

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт высокотемпературной электрохимии

Уральского отделения Российской академии наук

На правах рукописи

Тропин Евгений Сергеевич

**Кинетика взаимодействия кислорода газовой фазы
с оксидами на основе никелитов лантана и празеодима**

Специальность: 02.00.04 Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук, доцент

Ананьев Максим Васильевич

Екатеринбург – 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	14
1.1 Структура $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ и фазовые равновесия	14
1.2 Равновесия точечных дефектов в $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	23
1.3 Влияние дефектной структуры поверхности оксидов на кинетику их взаимодействия с кислородом газовой фазы	28
1.4 Кинетика взаимодействия кислорода газовой фазы с никелитами лантана и празеодима	37
1.5 Постановка задачи исследования	44
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	46
2.1 Синтез исследуемых оксидов	46
2.1.1 Синтез оксидов $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0; 0.1; 0.3$).....	46
2.1.2 Синтез оксидов $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$ ($x = 0; 0.25$).....	47
2.2 Рентгенофазовый анализ	48
2.3 Элементный анализ	48
2.4 Определение содержания кислорода в оксидах	49
2.5 Метод лазерного светорассеяния	49
2.6 Методы растровой электронной микроскопии и дифракции обратнорассеянных электронов	49
2.7 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	50
2.8 Метод спектроскопии рассеяния ионов малой энергии	50
2.9 Метод изотопного обмена кислорода	51
2.9.1 Метод изотопного обмена с уравниванием газовой фазы.....	51
2.9.2 Метод изотопного обмена с импульсной подачей изотопно-обогащенной смеси	54
2.9.3 Теоретические основы методов изотопного обмена.....	55
3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ	61
3.1 Изотопный обмен кислорода газовой фазы с оксидами $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$	61

3.1.1 Кристаллическая структура оксидов $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$	61
3.1.2 Содержание кислорода в оксидах $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$	64
3.1.3 Микроструктура оксидов $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$	65
3.1.4 Дефектная структура поверхности оксидов $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$	72
3.1.5 Изотопный обмен кислорода газовой фазы с оксидами $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$	81
3.1.6 Влияние дефектной структуры оксидов на механизм их обмена с кислородом газовой фазы.....	85
3.2 Кинетика обмена с кислородом оксидов $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ и $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$..	88
3.2.1 Кристаллическая структура исследуемых оксидов.....	88
3.2.2 Микроструктура оксидов $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ и $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$	90
3.2.3 Дефектная структура поверхности исследуемых оксидов.....	95
3.2.4 Сравнение кинетики взаимодействия оксидов $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ и $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ с кислородом газовой фазы	100
3.2.5 Кинетика обмена оксида $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$ с газовой фазой.....	104
3.2.6 Особенности диффузии кислорода в оксиде $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$	112
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	116
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	118

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность. В настоящее время в Российской Федерации принята стратегия научно-технологического развития (НТР), которая была утверждена указом президента РФ от 1 декабря 2016 г. (№ 642). В данном документе сформулированы *большие вызовы*, которые призваны ответить на существенные риски для общества и экономики РФ, а также *приоритеты* и перспективы НТР. Среди больших вызовов названы: исчерпание возможностей экономического роста России, основанного на экстенсивной эксплуатации сырьевых ресурсов (пункт *а*), рост значимости энерговооруженности экономики и наращивание объема выработки и сохранения энергии, ее передачи и использования (пункт *д*). Среди приоритетов НТР РФ указан переход к экологически чистой и ресурсосберегающей энергетике, повышение эффективности добычи и глубокой переработки углеводородного сырья, формирование новых источников, способов транспортировки и хранения энергии (пункт *б*).

Одним из путей обеспечения энерговооруженности экономики является реализация концепции *распределенной энергетики*, подразумевающей использование потребителями малогабаритных и мобильных источников энергии. Такими источниками энергии могут служить электрохимические устройства, в частности, твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ), позволяющие превращать химическую энергию топлива (водород, углеводороды) напрямую в электрическую энергию с высокими значениями КПД и энергоемкости.

Высокая энергоэффективность и энергоемкость генераторов на основе ТОТЭ достигается высокими электрохимическими характеристиками единичных элементов и способами их коммутации в батарею. Производительность единичных элементов зависит, в частности, от электрохимической активности электродов. Для повышения электрохимической активности электродов необходимо понимание механизма взаимодействия газовой фазы с функциональными материалами

электродов, что позволит выявить лимитирующие стадии электрохимического процесса и целенаправленно влиять на них с целью улучшения работы катода или анода.

Работа посвящена оксидам на основе никелитов лантанидов $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$) со структурой Раддлесдена–Поппера, обладающим свойствами, которые позволяют считать их перспективными для использования в качестве материалов кислородного электрода в электрохимических устройствах [1–16]: высокие значения электропроводности, коэффициентов диффузии кислорода и обмена кислорода с поверхностью оксидов, высокая каталитическая активность по отношению к реакции восстановления кислорода, а также термическая стабильность и механическая прочность. За последние 5–10 лет появилось большое количество публикаций, посвященных синтезу данных оксидов, их кристаллической структуре, фазовым равновесиям и т. д., однако до сих пор остаются открытыми вопросы, касающиеся механизма взаимодействия кислорода газовой фазы с этими оксидами и влияния состояния их поверхности на кинетику обмена с кислородом газовой фазы.

В диссертации изучено влияние химического состава и дефектной структуры поверхности и объема оксидов на основе $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$) на кинетику их взаимодействия с кислородом газовой фазы. Для получения необходимой информации применяется метод изотопного обмена с уравниванием изотопного состава газовой фазы. Для детального исследования поверхности оксидов использован комплекс современных методов: спектроскопия рассеяния ионов малой энергии, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, растровая электронная микроскопия и метод дифракции обратнорассеянных электронов.

Исследования выполнены при частичной финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 16-13-00053).

Степень разработанности темы исследования. Сложные оксиды со структурой Раддлесдена-Поппера были открыты в 50-х гг. XX века. Долгое

время исследователей интересовали для этих оксидов вопросы кристаллической структуры, фазовых переходов, равновесия точечных дефектов. Работы, в которых никелиты лантана и празеодима исследуются с точки зрения возможности их применения в качестве катодных материалов твердооксидных топливных элементов, начали появляться на рубеже XX и XXI веков. За последние 20 лет были исследованы транспортные свойства, микроструктура поверхности и объема никелитов лантана, неодима, празеодима, допированных различными щелочноземельными и переходными металлами. В литературе известны работы, посвященные изучению влияния микроструктуры и дефектной структуры поверхности на кинетику обмена кислорода с материалами со структурой перовскита, двойного перовскита, а также пирохлора. Аналогичные исследования для никелитов лантана и празеодима со структурой Раддлесдена-Поппера начали появляться относительно недавно, но имеющиеся сведения довольно противоречивы.

