451:538.245

**ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ  
И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СЛОИСТЫХ НИКЕЛАТОВ  
 $\text{Ln}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$  (Ln – La, Pr, Nd;  $x = 1,0-1,6$ )****Е. С. КРАВЧЕНКО<sup>1)</sup>, К. В. ЗАХАРЧУК<sup>2)</sup>, В. В. ПАНЬКОВ<sup>1)</sup>, А. А. ЯРЕМЧЕНКО<sup>2)</sup>**<sup>1)</sup>Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Республика Беларусь<sup>2)</sup>СИСЕКО – Авейровский институт материалов, Университет Авейро, 3810-193, г. Авейро, Португалия

Высокотемпературная кислородная нестехиометрия и электропроводность никелатов  $\text{Ln}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$  (Ln – La, Pr, Nd;  $x = 1,0-1,6$ ) были исследованы в целях потенциального применения данных материалов в качестве катодов твердооксидных топливных элементов. Установлено, что при атмосферном давлении кислорода все изученные никелаты сохраняют тетрагональную структуру типа  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  до 1000 °С минимум и являются дефицитными по кислороду при температурах выше 500 °С. Кислородная нестехиометрия увеличивается с ростом температуры и повышением концентрации стронция в ряду  $\text{Ln}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$ . В окислительных условиях при температурах 500–1000 °С данные никелаты обладают металлической проводимостью *p*-типа. Наибольшая электропроводность наблюдалась для составов с содержанием стронция  $x = 1,2$  для каждой из систем (260–400 См · см<sup>-1</sup> в зависимости от редкоземельного элемента). Неодимсодержащие никелаты характеризуются наиболее высокой концентрацией кислородных вакансий во всем исследованном интервале составов.

**Ключевые слова:** никелат; твердооксидные топливные элементы; кислородный электрод; кислородная нестехиометрия; электропроводность.

**HIGH-TEMPERATURE OXYGEN NONSTOICHIOMETRY  
AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF LAYERED  
 $\text{Ln}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$  (Ln – La, Pr, Nd;  $x = 1.0-1.6$ ) NICKELATES****E. S. KRAVCHENKO<sup>a</sup>, K. V. ZAKHARCHUK<sup>b</sup>, V. V. PANKOV<sup>a</sup>, A. A. YAREMCHENKO<sup>b</sup>**<sup>a</sup>Belarusian State University, Nezavisimosti avenue, 220030, Minsk, Republic of Belarus<sup>b</sup>CICECO – Aveiro Institute of Materials, University of Aveiro, 3810-193, Aveiro, Portugal

Corresponding author: che.kravchenko@gmail.com

High-temperature oxygen nonstoichiometry and electrical conductivity of  $\text{Ln}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$  (Ln – La, Pr, Nd;  $x = 1.0-1.6$ ) nickelates were evaluated for potential application as oxygen electrodes of solid oxide fuel cells. In air,

**Образец цитирования:**

Кравченко Е. С., Захарчук К. В., Паньков В. В., Яремченко А. А. Высокотемпературная кислородная нестехиометрия и электропроводность слоистых никелатов  $\text{Ln}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$  (Ln – La, Pr, Nd;  $x = 1,0-1,6$ ) // Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия. 2017. № 1. С. 43–49.

**For citation:**

Kravchenko E. S., Zakharchuk K. V., Pankov V. V., Yaremchenko A. A. High-temperature oxygen nonstoichiometry and electrical conductivity of layered  $\text{Ln}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$  (Ln – La, Pr, Nd;  $x = 1.0-1.6$ ) nickelates. *J. Belarus. State Univ. Chem.* 2017. No. 1. P. 43–49 (in Russ.).

**Авторы:**

**Екатерина Степановна Кравченко** – аспирантка кафедры физической химии химического факультета.

**Кирилл Владимирович Захарчук** – научный сотрудник факультета материаловедения и керамики.

**Владимир Васильевич Паньков** – доктор химических наук, профессор; заведующий кафедрой физической химии химического факультета.

**Алексей Александрович Яремченко** – кандидат химических наук; старший научный сотрудник факультета материаловедения и керамики.

**Authors:**

**Ekaterina Kravchenko**, postgraduate student at the department of physical chemistry, faculty of chemistry.

che.kravchenko@gmail.com

**Kiryl Zakharchuk**, researcher at the department of materials and ceramic engineering.

k.zakharchuk@ua.pt

**Vladimir Pankov**, doctor of science (chemistry), full professor; head of the department of physical chemistry, faculty of chemistry.

pankov@bsu.by

**Aleksey Yaremchenko**, PhD (chemistry); principal researcher at the department of materials and ceramic engineering.

ayaremchenko@ua.pt

all studied nickelates were found to maintain tetragonal  $K_2NiF_4$ -type structure up to 1000 °C and to demonstrate oxygen deficiency above 500 °C. Oxygen nonstoichiometry increases with temperature and with strontium content in A sublattice.  $Ln_{2-x}Sr_xNiO_{4-\delta}$  nickelates possess *p*-type metallic-like electrical conductivity under oxidizing atmosphere at 500–1000 °C. In each series, the highest conductivity (260–400 S · cm<sup>-1</sup>, depending on rare-earth element) was observed for the composition with  $x = 1.2$ . Neodymium-containing nickelates demonstrate highest concentration of oxygen vacancies in the studied composition range.

