

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКОЕ И РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ЛЕГИРОВАННЫХ НИКЕЛИТОВ САМАРИЯ

Зырин А.В.*, Бондаренко Т.Н., Власко Н.И.

Институт проблем материаловедения им. И.Н.Францевича НАНУ,

ул. Кржижановского, 3, Киев, 03142, Украина

*Fax: 38(044)4243573 E-mail: rs@ipms.kiev.ua

Введение

Понижение рабочей температуры твердооксидных топливных элементов (SOFC) может расширить сферу их применения. При этом важно уменьшать сопротивление поляризации на межфазной границе электрод-электролит, которое существенно возрастает по мере снижения эксплуатационной температуры, особенно его доля, связанная с реакцией восстановлением кислорода. Поэтому подбор высокоэффективных катодных материалов и конструирование оптимального катодно-электролитного интерфейса остаются главными задачами, стоящими при разработке среднетемпературных SOFC.

В данном сообщении будут кратко рассмотрены результаты электрофизических и рентгеноспектральных исследований новых электропроводных материалов на основе никелитов самария для среднетемпературных SOFC.

Смешанные никельсодержащие оксидные соединения демонстрируют пример ценных физико-химических свойств, основанных на наличии у атомов никеля двух различных формальных состояний окисления (Ni^{2+} или Ni^{3+}). Интерес к этим соединениям возобновился после исследований по высокотемпературной сверхпроводимости и явления гигантского магнитосопротивления в других перовскитоподобных системах. Несмотря на то, что никелаты не демонстрируют ни одного из этих экзотических свойств, они, также как купраты и манганиты, являются представителями редкого семейства оксидов, имеющих металлическую электропроводность. Это позволяет использовать их в качестве электродов в таких электрохимических устройствах, как топливные элементы с твердооксидным (SOFC), полимерным (PEMFC) или расплавно-карбонатным (MCFC) электролитом. Эпитаксиальные пленки из LaNiO_3 были использованы как электроды и при производстве сегнетоэлектрических устройств.

С кристаллохимической точки зрения соединения RNiO_3 , где R-атомы редкоземель

ных элементов (РЗЭ), являются ромбически искаженными перовскитами [1]. Идеальная кубическая структура никелатов РЗЭ состоит из центрированных никелем объемных октаэдров NiO_6 , расположенных в узлах простой кубической решетки. В центре элементарной ячейки (позиция $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$) - место для R-катиона, которое для обеспечения электронейтральности решетки должно быть занято катионом в необходимом состоянии окисления и с соответствующим размером.

В случае перовскитов RNiO_3 атомы РЗЭ слишком малы для удовлетворения этих критериев, поэтому практически неискаженные для всего ряда октаэдры NiO_6 наклоняются для заполнения избыточного объема. Эти повороты приводят к уменьшению и искажению элементарной ячейки по сравнению с идеальной кубической. Так как величина этих искажений связана с межатомными расстояниями $d_{\text{Ni-O}}$ и $d_{\text{R-O}}$, то их обсуждения могут быть проведены в терминах фактора толерантности $t = d_{\text{R-O}} / (1.41 d_{\text{Ni-O}})$.

Металлическая проводимость наблюдается у LaNiO_3 . Очень узкий переход металл-изолятор был обнаружен в никелатах Sm, Nd и Pr, температура перехода в которых значительно уменьшается с увеличением размера РЗЭ-иона.

Никелаты получают при высоких давлениях кислорода (для R=Sm, Eu, Gd - до 200 атм) или при высоком гидростатическом давлении (R=Dy, Ho, Y) в присутствии KClO_4 .

Кристаллическая структура никелитов состава $\text{R}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1-\delta}$ ($n=1-3$), где величина δ зависит от соотношения $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$, аналогична структуре ряда титанатов стронция $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$, известных как фазы Раддлесдена-Поппера [1]. Уменьшенное содержание кислорода влияет на транспортные свойства никелитов. Вышеупомянутые перовскитоподобные соединения RNiO_3 могут рассматриваться как члены серии с $n=\infty$.

Электронную структуру и электрофизические свойства материалов на основе чистого и легированного $\text{La}_{2n+1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1-\delta}$ ($n=1-3$) мы исследовали ранее [3-5].

Мы предприняли попытку создать электропроводную керамику на основе никелитов самария без использования высокого давления O_2 . С этой целью увеличенное содержание в соединении трехвалентного никеля достигали путем синтеза гетеро-валентных твердых растворов $Sm_{2-x}Ca_xNiO_{4-\delta}$.