Цель работы: выявление закономерностей влияния химического состава и дефектной структуры поверхности и объема оксидов на основе $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$) на кинетику их взаимодействия с кислородом газовой фазы.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1) оксиды $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0; 0.1; 0.3$), $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$ аттестованы следующими методами: элементный состав – методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой, кристаллическая структура – методом рентгеновской дифракции, гранулометрический состав порошкообразных материалов – методом лазерного светорассеяния;

2) выявлены особенности морфологии, кристаллической структуры и микроструктуры поликристаллических образцов исследуемых оксидов методами растровой электронной микроскопии, включая методы рентгеноспектрального микроанализа и дифракции обратнорассеянных электронов;

3) методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и спектроскопии рассеяния ионов малой энергии изучены химический состав и зарядовые формы элементов приповерхностного и *внешнего* слоев исследуемых оксидов (*внешним* слоем мы будем называть самый верхний слой оксида, непосредственно контактирующий с газовой фазой);

4) методом изотопного обмена с уравниванием изотопного состава газовой фазы исследована кинетика взаимодействия кислорода газовой фазы с вышеуказанными оксидами в интервале температур 600–800 °С и давлений кислорода 0.13–2.5 кПа; рассчитаны значения коэффициентов диффузии и обмена кислорода с поверхностью;

5) методом изотопного обмена с импульсной подачей изотопно-обогащенной смеси исследована кинетика взаимодействия кислорода газовой фазы с оксидом $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$;

6) проведен анализ кинетики взаимодействия кислорода газовой фазы с исследуемыми оксидами в рамках концепции трех типов обмена, которые различаются в зависимости от количества атомов поверхности оксида, принимающих участие в одном элементарном акте взаимодействия: 0, 1 или 2; а также в рамках двухступенчатых механизмов, включающих две последовательные стадии диссоциативной адсорбции и инкорпорирования кислорода;

7) на основе полученных закономерностей выявлены критерии выбора наиболее подходящей модели для описания кинетики обмена кислорода, установлены скоростьопределяющие стадии обмена кислорода газовой фазы с исследуемыми оксидами.

На защиту выносятся следующие положения:

1) Зависимости скорости межфазного обмена, диссоциативной адсорбции кислорода, инкорпорирования кислорода, а также зависимости коэффициента диффузии и обмена кислорода для оксидов $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0; 0.1; 0.3$), $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ и $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$;

2) Скоростьопределяющие стадии процесса обмена кислорода газовой фазы с исследуемыми оксидами;

3) Особенности дефектной структуры, химического состава и зарядовых форм элементов приповерхностного и внешнего слоев оксидов;

4) Результаты анализа кинетики взаимодействия кислорода газовой фазы с исследуемыми оксидами в рамках концепции трех типов обмена;

5) Способ выбора наиболее подходящей модели для описания кинетики обмена оксидов с кислородом газовой фазы;

6) Особенности диффузии кислорода в оксиде $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$.

Научная новизна. Установлено, что поверхность недопированного оксида терминирована центрами La–O, ионы никеля отсутствуют во *внешнем*, непосредственно контактирующем с газовой фазой, слое поликристаллических образцов оксидов $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0; 0.1; 0.3$), а в допированных оксидах ионы кальция сегрегируются на поверхности.

Установлено, что при допировании $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ кальцием наблюдается *фазовое расслоение*: в поликристаллических образцах обнаружены зерна, кристаллическая структура которых не может быть описана в рамках структурной модели, полученной в результате обработки рентгенограммы оксидов. Параметры элементарной решетки никелитов лантана на этих участках отличаются от параметров основной структурной модели, что в данном случае объясняется различным содержанием сверхстехиометрического кислорода.

Обнаружена смена скоростьопределяющей стадии процесса обмена кислорода газовой фазы с исследуемыми оксидами при замещении La на Ca в случае $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ и при изменении температуры в интервале 600–800 °C в случае $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. Смена происходит за счет изменения соотношения между скоростями стадий диссоциативной адсорбции и инкорпорирования кислорода.

Выявлено влияние процессов сегрегации катионов кальция на поверхности оксидов $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0; 0.1; 0.3$) на соотношение

скоростей диссоциативной адсорбции кислорода и инкорпорирования кислорода. Обнаружено, что для оксидов $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0.1; 0.3$) сегрегация кальция блокирует центры La–O, на которых происходит диссоциативная адсорбция кислорода, что приводит к снижению скорости диссоциативной адсорбции кислорода по сравнению с $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ и к смене скоростьопределяющей стадии.

Обнаружено, что для оксидов на основе никелита празеодима $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ существует два релаксационных процесса, связанных с диффузией кислорода в объеме. Эти два релаксационных процесса могут быть связаны с различной кристаллографической ориентацией зерен в поликристалле, с существованием нескольких маршрутов диффузии кислорода (в объеме зерна / по границам / по поверхности зерен), с различными механизмами диффузии (вакансионный / междуузельный) либо с неоднородностью микроструктуры поликристаллического образца, обнаруженной методом дифракции обратнорассеянных электронов.

Для оксида $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$ произведена оценка применимости двухступенчатой модели обмена кислорода для импульсной методики изотопного обмена на основе сравнения с данными методики изотопного обмена с уравниванием изотопного состава газовой фазы. Установлено, что двухступенчатая модель корректно описывает процесс обмена только при температурах ниже 750°C . Выше этой температуры для описания процесса обмена необходимо использовать статистическую модель с распределением скоростей диссоциативной адсорбции и инкорпорирования кислорода.

Теоретическая значимость. Впервые предложены критерии выбора модели для описания кинетики обмена кислорода на основе анализа скоростей трех типов изотопного перераспределения в системе «оксид–газ». Применение данных критериев опробовано на примере кинетики обмена кислорода для оксида $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$.

Практическая значимость. Полученные количественные значения коэффициентов обмена и диффузии кислорода носят справочный характер и могут использоваться при выборе условий синтеза исследованных оксидных материалов, а также при моделировании процессов в твердооксидных электрохимических устройствах. Информация о скоростьопределяющих стадиях позволит целенаправленно воздействовать на них, тем самым улучшая характеристики электрохимических устройств на основе исследуемых оксидов.

Методология и методы исследования. Для достижения цели работы и выполнения поставленных задач был использован комплекс современных аналитических и физико-химических методов. Аттестация элементного состава исследуемых оксидов была проведена методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой; кристаллической структуры – методом рентгенофазового анализа; гранулометрического состава порошкообразных материалов – методом лазерного светорассеяния. Особенности морфологии, кристаллической структуры и микроструктуры поликристаллических образцов оксидов были исследованы методами растровой электронной микроскопии, включая методы рентгеноспектрального микроанализа и дифракции обратно рассеянных электронов; химический состав и зарядовые формы элементов приповерхностного и внешнего слоев – методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и спектроскопии рассеяния ионов малой энергии. Кинетика взаимодействия кислорода газовой фазы с оксидами была исследована методом изотопного обмена с уравниванием изотопного состава газовой фазы, а также методом изотопного обмена с импульсной подачей изотопно-обогащенной смеси.