**Key words:** nickelate; solid oxide fuel cells; oxygen electrode; oxygen nonstoichiometry; electrical conductivity.

## Введение

Твердые растворы  $Ln_{2-x}Sr_xNiO_{4\pm\delta}$  ( $Ln - La, Pr, Nd$ ) с перовскитоподобной слоистой структурой типа  $K_2NiF_4$  первоначально привлекли внимание ученых после открытия сверхпроводимости в изоструктурных оксидах  $La_{2-x}Ba_xCuO_4$  [1]. Сначала изучались главным образом низкотемпературные (ниже 400 К) магнитные [2; 3] и электрические свойства этих оксидов [4; 5]. Однако более поздние исследования показали, что благодаря наличию смешанного ионно-электронного транспорта слоистые никелаты представляют интерес в качестве материалов высокотемпературных электрохимических устройств, в частности электродов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) и мембранных реакторов для конверсии легких углеводородов [6–9]. Твердые растворы  $Ln_{2-x}Sr_xNiO_{4\pm\delta}$  являются производными от соединений  $Ln_2NiO_{4\pm\delta}$ , которые принадлежат к семейству сложных оксидов  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ) со слоистой структурой Раддлеса – Поппера. В данной кристаллической структуре *n* перовскитных слоев  $ABO_3$  чередуются со слоем типа каменной соли АО вдоль оси *c* [6]. Ионный транспорт в указанных оксидах обусловлен наличием структурных дефектов – междоузельных ионов кислорода в слоях АО и/или кислородных вакансий в перовскитных слоях. Иначе говоря, значительный уровень нестехиометрии  $\delta$  при повышенных температурах является ключевой характеристикой в прогнозировании электрохимической активности электродов. Кислородоизбыточные фазы характерны для незамещенных никелатов  $Ln_2NiO_{4+\delta}$  и их производных с малой концентрацией заместителя. Замещение катионов  $Ln^{3+}$  в А-подрешетке катионами с меньшей степенью окисления, такими как ионы стронция ( $Sr^{2+}$ ), может приводить к увеличению концентрации электронных дырок, что выражается в изменении степени окисления катионов в В-подрешетке ( $Ni^{2+} \rightarrow Ni^{3+}$ ), или к образованию кислородных вакансий. Результаты работ [10; 11] свидетельствуют о том, что оба механизма компенсации заряда реализуются в никелатах  $Ln_{2-x}Sr_xNiO_{4-\delta}$  с высокой концентрацией стронция ( $x > 1,0$ ), причем часть ионов никеля проявляют формальную степень окисления +4, что является довольно нехарактерным состоянием для ионов никеля. Кроме того, при высоких температурах поведение никелатов с большим содержанием стронция также отличается от никелатов с малым содержанием стронция: никелаты с  $x > 1,0$  являются кислорододефицитными при повышенных температурах, в то время как никелаты с малым содержанием стронция – кислородоизбыточными [12]. Также была отмечена корреляция между концентрацией стронция и электропроводностью никелатов [8; 10; 12]. Все это дает основание предполагать, что никелаты с высоким содержанием стронция могут являться электродными материалами для ТОТЭ.

Цель настоящей работы – исследование базовых высокотемпературных свойств никелатов  $Ln_{2-x}Sr_xNiO_{4-\delta}$  ( $Ln - La, Pr, Nd; x = 1,0-1,6$ ), включая кислородную нестехиометрию и электрическую проводимость как функцию температуры и парциального давления кислорода, а также их оценка как потенциальных электродных материалов ТОТЭ.

## Материалы и методы исследования

Оксидные соединения систем  $Ln_{2-x}Sr_xNiO_{4-\delta}$  ( $Ln - La, Pr, Nd$ ) были получены методом Печини. Подробная методика синтеза приведена в [11]. Для получения керамики порошки прессовались и спекались при 1250 °C в течение 5 ч в потоке кислорода.

В целях проведения высокотемпературных рентгенографических исследований использовался дифрактометр PANalytical X'Pert PRO MRD ( $CuK_\alpha$ -излучение), оборудованный реакционной камерой Anton-Paar XRK900. Высокотемпературные дифрактограммы были записаны на воздухе в режиме термоциклирования от комнатной температуры до 900 °C через каждые 100 °C со скоростью нагрева/охлаждения 5 °C/мин и временем установления равновесия 10 мин перед каждой записью рентгенограммы. Структурные параметры были рассчитаны с использованием программного пакета *FullProf*.