Экспериментальная часть

Образцы керамики из легированных никелитов самария были получены методами традиционного твердофазного синтеза. Сначала смешанные в дистиллированной воде порошки Sm_2O_3 , NiO и $CaCO_3$, были после просушки спрессованы в брикеты и обожжены в воздухе при $1000^\circ C$ в течение 4 ч. После измельчения и перемешивания порошки прессовали в таблетки и спекали в воздухе при $1250^\circ C$ около 5 ч.

Рентгеновские дифрактограммы образцов с целью идентификации фаз и оценки однофазности были получены на дифрактометре ДРОН-1,5 с использованием CuK_α излучения.

Дифрактограммы свидетельствуют о наличии в образцах ромбической фазы с пространственной группой Fmm2.

Для измерения электросопротивления образцов в области температур 300-1200 К была использована 4-зондовая методика на переменном токе (33.3 Гц). Измерению на переменном токе было отдано предпочтение из-за его скорости, лучшего соотношения сигнал/шум, автоматического устранения влияния термоэлектродвижущих сил. При измерении были использованы селективный нановольтметр типа 237 и двухкоординатный потенциометр типа ПДП-4. Измерительный ток силой 1-10 мА получали от НЧ-генератора типа ГЗ-33. Погрешность измерения сопротивления не превышала 10%.

Для проведения измерений рентгеновских спектров поглощения (XAS) несколько миллиграмм порошка исследуемого образца смешивали с маслом для вакуумного диффузионного насоса и наносили на беззольную фильтровальную бумагу, получая таким способом гомогенный образец-поглотитель для измерений на прохождение. XAS-измерения проводили вблизи К-края поглощения никеля ($E=8333$ эВ [6]). Спектры поглощения были исследованы с использованием тормозного излучения медной трубки при анодном напряжении 30 кВ на дифрактометре ДРОН-1,5 [7]. Кристалл-монокроматор (плоский кристалл кварца с $2d=0.236013$ нм) устанавливали в гониометре вместо исследуемого при дифрактометрии

образца. Образец-поглотитель помещали вместо фильтра, устраняющего K_β -излучение. Регистрацию излучения, отраженного кристаллом-монокроматором с известным межплоскостным расстоянием и прошедшего через поглотитель, проводили сцинтилляционным счетчиком при стандартном $\theta/2\theta$ вращении столика с кристаллом монокроматором и счетчика. Скорость сканирования составляла $0.25 \text{ град}_{2\theta} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Было измерено положение абсорбционного К-края поглощения чистого никеля и его соединений, в которых металл имел различные валентные состояния. При переходе от Ni к NiO и затем к никелату лантана $LaNiO_3$ (в котором никель преимущественно 3-валентный) положение К-края смещалось в коротковолновую сторону на 7,0 эВ и затем на 4,2 эВ, соответственно. По такой калибровочной зависимости было определено валентное состояние атомов никеля в исследованных легированных никелитах самария.

Литература

1. Medarde María Luisa. Structural, magnetic and electronic properties of $RNiO_3$ perovskites (R =rare earth). J. Phys.: Condens. Matter 1997; **9**: 1679-1707.
2. Ruddlesden S.N., Popper P., Acta Crystallogr. 1958; **11**: 541.
3. Уваров В.Н., Урубков И.В., Зырин А.В., Бондаренко Т.Н. Электронное строение оксидных соединений $La_{2-x}Ca_xNiO_{4-d}$. Металлофиз. новейшие технол. 2003; **25** (8): 959-968.
4. Zyrin A.V., Bondarenko T.N., Urubkov I.V., Uvarov V.N. Conductivity and electronic structure of lanthanum nickelites. In: MIEC perovskites for advanced energy system. Kluwer AP. 2004. p.295-301.
5. Уваров В.Н., Урубков И.В., Зырин А.В., Бондаренко Т.Н., Сенкевич А.И., Сизова Т.Л. Электронное строение оксида $La_3Ni_2O_{7-d}$. Металлофиз. новейшие технол. 2004; **26** (6): 713-724.
6. White E.W., Johnson G.G. X-ray Emission and Absorption Wavelengths and Two-theta Tables, ASTM Data Series DS 37A, (1970).
7. Зырин А.В., Бондаренко Т.Н. Использование стандартных рентгеновских дифрактометров для ускоренного определения зарядового состояния атомов и качественного анализа порошковых материалов по их рентгеновским абсорбционным спектрам. В сб. тез. международно конф. «Новейшие технологии в порошковой металлургии и керамике». Киев, 2003: с.399.