Личный вклад автора. Определение элементного состава материалов ($\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$) методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой; подготовка образцов для экспериментов и участие в измерениях методом изотопного обмена

кислорода с уравниванием изотопного состава газовой фазы, пробоподготовка образцов оксидов для рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, спектроскопии рассеяния ионов малой энергии; обработка экспериментальных данных, полученных методом изотопного обмена кислорода; анализ литературных данных.

Постановка цели и задач, выбор объектов исследования, обсуждение полученных результатов и обобщение полученных данных проводились совместно с научным руководителем, доктором химических наук М. В. Ананьевым.

Исследования частично выполнены с использованием оборудования ЦКП «Состав вещества» (<http://www.ckp-rf.ru/ckp/3294>): рентгенофазовый анализ проведен старшим научным сотрудником, кандидатом химических наук Б. Д. Антоновым и научным сотрудником А. В. Ходимчук; микрофотографии образцов методом растровой электронной микроскопии, а также методом дифракции обратно рассеянных электронов получены младшим научным сотрудником ИВТЭ УрО РАН А. С. Фарленковым. Исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии выполнены в ЦКП «Урал-М» (<http://www.ckp-rf.ru/ckp/3296>) ведущим научным сотрудником ИМЕТ УрО РАН, доктором химических наук А. В. Фетисовым. Исследования методом спектроскопии рассеяния ионов малой энергии выполнены в Имперском колледже (Лондон, Великобритания) А. В. Береновым. Исследования методом импульсного изотопного обмена выполнены в Университете Твенте (Нидерланды) под руководством проф. Х. Боумистера.

Образцы оксидов $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0.1; 0.3$) предоставлены инженером А. А. Кольчугиным, образец оксида $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ предоставлен старшим научным сотрудником лаб. ТОТЭ ИВТЭ УрО РАН, кандидатом химических наук Е. Ю. Пикаловой. Образцы оксида $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$ предоставлены доцентом химического факультета МГУ С. Я. Истоминым.

Оценка достоверности результатов исследования. Достоверность результатов исследования достигается использованием в ходе работы современного и высокотехнологичного оборудования, в частности, оборудования центров коллективного пользования «Состав вещества» и «Урал-М». Эксперименты проводили в параллелях, между которыми наблюдалась воспроизводимость данных. Для обработки экспериментальных зависимостей использовали лицензированное программное обеспечение. Для оценки погрешности расчета некоторых величин использовалась процедура построения изолинии ошибки. Полученные в работе результаты хорошо согласуются с имеющимися литературными данными.

Апробация работы. Результаты работы были доложены и обсуждены на научных семинарах ИВТЭ УрО РАН, а также на следующих российских и международных конференциях: XXV Российская молодежная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», Екатеринбург, 2015; Третья Всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе», Черногловка, 2015; 21-я Международная конференция по ионике твердого тела, Падуя, Италия (21st International Conference Solid State Ionics, Padua, Italy); 14-я конференция с международным участием «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики», Черногловка, 2018. На конкурсе молодых ученых ИВТЭ УрО РАН в 2016 и 2017 гг. доклады по теме диссертации заняли 1 место.

Публикации. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 4 статьях в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК для публикации материалов кандидатских диссертаций, 1 патенте и 4 тезисах докладов на российских и международных конференциях.

Статьи по теме диссертации, включенные в перечень ВАК:

1) Ananyev, M. V. Oxygen isotope exchange in $\text{La}_2\text{NiO}_{4\pm\delta}$ / M. V. Ananyev, E. S. Tropin, V. A. Eremin, A. S. Farlenkov, A. S. Smirnov, A. A. Kolchugin,

N. M. Porotnoova, A. V. Khodimchuk, A. V. Berenov, E. Kh. Kurumchin // Physical Chemistry and Chemical Physics. – 2016. – V. 18. – P. 9102–9111.

2) **Tropin, E. S.** Surface defect chemistry and oxygen exchange kinetics in $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ / **E. S. Tropin**, M. V. Ananyev, A. S. Farlenkov, A. V. Khodimchuk, A. V. Berenov, A. V. Fetisov, V. A. Eremin, A. A. Kolchugin // Journal of Solid State Chemistry. – 2018. – V. 262. – P. 199–213.

3) Porotnikova, N. M. Oxygen isotope exchange in praseodymium nickelate / N. M. Porotnikova, A. V. Khodimchuk, M. V. Ananyev, V. A. Eremin, **E. S. Tropin**, A. S. Farlenkov, E. Yu. Pikalova, A. V. Fetisov // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2018. – V. 22. – P. 2115–2126.

4) **Tropin, E. S.** Oxygen surface exchange and diffusion in $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4\pm\delta}$ / **E. S. Tropin**, M. V. Ananyev, N. M. Porotnikova, A. V. Khodimchuk, S. Saher, A. S. Farlenkov, E. Kh. Kurumchin, D. Shepel, E. V. Antipov, S. Ya. Istomin, H. J. M. Bouwmeester // Physical Chemistry and Chemical Physics. – 2019. – V. 21. – P. 4779–4790.

Патент. Ананьев, М.В. Патент РФ «Способ определения кинетических параметров, характеризующих процесс обмена кислорода газовой фазы с оксидными материалами» / М.В. Ананьев, **Е.С. Тропин**. – №2598701. – ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург. – Приоритет 20.07.2015.

Структура и объем диссертации. Диссертация содержит введение, три главы, выводы и библиографический список. Полный объем диссертации составляет 131 страницу, включая 14 таблиц и 46 рисунков. Библиографический список содержит 117 ссылок.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Структура $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ и фазовые равновесия

Оксиды $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} - \text{La}, \text{Pr}$) относятся к структурному типу K_2NiF_4 . Данный тип структуры впервые был описан авторами [17], которые в 1955 г. показали, что структура K_2NiF_4 является родственной перовскитной структуре. Позже Раддлесден и Поппер [18] сообщили об обнаружении трех новых соединений, имеющих структуру K_2NiF_4 : Sr_2TiO_4 , Ca_2MnO_4 и SrLaAlO_4 . Через год Раддлесден и Поппер опубликовали еще одну статью [19], в которой была описана структура нового соединения $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$. Авторы отмечали, что структура данного соединения может рассматриваться, как производная от Sr_2TiO_4 (структура K_2NiF_4) и SrTiO_3 (структура перовскита). В то время как в кристалле Sr_2TiO_4 каждый перовскитный слой отделен от соседнего слоем SrO со структурой каменной соли, в кристалле $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ слои SrO разделяют уже двойные перовскитные слои.