Из спеченных керамических образцов вырезались прямоугольные бруски, которые затем полировались для измерения электрической проводимости. Экспериментальная плотность рассчитывалась на основании массы и геометрических размеров образцов. Электрическая проводимость была измерена четырехзондовым методом на постоянном токе в зависимости от температуры при 500–1000 °С в атмосфере воздуха и в зависимости от парциального давления кислорода при 700–900 °С в интервале  $p(\text{O}_2)$  от  $5 \cdot 10^{-4}$  до 0,21 атм. Для создания нужного парциального давления использовались газовые смеси кислорода и азота. Парциальное давление кислорода в газовой смеси контролировалось с помощью электрохимического твердоэлектролитного кислородного сенсора на основе стабилизированного диоксида циркония.

Термогравиметрический анализ был выполнен на приборе Setaram SetSys 16/18 (чувствительность 0,4 мкг) в температурном диапазоне 25–1000 °С на воздухе с постоянной скоростью нагрева/охлаждения 2 °С/мин. Абсолютное содержание кислорода определялось термогравиметрически путем восстановления оксидов до металлического никеля, оксида стронция SrO и оксида лантаноида  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  в газовой смеси водорода и азота (10 %  $\text{H}_2$  – 90 %  $\text{N}_2$ ) при температурах 950–1100 °С.

### Результаты исследований и их обсуждение

Методом рентгенофазового анализа было установлено, что все синтезированные керамические материалы  $\text{Ln}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$  ( $\text{Ln} - \text{La, Pr, Nd}$ ;  $x = 1,0-1,6$ ) обладают тетрагональной структурой типа  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ , которая сохраняется в окислительных условиях как минимум до 1000 °С. Следует отдельно отметить устойчивость тетрагональной структуры твердых растворов  $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$  в исследованном интервале температур и парциальных давлений кислорода, тогда как незамещенный  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  является нестабильным в окислительных условиях при температурах ниже 950 °С [13]. Следовые количества NiO были обнаружены во всех составах с  $x = 1,0$ . Керамика  $\text{Ln}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$ , спеченная при 1250 °С, была пористой, с относительной плотностью 70–85 %. Увеличение температуры спекания не представлялось возможным вследствие быстрого роста зерен и развития микротрещин, ведущих к хрупкости керамических образцов. Развитие микротрещин в керамике связано с анизотропным термическим расширением кристаллической решетки, прогрессирующим с ростом температуры, в результате чего удлинение элементарной ячейки вдоль кристаллографической оси  $c$  заметно превосходит расширение в плоскости  $ab$  [11]. Это вызывает значительные внутренние напряжения в поликристаллических образцах при их охлаждении, которые не могут быть подавлены за счет пор, вместо которых образуются многочисленные микротрещины.

График зависимости кислородной нестехиометрии от температуры в атмосфере воздуха для трех никелатных фаз  $\text{Ln}_{0,4}\text{Sr}_{1,6}\text{NiO}_{4-\delta}$  ( $\text{Ln} - \text{La, Pr, Nd}$ ), у которых концентрация заместителя в А-подрешетке наибольшая, приведен на рис. 1, а. Из данного рисунка следует, что при высоких температурах (600–900 °С), которые являются эксплуатационными температурами ТОТЭ, исследуемые фазы имеют высокий уровень кислородной нестехиометрии ( $\delta_{600\text{ }^\circ\text{C}} \sim 0,12-0,17$ ;  $\delta_{900\text{ }^\circ\text{C}} \sim 0,35-0,39$ ). Заметим, что по сравнению с замещенными никелатными фазами  $\text{Ln}_{0,4}\text{Sr}_{1,6}\text{NiO}_{4-\delta}$  кислородная нестехиометрия незамещенных никелатов  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $\text{Ln} - \text{La, Pr, Nd}$ ) слабее зависит от температуры и ее значения являются сопоставимыми на нижней границе температурной области ( $\delta_{600\text{ }^\circ\text{C}} \sim 0,10-0,15$ ), но меньше в 2,5–3,0 раза на верхней границе температурной области ( $\delta_{900\text{ }^\circ\text{C}} \sim 0,08-0,12$ ) [13]. Сравнивая никелаты  $\text{Ln}_{0,4}\text{Sr}_{1,6}\text{NiO}_{4-\delta}$  ( $\text{Ln} - \text{La, Pr, Nd}$ ) с одинаковым максимальным содержанием стронция, можно заметить, что кислородная нестехиометрия варьируется в пределах  $\sim 0,05$  атома кислорода на формульную единицу в зависимости от вида редкоземельного элемента в А-подрешетке;  $\text{Nd}_{0,4}\text{Sr}_{1,6}\text{NiO}_{4-\delta}$  является наиболее кислорододефицитным составом во всей исследуемой температурной области.