В настоящее время в литературе под термином «структура Раддлесдена–Поппера» (или «РП-структура», «RP-structure») понимается структура $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$, где A – щелочной, щелочноземельный или редкоземельный металл, а B – переходный металл. При этом n показывает число перовскитных слоев, разделенных слоем со структурой каменной соли (рисунок 1.1). Как правило, рассматриваются члены гомологического ряда с $n = 1, 2, 3$.

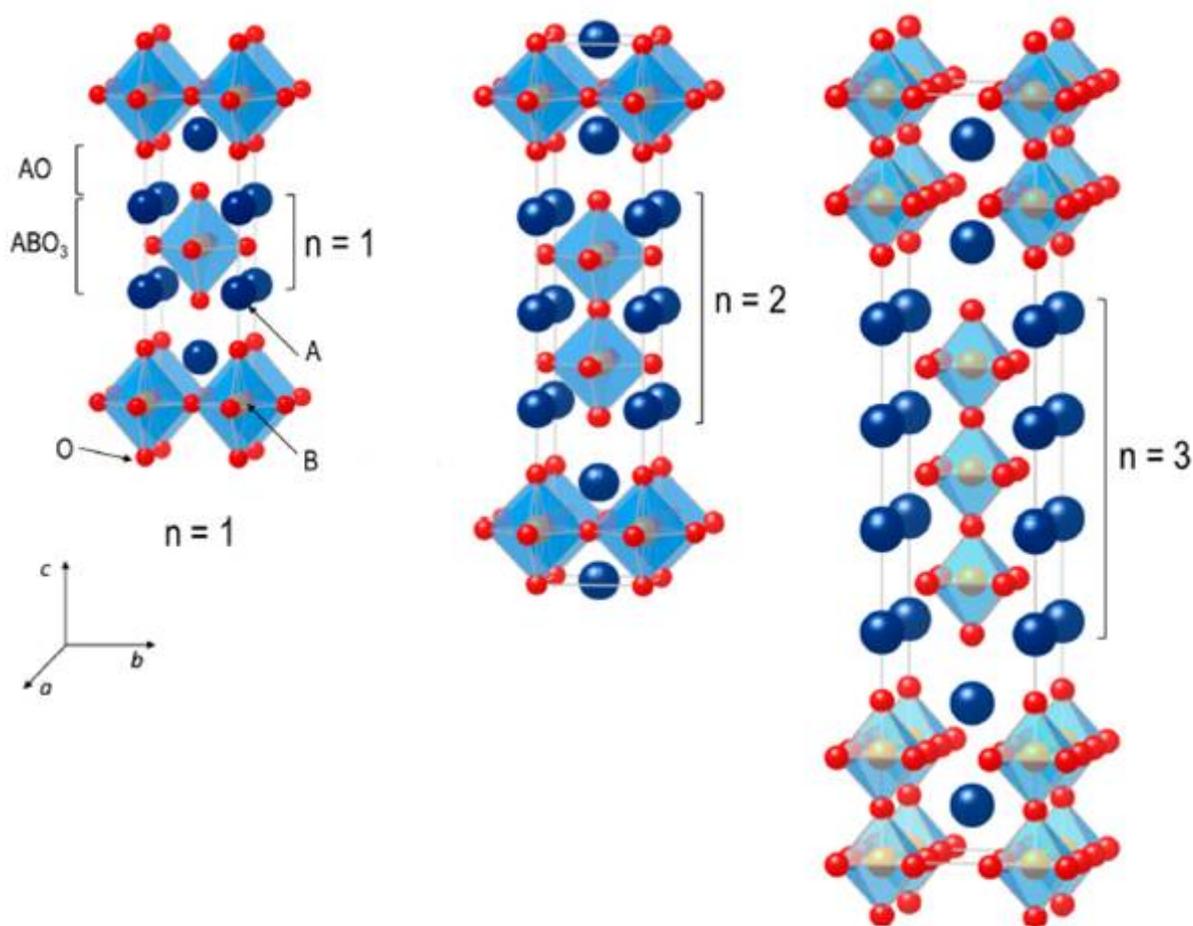


Рисунок 1.1 – Структура фаз Раддлесдена-Поппера [7].

Одной из особенностей соединений со структурой Раддлесдена–Поппера является их возможность аккумулировать значительные количества сверхстехиометрического кислорода. Литературные данные показывают, что структура $Ln_2NiO_{4+\delta}$ в значительной степени определяется количеством кислорода. Известно достаточно большое количество работ, посвященных изучению структуры никелитов лантана в зависимости от количества сверхстехиометрического междуузельного кислорода [20–34]. Авторы большинства из них сходятся во мнении, что соединение $La_2NiO_{4.00}$ при комнатной температуре имеет орторомбическую симметрию и пространственную группу $Bmab$. В интервале содержаний сверхстехиометрического кислорода $0 < \delta < 0.02$ [20] или $0 < \delta < 0.03$ [21]

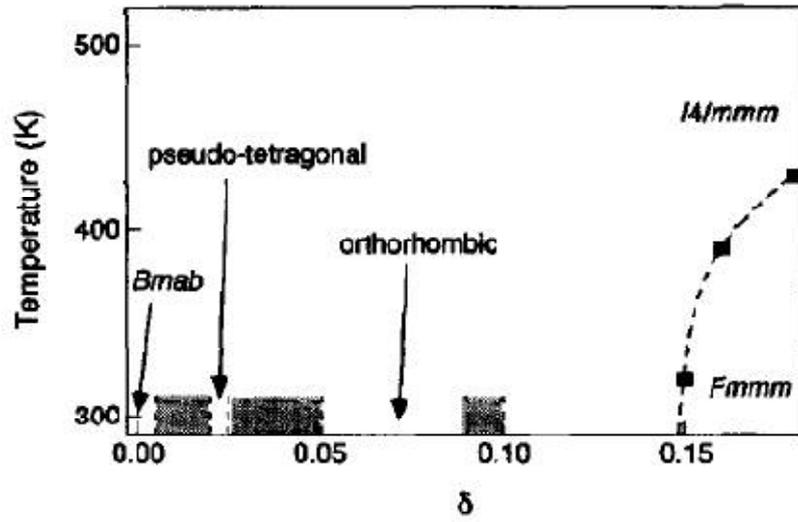
структура соединения $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ представляет собой смесь орторомбической *Bmab* и «псевдо-тетрагональной» с пространственной группой $P4_2/nct$. Авторы двух данных работ также сходятся во мнении, что интервал $0.02 < \delta < 0.05$ представляет собой двухфазную область, в которой сосуществуют две орторомбические (или псевдо-тетрагональные) фазы.