Анализ рис. 1, б, где проиллюстрировано изменение кислородной нестехиометрии для каждой из систем  $\text{Ln}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$  ( $\text{Ln} - \text{La, Pr, Nd}$ ) в зависимости от концентрации стронция  $x$  при 800 °С, показывает, что увеличение степени акцепторного типа замещения лантаноидного элемента  $\text{Ln}^{3+}$  стронцием  $\text{Sr}^{2+}$  приводит к значительному увеличению числа кислородных вакансий, что подтверждается формой кривой изменения кислородной нестехиометрии, у которой плавный наклон меняется к резкому при переходе от составов с  $x = 1,0$  до  $x = 1,6$ . Из рис. 1 следует, что как для температурной зависимости (а), так и для концентрационной зависимости (б) изменения кислородной нестехиометрии носят схожий характер для всех трех систем. Отмечается несколько меньшая зависимость кислородной нестехиометрии от температуры и концентрации стронция для системы  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$ . Все составы ряда  $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$  характеризуются более низким дефицитом кислорода, что может быть объяснено тенденцией празеодима к средней степени окисления выше +3 в оксидных соединениях на воздухе.

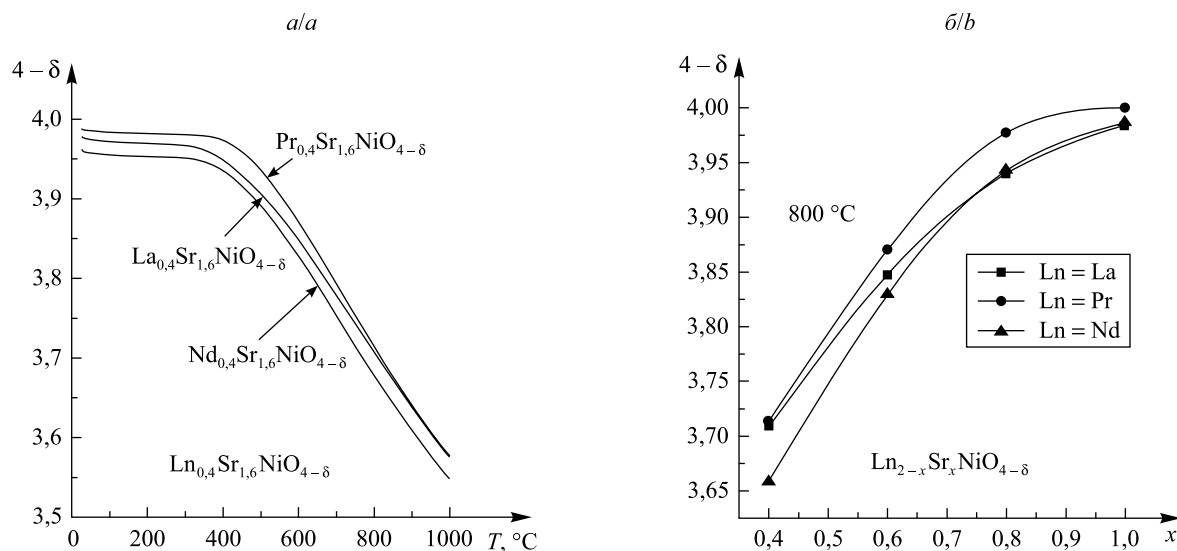


Рис. 1. Зависимость кислородной нестехиометрии  $\text{Ln}_{0,4}\text{Sr}_{1,6}\text{NiO}_{4-\delta}$  (Ln – La, Pr, Nd) от температуры в атмосфере воздуха (а); никелатов  $\text{Ln}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$  (Ln – La, Pr, Nd;  $x = 1,0-1,6$ ) от содержания стронция при 800 °С в атмосфере воздуха (б)

Fig. 1. Dependence of oxygen nonstoichiometry on temperature for  $\text{Ln}_{0,4}\text{Sr}_{1,6}\text{NiO}_{4-\delta}$  (Ln – La, Pr, Nd) in air (a) and on strontium content for  $\text{Ln}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$  (Ln – La, Pr, Nd;  $x = 1.0-1.6$ ) at 800 °C in air (b)

Температурная зависимость изменения электропроводности ( $\sigma$ ) для трех никелатов  $\text{Ln}_{0,4}\text{Sr}_{1,6}\text{NiO}_{4-\delta}$  (Ln – La, Pr, Nd) одинакового концентрационного состава, отличающихся лантаноидом, приведена на рис. 2, а. Данные никелаты характеризуются металлическим типом электропроводности, это объясняется тем, что при повышении температуры происходит потеря кислорода никелатами, приводящая к увеличению числа разорванных цепочек Ni—O, по которым осуществляется электронный транспорт. Наибольшей электропроводностью во всей температурной области обладает образец  $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{1,6}\text{NiO}_{4-\delta}$ . Различия в значениях электропроводности между одинаковыми концентрационными составами  $\text{Ln}_{0,4}\text{Sr}_{1,6}\text{NiO}_{4-\delta}$  (Ln – La, Pr, Nd) могут быть объяснены микроструктурными эффектами керамик, как было показано в [11; 14]. Стоит подчеркнуть, что все исследуемые никелаты обладают довольно большими значениями электропроводности – выше  $100 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$  при 800 °С на воздухе, что более чем достаточно для применения в качестве электродного материала.