Относительно более высоких значений δ в литературе представлены противоречивые сведения. Так, по данным [22], двухфазная область существует в интервале $0.03 < \delta < 0.13$, а выше 0.13 стабилизируется орторомбическая фаза с пространственной группой *Fmmm*. Соединение $\text{La}_2\text{NiO}_{4.07}$ может быть описано смесью богатой по кислороду орторомбической *Fmmm*-фазы и практически стехиометрической *Bmab*-фазы. Похожий результат описан в [23]: в интервале $0.03 < \delta < 0.14$ структура представляет смесь *F4/mmm* и практически стехиометрической ($\delta = 0.00(2)$) *Bmab*. В то же время Тамура [20] обнаружил единственную фазу *I4/mmm* в интервалах $0.05 < \delta < 0.08$ и $0.11 < \delta < 0.13$. Фаза *I4/mmm* стабильна в интервале $0.055 < \delta < 0.137$ по данным Райса [21] и в интервале $0.05 < \delta < 0.11$ по данным [24]. При высоких содержаниях сверхстехиометрического кислорода структура $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ имеет пространственную группу *Fmmm* [21]. По данным работы [20], данная область начинается с $\delta = 0.15$, работы [24] – 0.13, работы [21] – как минимум с 0.168.

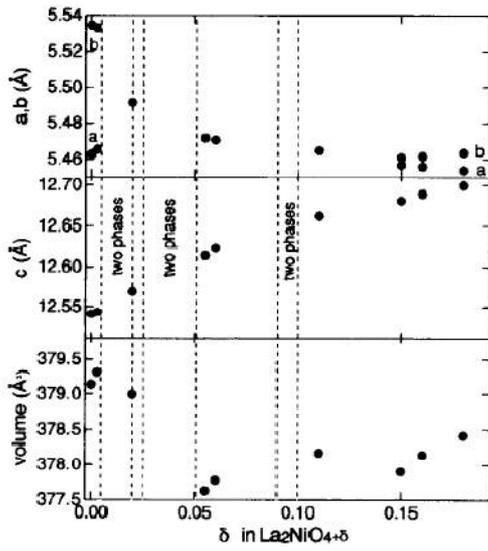
Структура $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ при фиксированном значении содержания кислорода также зависит от температуры. Согласно работам [23, 25], в стехиометрическом по кислороду никелите лантана происходит два фазовых перехода: из так называемой высокотемпературной тетрагональной (high-temperature tetragonal, НТТ) в низкотемпературную орторомбическую (low-temperature orthorhombic, ЛТО), а при дальнейшем охлаждении – в низкотемпературную тетрагональную структуру (low-temperature tetragonal, ЛТТ). По данным работы [25], эти фазовые переходы происходят при 680 К и 70 К, согласно [23] – при 770 К и 80 К.

Сверхстехиометричные по кислороду образцы оксидов никелита лантана претерпевают фазовый переход при значительно более низких температурах. Так, Скиннер [26] установил, что образец состава $\text{La}_2\text{NiO}_{4.18}$, при комнатной температуре имеющий структуру $Fmmm$, претерпевал фазовый переход в структуру $I4/mmm$ при нагревании до температуры порядка 423 К и сохранял данную структуру вплоть до температуры 1073 К, а также во всем интервале температур вплоть до комнатной при охлаждении. В работе Тамуры структура $I4/mmm$ была обнаружена для составов $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ во всем интервале по кислороду выше 350 К.

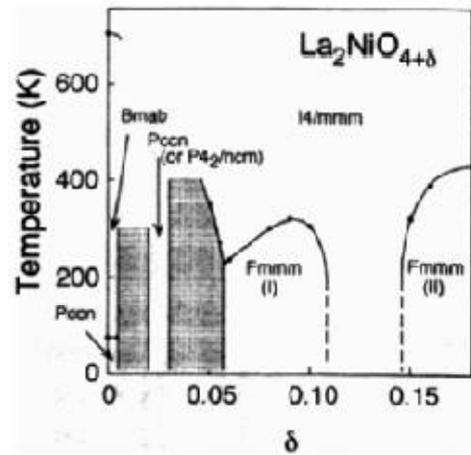
Примеры фазовых диаграмм системы $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ в зависимости от содержания кислорода и температуры приведены на рисунке 1.2.



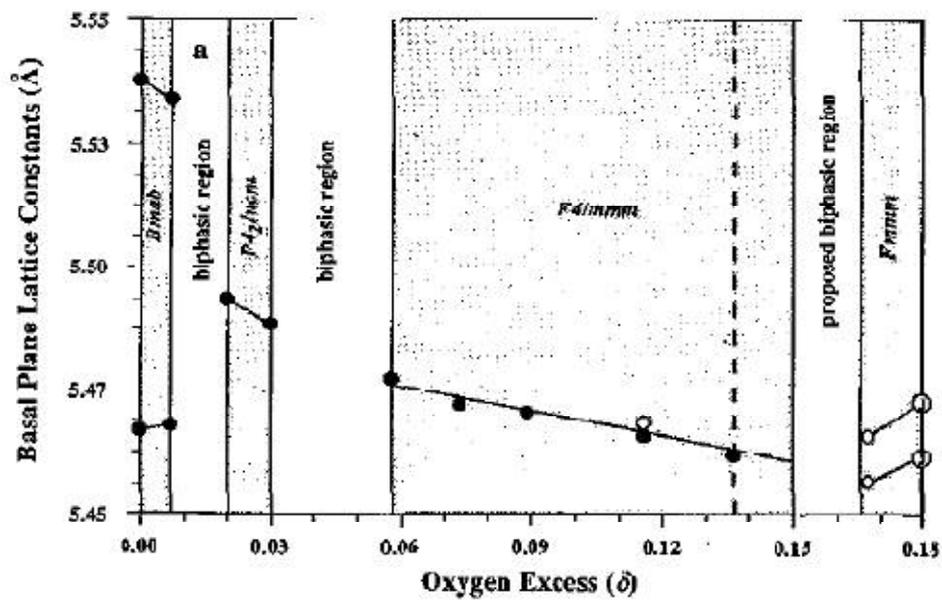
(a)



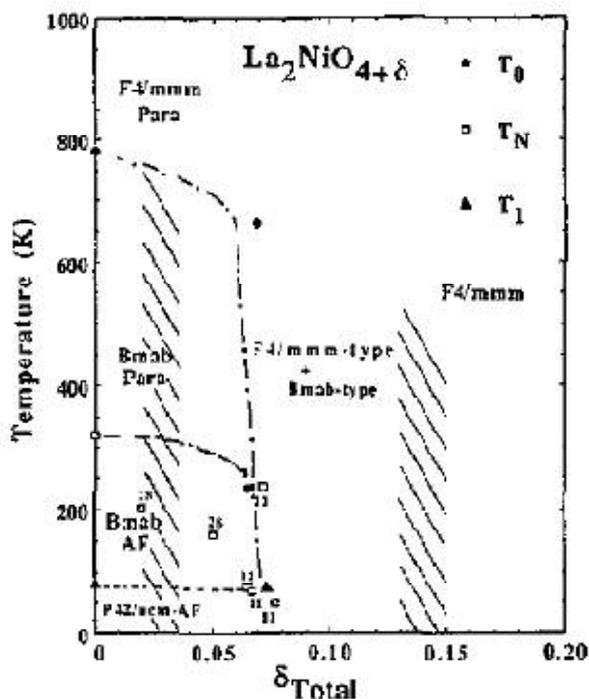
(b)



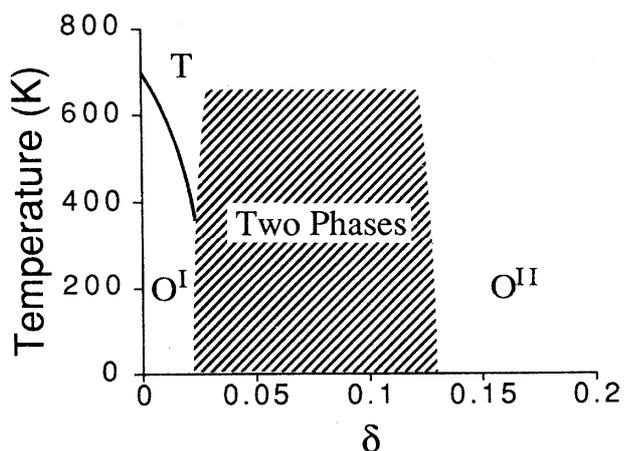
(B)



(Γ)



(д)



(е)

Рисунок 1.2 – Фазовые диаграммы для системы $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (а), (б) – из работы [20], (в) – [32], (г) – [21], (д) – [23], (е) – [22].

Допирование никелита лантана щелочноземельными металлами (Ca, Sr, Ba) также стабилизирует тетрагональную структуру $I4/mmm$ во всем интервале температур, начиная с комнатной. В работе [35] было обнаружено, что все образцы $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0 - 1.4$) имели структуру $I4/mmm$. Аналогично стронцию, введение кальция в А-подрешетку никелита лантана приводит к стабилизации тетрагональной структуры с пространственной группой $I4/mmm$. Так, по данным [36] все образцы $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0.1; 0.2; 0.3; 0.4$) имели структуру $I4/mmm$. Единственным составом с орторомбической структурой, по их данным, оказался $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{NiO}_{3.99}$.

Сложные оксиды со структурой Раддлесдена–Поппера способны аккумулировать междуузельный кислород в слоях Ln_2O_2 , что уменьшает несоответствие между длинами связей А–О и В–О, тем самым стабилизируя

структуру. Допирование $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ в подрешетку лантана катионом с меньшим ионным радиусом (например, кальцием) уменьшает длину связи La–O, тем самым снижая несоответствие длин La–O и Ni–O. Содержание сверхстехиометрического кислорода в оксидах $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ снижается с увеличением доли кальция. Тем не менее в отличие от оксидов $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$, в которых возможно существование дефицитных по кислороду фаз, соединения $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ остаются сверхстехиометрическими по кислороду даже при самых больших уровнях допирования [37].

Литературные данные относительно предела растворимости кальция в А-подрешетке никелита лантана противоречивы. В работе [38] однофазные образцы $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ были получены лишь при значениях x меньших 0.37. Согласно данным [37], на рентгенограмме оксида $\text{La}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{NiO}_{4+\delta}$ не было обнаружено пиков, соответствующих примесным фазам, однако на микрофотографиях образцов данного оксида были видны включения посторонних фаз, которые авторы идентифицировали как NiO и CaO. Известны и работы, в которых сообщается о более высоких пределах растворимости кальция: $x = 0.5$ [39], $x = 0.6$ [40] и даже $x = 1.4$ [41]. Такой значительный разброс в результатах можно объяснить влиянием условий синтеза соединений на предел растворимости допанта. Например, для аналогичной системы $\text{Nd}_{2-x}\text{Ba}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ в работе [42] синтез проводился при температуре 1100 °С. При этом предел растворимости Ba был установлен на уровне $x = 1.0$, а в работе [43] синтезированные при 1200 °С оксиды были однофазными лишь при $x < 0.6$. И все же значения предела растворимости Ca в $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ на уровне $x = 1.4$ вызывают серьезные сомнения в надежности экспериментальных данных [44].

Наиболее полно фазовые равновесия в системе $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ исследованы в работе [45]. Авторами были синтезированы три оксида с $\delta = 0.02$, 0.09 и 0.22, соответственно. Оксиды $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4.02}$ и $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4.22}$ имели орторомбическую структуру при комнатной температуре, в то время как структуру $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4.09}$ можно было описать смесью тетрагональной

и орторомбической фаз. Измерения методами термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии проводились в интервале температур 90–760 К, а методом рентгенофазового анализа – в интервале температур 300–773 К. На кривой для образца $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4.02}$ обнаружен эндотермический пик при температуре примерно 118.8 К, наличие которого авторы связывают с фазовым переходом первого рода из низкотемпературной тетрагональной структуры $P4_2/nct$ в низкотемпературную орторомбическую модификацию $Bmab$. Этот переход связан с модификацией оси вращения октаэдров NiO_6 и имеет ярко выраженный двухмерный характер. Данный переход также был отмечен в работе [46]. Для составов с $\delta = 0.09$ и 0.22 такого перехода обнаружено не было, поэтому авторы делают вывод, что низкотемпературная тетрагональная фаза в никелите празеодима существует не только для стехиометрического образца, но и в небольшом интервале содержания кислорода, не превышающем $\delta = 0.09$. Для образцов $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4.09}$ и $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4.22}$ при температуре порядка 723 К, происходит фазовый переход от низкотемпературной орторомбической структуры с пространственной группой $Bmab$ к высокотемпературной тетрагональной с пространственной группой $I4/mmm$.

Дополнительный экзотермический пик для составов $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4.09}$ и $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4.02}$ регистрировался при температуре порядка 600 К и был особенно выражен для соединения $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4.02}$. Так как данный пик не наблюдался для состава $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4.22}$, авторами был сделан вывод, что он соответствует окислению относительно небогатых по кислороду составов $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4.09}$ и $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4.02}$ при повышенных температурах в воздушной атмосфере.

Допированные никелиты празеодима одними из первых исследовали авторы работы [47]. Авторами был установлен предел растворимости стронция в А-подрешетке никелита празеодима $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ на уровне $x = 1.0$. По их наблюдениям, фазовый переход из орторомбической структуры в тетрагональную в системе $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ происходит при значении $x > 0.2$.

Все синтезированные соединения $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0.2; 0.4; 0.5; 0.8; 1.0$) имели тетрагональную структуру $I4/mmm$, в то время как состав $\text{Pr}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{NiO}_{4.09}$ имел орторомбическую $Bmab$ -структуру.

В работе [48] были исследованы сложные оксиды состава $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$ ($x = 0.25; 0.5; 0.75$). Замещение части никеля в В-подрешетке оксидов на кобальт не оказало влияния на их структуру: все синтезированные составы при комнатной температуре имели тетрагональную кристаллическую структуру с пространственной группой $I4/mmm$.