В каждой системе  $\text{Ln}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$  (Ln – La, Pr, Nd), как следует из рис. 2, б, при увеличении концентрации стронция до  $x = 1,2$  электропроводность сначала увеличивается, а затем при дальнейшем повышении содержания стронция уменьшается. Последний факт частично можно объяснить уменьшением числа носителей заряда (электронных дырок), которые находятся в равновесии с кислородными вакансиями, что описывается условием электронейтральности кристалла:

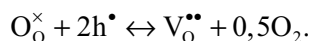
$$[\text{Sr}'_{\text{La}}] = [\text{Ni}^{\bullet}_{\text{Ni}}] + 2[\text{Ni}^{\bullet\bullet}_{\text{Ni}}] + 2[\text{V}^{\bullet\bullet}_{\text{O}}]$$

или

$$x = p + 2\delta,$$

где  $p$  – концентрация электронных дырок, формально эквивалентных катионам никеля  $\text{Ni}^{\bullet}_{\text{Ni}} = \text{Ni}^{3+}$  и  $\text{Ni}^{\bullet\bullet}_{\text{Ni}} = \text{Ni}^{4+}$ . Расчет концентрации электронных дырок с помощью приведенного соотношения из данных по кислородной нестехиометрии показал прямую корреляцию между величинами  $p$  и  $\sigma$ : зависимости концентрации электронных носителей заряда и проводимости от состава аналогичны. В частности, для каждой системы  $\text{Ln}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$  ( $x = 1,0-1,6$ ) керамика с  $x = 1,2$  характеризуется наибольшей концентрацией электронных дырок, что и объясняет более высокую электропроводность никелата данного состава.

Графики зависимостей электрической проводимости от парциального давления кислорода для составов  $\text{LnSrNiO}_{4-\delta}$  при 900 °С и  $\text{Ln}_{0,4}\text{Sr}_{1,6}\text{NiO}_{4-\delta}$  (Ln – La, Pr, Nd) при 800 °С приведены на рис. 3. Электропроводность керамики уменьшается при понижении парциального давления кислорода вследствие того, что выход кислорода из кристаллической решетки сопровождается уменьшением концентрации электронных дырок:



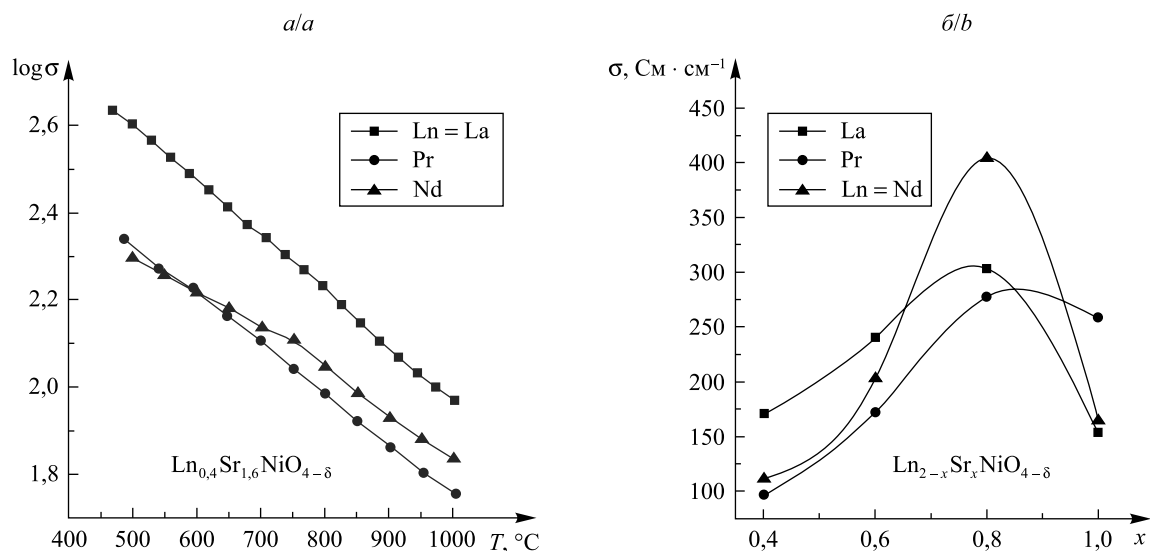


Рис. 2. Зависимость электропроводности никелатов  $\text{Ln}_{0.4}\text{Sr}_{1.6}\text{NiO}_{4-\delta}$  (Ln – La, Pr, Nd) от температуры в атмосфере воздуха (а); систем  $\text{Ln}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$  (Ln – La, Pr, Nd;  $x = 1.0-1.6$ ) от содержания стронция при 800 °С в атмосфере воздуха (б)

Fig. 2. Dependence of electrical conductivity on temperature for  $\text{Ln}_{0.4}\text{Sr}_{1.6}\text{NiO}_{4-\delta}$  (Ln – La, Pr, Nd) nickelates in air (а) and on strontium content for  $\text{Ln}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$  (Ln – La, Pr, Nd;  $x = 1.0-1.6$ ) nickelates at 800 °C in air (б)

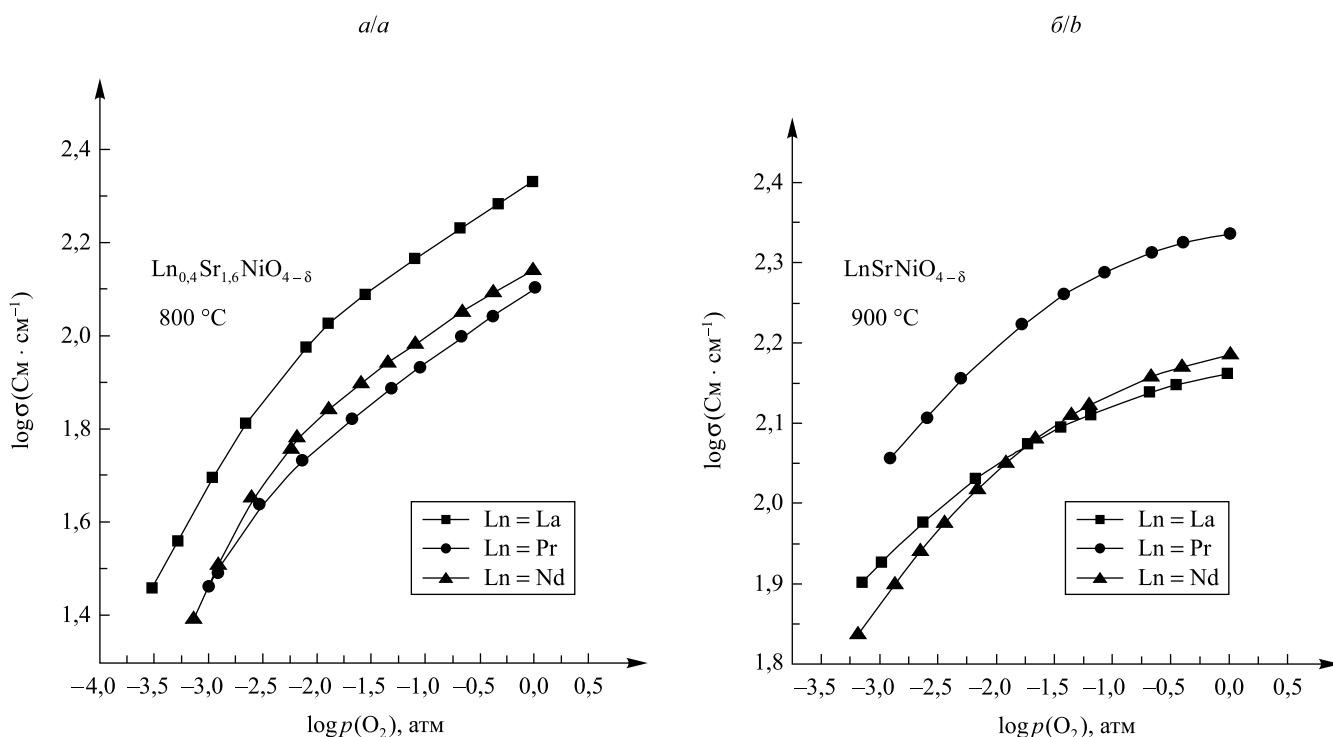


Рис. 3. Зависимость электрической проводимости от парциального давления кислорода для составов  $\text{Ln}_{0.4}\text{Sr}_{1.6}\text{NiO}_{4-\delta}$  (Ln – La, Pr, Nd) при 800 °С (а);  $\text{LnSrNiO}_{4-\delta}$  при 900 °С (б)

Fig. 3. Oxygen partial pressure dependence of electrical conductivity for  $\text{Ln}_{0.4}\text{Sr}_{1.6}\text{NiO}_{4-\delta}$  (Ln – La, Pr, Nd) at 800 °C (а) and  $\text{LnSrNiO}_{4-\delta}$  at 900 °C (б)

Данный факт подтверждает, что электронный транспорт осуществляется носителями  $p$ -типа. Составы с большим содержанием стронция  $\text{Ln}_{0.4}\text{Sr}_{1.6}\text{NiO}_{4-\delta}$  (см. рис. 3, а) показывают более сильную зависимость электропроводности от парциального давления кислорода по сравнению с составами  $\text{LnSrNiO}_{4-\delta}$  (см. рис. 3, б), что, как было отмечено в [14], связано с более сильными изменениями  $\delta$

от  $p(\text{O}_2)$  у составов с большим содержанием стронция. Несмотря на уменьшение электронной проводимости с понижением  $p(\text{O}_2)$ , все исследуемые составы показывают достаточно высокий уровень электропроводности в окислительных условиях. Даже для наиболее замещенных никелатов  $\text{Ln}_{0.4}\text{Sr}_{1.6}\text{NiO}_{4-\delta}$  электронная проводимость составляет более  $20 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$  при  $p(\text{O}_2) = 10^{-3}$  атм и температуре  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , что является допустимой величиной для электродного материала [15].