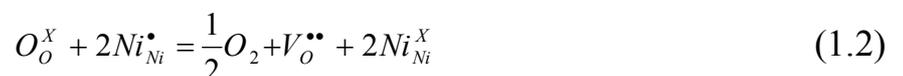
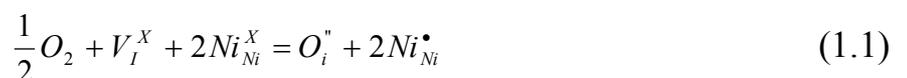
Таким образом, анализ литературных данных показывает, что структура никелитов лантана и празеодима зависит от большого количества факторов, таких как содержание кислорода, температура, давление кислорода и даже способ синтеза соединений и, соответственно, требует в каждом случае детального анализа.

1.2 Равновесия точечных дефектов в $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$

Как было показано в предыдущем разделе, никелиты лантана и празеодима кристаллизуются в структурном типе K_2NiF_4 в виде так называемой Т-фазы. Данная фаза характеризуется полным заполнением октаэдрических позиций кислорода и незаполненностью либо частичным заполнением тетраэдрических пустот. Для идеальной структуры Т-фазы характерна тетрагональная решетка с пространственной группой $I4/mmm$. Однако в кристаллах Ln_2NiO_4 из-за несоответствия расстояний Ni–O и Ln–O происходит вращение октаэдров NiO_6 , что приводит к понижению симметрии до ромбической (пространственные группы $Fmmm$ или $Bmab$) [49].

Инкорпорирование дополнительного кислорода, который занимает тетраэдрические пустоты в слоях Ln_2O_2 , уменьшает несоответствие длин связей Ni–O и Ln–O благодаря частичному окислению никеля до Ni^{3+} , имеющего меньший ионный радиус по сравнению с Ni^{2+} . Таким образом, накопление сверхстехиометрического кислорода в структуре $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ стабилизирует структуру и является термодинамически выгодным процессом.

В работе [50] предложены две модели, описывающие равновесия точечных дефектов в системе $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4\pm\delta}$ ($x = 0; 0.1 - 0.4$). В рамках первой модели с локализованными электронными дефектами рассматривается смешанное зарядовое состояние никеля. Никель в зарядовом состоянии 2+ обозначен как Ni_{Ni}^x , а в зарядовом состоянии 3+ как $\text{Ni}_{\text{Ni}}^\bullet$. Инкорпорирование сверхстехиометрического кислорода в междуузельные позиции никелита лантана описывается уравнениями:



Образование дефектов по Френкелю:



Соотношения катионных и анионных позиций даны уравнениями:

$$[Sr'_{La}] + [La^x_{La}] = 2 \quad (1.4)$$

$$[Ni^x_{Ni}] + [Ni^\bullet_{Ni}] = 1 \quad (1.5)$$

$$[O_o^x] + [V_o^{**}] = 4 \quad (1.6)$$

$$[O_i''] + [V_i^x] = 2 \quad (1.7)$$

Уравнение электронейтральности имеет вид:

$$[Sr'_{La}] + 2[O_i''] = [Ni^\bullet_{Ni}] + 2[V_o^{**}] \quad (1.8)$$

Значение кислородной нестехиометрии определяется как:

$$\delta = [O_i''] - [V_o^{**}] \quad (1.9)$$

Во второй модели с делокализованными электронами предполагается, что оксиды $La_{2-x}Sr_xNiO_{4\pm\delta}$ являются проводниками p -типа в интервале температур 873–1173 К. Собственное электронное разупорядочение не рассматривается. Изменение плотности электронных дырок приводит к смещению энергии Ферми в сторону потолка валентной зоны. Инкорпорирование кислорода записывается как:



Уравнение образования дефектов по Френкелю аналогично (1.3), а соотношения катионных и анионных позиций – уравнениям (1.4), (1.6) и (1.7). Уравнение электронейтральности и значение кислородной нестехиометрии в данном случае:

$$[Sr'_{La}] + 2[O_i''] = [h^\bullet] + 2[V_o^{**}] \quad (1.12)$$

$$\delta = [O_i''] - [V_o^{**}] \quad (1.13)$$

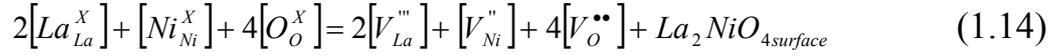
Обработка полученных экспериментальных зависимостей $\delta = f(P_{O_2})$ в интервале давлений 10^{-20} – 1.0 атм и интервале температур 873 – 1173 К по

двум данным моделям показала практически идентичные результаты, из чего авторы делают вывод, что $La_{2-x}Sr_xNiO_{4\pm\delta}$ содержит как локализованные, так и делокализованные электронные дефекты. Однако так как авторы [50] не могут сделать выбор модели, наиболее корректно описывающей экспериментальные данные, по нашему мнению в данном случае нельзя однозначно утверждать, что в кристалле $La_{2-x}Sr_xNiO_{4\pm\delta}$ присутствуют как локализованные, так и делокализованные электронные дефекты.

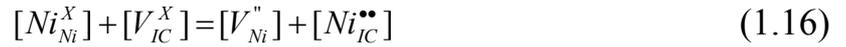
В работе [51] обсуждается вырождение электронных дырок за счет взаимодействия между ними.

В работе [52] предлагается две модели, описывающие равновесие точечных дефектов в оксидах $Ln_2NiO_{4+\delta}$. В качестве точечных дефектов рассматриваются: междуузельный кислород в состояниях O^- и O^{2-} , вакансии кислорода, а также вакансии катионов.

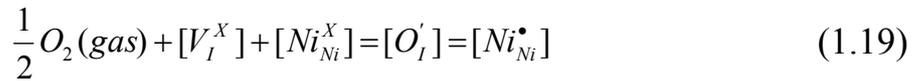
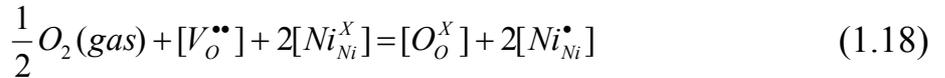
Дефекты по Шоттки:



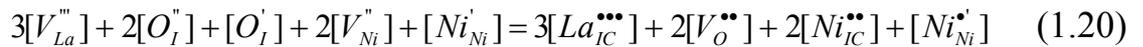
Дефекты по Френкелю:



Инкорпорирование кислорода:



Уравнение электронейтральности:



С помощью данных уравнений можно установить концентрацию каждого дефекта как функцию давления кислорода, температуры, а также

общего давления. На рисунке 1.3 приведены диаграммы Броуэра для двух случаев – кислородных дефектов O^- и O^{2-} .