Принимая во внимание полученные данные по высокой кислородной нестехиометрии и электропроводности, следует ожидать, что никелаты  $\text{Ln}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$  с высоким содержанием стронция являются смешанными ионно-электронными проводниками с заметным вкладом ионной составляющей в общую электрическую проводимость и, соответственно, представляют интерес в качестве материалов кислородных электродов ТОТЭ.

### Заключение

В результате проведенной работы был синтезирован ряд оксидов  $\text{Ln}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$  ( $\text{Ln} - \text{La, Pr, Nd}$ ;  $x = 1,0-1,6$ ). Установлено, что все полученные материалы имеют тетрагональную структуру типа  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  и сохраняют ее вплоть до  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  на воздухе.

Все синтезированные никелатные фазы в окислительных условиях при повышенных температурах являются кислорододефицитными. Кислородная нестехиометрия увеличивается с температурой и содержанием стронция в никелате. В зависимости от лантаноида в А-подрешетке  $\delta$  может варьироваться в пределах 0,05 атома кислорода на формульную единицу. Наибольшей концентрацией кислородных вакансий во всей области температур и концентраций стронция характеризуется система  $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$ .

Установлено, что все исследуемые никелаты в температурной области  $500-1000 \text{ }^\circ\text{C}$  обладают металлической проводимостью  $p$ -типа. В каждой системе наибольшей электропроводностью при  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  на воздухе обладает состав с концентрацией стронция  $x = 1,2$  ( $260-400 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$  в зависимости от редкоземельного элемента), что коррелирует с наибольшей рассчитанной концентрацией носителей заряда (электронных дырок) у данных составов. Было установлено, что увеличение концентрации стронция в пределах каждой системы от  $x = 1,0$  до  $x = 1,6$  приводит к более ярко выраженной зависимости электрической проводимости от изменений парциальных давлений кислорода.

Сочетание высоких значений электропроводности и кислородной нестехиометрии позволяет предполагать значительный уровень смешанной ионно-электронной проводимости в исследованных никелатах, а также рассматривать данные фазы в качестве потенциальных материалов кислородных электродов твердооксидных топливных элементов.

### Библиографические ссылки

1. Müller K. A., Bednorz J. G. The discovery of a class of high-temperature superconductors // *Science*. 1987. Vol. 237, № 4819. P. 1133–1139.
2. High-Energy Spin Dynamics in  $\text{La}_{1.69}\text{Sr}_{0.31}\text{NiO}_4$  / P. Bourges [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* 2003. Vol. 90, № 14. Article ID 147202.
3. Stripe order and magnetic transitions in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$  / P. G. Freeman [et al.] // *Phys. Rev. B*. 2004. Vol. 70, № 2. Article ID 024413.
4. Kakol Z., Spalek J., Honig J. M. Superconductivity and antiferromagnetism in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$  // *J. Solid State Chem.* 1989. Vol. 79, № 2. P. 288–292.
5. Sreedhar K., Honig J. M. Low-Temperature Electron Transport Properties of  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$  with  $0.5 \leq x \leq 1.3$  // *J. Solid State Chem.* 1994. Vol. 111, № 1. P. 147–150.
6. Oxides of the  $\text{AMO}_3$  and  $\text{A}_2\text{MO}_4$ -type: structural stability, electrical conductivity and thermal expansion / M. Al Daroukh [et al.] // *Solid State Ion.* 2003. Vol. 158, № 1/2. P. 141–150.
7. Ionic transport in oxygen-hyperstoichiometric phases with  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -type structure / V. V. Kharton [et al.] // *Solid State Ion.* 2001. Vol. 143, № 3/4. P. 337–353.
8. Oxygen nonstoichiometry and some transport properties of  $\text{LaSrNiO}_{4-\delta}$  nickelate / V. V. Vashook [et al.] // *Solid State Ion.* 2000. Vol. 131, № 3. P. 329–336.
9. Oxygen ion transport in  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ -based ceramics / V. Kharton [et al.] // *J. Mat. Chem.* 1999. Vol. 9, № 10. P. 2623–2629.
10. Composition and conductivity of some nickelates / V. V. Vashook [et al.] // *Solid State Ion.* 1999. Vol. 119, № 1/4. P. 23–30.
11. High-temperature characterization of oxygen-deficient  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -type  $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$  ( $x = 1.0-1.6$ ) for potential SOFC/SOEC applications / E. Kravchenko [et al.] // *J. Mat. Chem. A*. 2015. Vol. 3, № 47. P. 23852–23863.
12. Effect of Sr content on the crystal structure and electrical properties of the system  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) / A. Aguadero [et al.] // *Dalton Trans.* 2006. Vol. 36. P. 4377–4383.
13. Chemical and structural changes in  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La, Pr or Nd}$ ) lanthanide nickelates as a function of oxygen partial pressure at high temperature / A. Flura [et al.] // *J. Solid State Chem.* 2015. Vol. 228. P. 189–198.
14. Impact of oxygen deficiency on electrochemical performance of  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -type  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{NiO}_{4-\delta}$  oxygen electrodes / E. Kravchenko [et al.] // *ChemSusChem*. 2017. Vol. 10. P. 600–611.
15. Advanced anodes for high-temperature fuel cells / A. Atkinson [et al.] // *Nat. Mater.* 2004. Vol. 3, № 1. P. 17–27.

## References

1. Müller K. A., Bednorz J. G. The discovery of a class of high-temperature superconductors. *Science*. 1987. Vol. 237, No. 4819. P. 1133–1139. DOI: 10.1126/science.237.4819.1133.
2. Bourges P., Sidis Y., Braden M., et al. High-Energy Spin Dynamics in  $\text{La}_{1.69}\text{Sr}_{0.31}\text{NiO}_4$ . *Phys. Rev. Lett.* 2003. Vol. 90, No. 14. Article ID 147202. DOI: 10.1103/PhysRevLett.90.147202.
3. Freeman P. G., Boothroyd A. T., Prabhakaran D., et al. Stripe order and magnetic transitions in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ . *Phys. Rev. B*. 2004. Vol. 70, No. 2. Article ID 024413.
4. Kakol Z., Spalek J., Honig J. M. Superconductivity and antiferromagnetism in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ . *J. Solid State Chem.* 1989. Vol. 79, No. 2. P. 288–292. DOI: 10.1016/0022-4596(89)90277-6.
5. Sreedhar K., Honig J. M. Low-Temperature Electron Transport Properties of  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$  with  $0.5 \leq x \leq 1.3$ . *J. Solid State Chem.* 1994. Vol. 111, No. 1. P. 147–150. DOI: 10.1006/jssc.1994.1210.
6. Al Daroukh M., Vashook V. V., Ullmann H., et al. Oxides of the  $\text{AMO}_3$  and  $\text{A}_2\text{MO}_4$ -type: structural stability, electrical conductivity and thermal expansion. *Solid State Ion.* 2003. Vol. 158, No. 1/2. P. 141–150. DOI: 10.1016/S0167-2738(02)00773-7.
7. Kharton V. V., Viskup A. P., Kovalevsky A. V., et al. Ionic transport in oxygen-hyperstoichiometric phases with  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -type structure. *Solid State Ion.* 2001. Vol. 143, No. 3/4. P. 337–353. DOI: 10.1016/S0167-2738(01)00876-1.
8. Vashook V. V., Trofimenko N. E., Ullmann H., et al. Oxygen nonstoichiometry and some transport properties of  $\text{LaSrNiO}_{4-\delta}$  nickelate. *Solid State Ion.* 2000. Vol. 131, No. 3. P. 329–336. DOI: 10.1016/S0167-2738(00)00571-3.
9. Kharton V., Viskup A., Naumovich E., et al. Oxygen ion transport in  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ -based ceramics. *J. Mat. Chem.* 1999. Vol. 9, No. 10. P. 2623–2629. DOI: 10.1039/A903276B.
10. Vashook V. V., Yushkevich I. I., Kokhanovsky L. V., et al. Composition and conductivity of some nickelates. *Solid State Ion.* 1999. Vol. 119, No. 1/4. P. 23–30. DOI: 10.1016/S0167-2738(98)00478-0.
11. Kravchenko E., Khalyavin D., Zakharchuk K., et al. High-temperature characterization of oxygen-deficient  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -type  $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$  ( $x = 1.0-1.6$ ) for potential SOFC/SOEC applications. *J. Mat. Chem. A*. 2015. Vol. 3, No. 47. P. 23852–23863. DOI: 10.1039/C5TA06779K.
12. Aguadero A., Escudero M. J., Perez M., et al. Effect of Sr content on the crystal structure and electrical properties of the system  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). *Dalton Trans.* 2006. Vol. 36. P. 4377–4383. DOI: 10.1039/B606316K.
13. Flura A., Dru S., Nicollet C., et al. Chemical and structural changes in  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La, Pr or Nd}$ ) lanthanide nickelates as a function of oxygen partial pressure at high temperature. *J. Solid State Chem.* 2015. Vol. 228. P. 189–198. DOI: 10.1016/j.jssc.2015.04.029.
14. Kravchenko E., Zakharchuk K., Viskup A., et al. Impact of oxygen deficiency on electrochemical performance of  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -type  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{NiO}_{4-\delta}$  oxygen electrodes. *ChemSusChem*. 2017. Vol. 10. P. 600–611. DOI: 10.1002/cssc.201601340.
15. Atkinson A., Barnett S., Gorte R. J., et al. Advanced anodes for high-temperature fuel cells. *Nat. Mater.* 2004. Vol. 3, No. 1. P. 17–27. DOI: 10.1038/nmat1040.

Статья поступила в редколлегию 04.01.2017.  
Received by editorial board 04.01.2017.