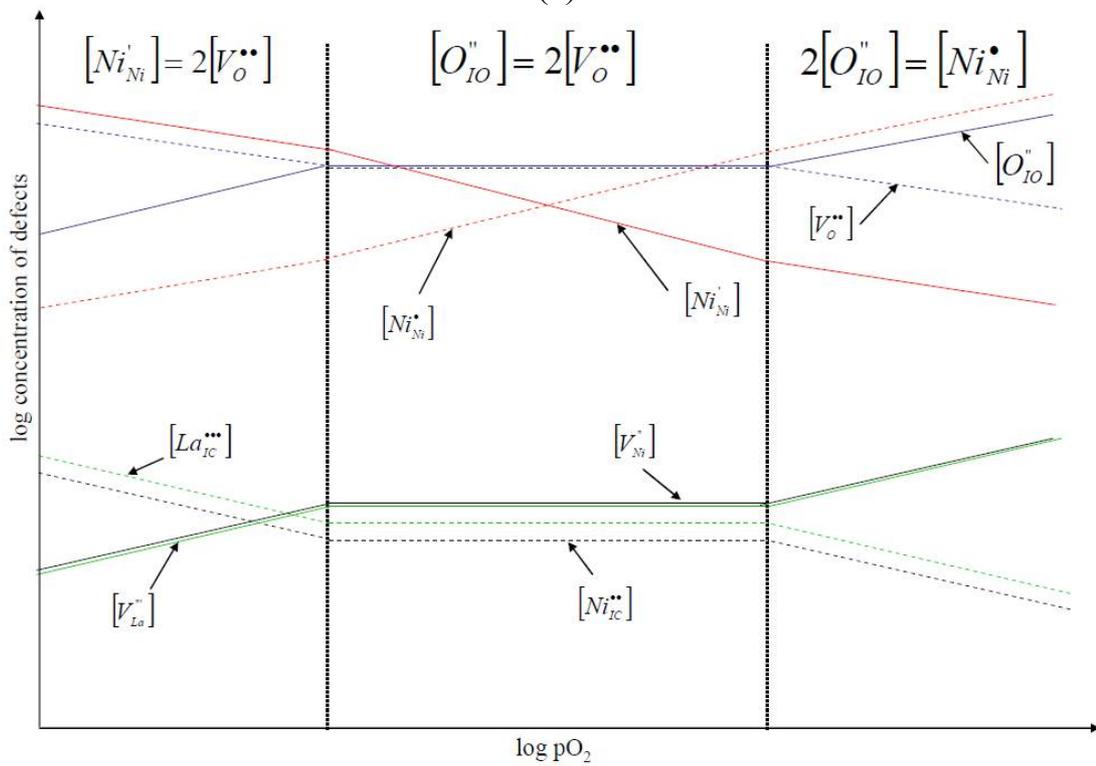
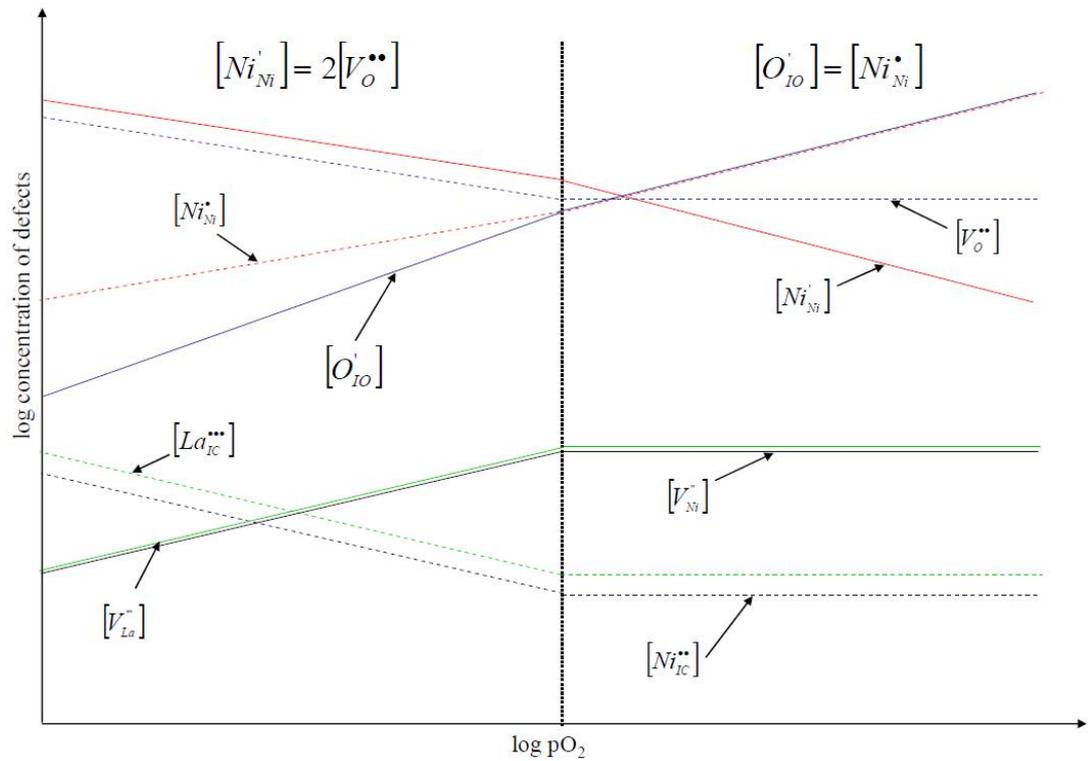


Рисунок 1.3 – Диаграммы Броуэра для Ln_2NiO_4 (а) – кислородные дефекты в форме O^- и (б) – в форме O^{2-} [52].

В [52] отмечается, что при низких значениях давления кислорода заряд междоузельных ионов кислорода не влияет на значения концентраций других дефектов, так как количество междоузельного кислорода на данном участке пренебрежимо мало. В первой модели никелит лантана стехиометричен по кислороду только при одном значении давления, и в диаграмме нет участка промежуточного давления. Более сложное поведение образца наблюдается при высоких значениях давлений кислорода, когда можно рассматривать обе формы междоузельного кислорода. Важно отметить, что присутствие дефектов O^- будет приводить к выравниванию концентраций кислорода и катионных вакансий. Следовательно, велика вероятность, что при низких давлениях кислорода кислородные дефекты будут представлены только формой O^{2-} , а дефекты O^- , если и будут присутствовать, то только при высоких значениях кислородной нестехиометрии.

Таким образом, в литературе нет определенности по многим вопросам, связанным с дефектной структурой оксидов Ln_2NiO_4 , в частности, относительно зарядовой формы кислородных дефектов (O^{2-} или O^-) [53], локализации/делокализации и вырождения энергетических состояний электронных дефектов [54] и т.д.

1.3 Влияние дефектной структуры поверхности оксидов на кинетику их взаимодействия с кислородом газовой фазы

В литературе известны работы, посвященные изучению влияния микроструктуры и дефектной структуры поверхности на кинетику обмена кислорода с материалами со структурой перовскита, двойного перовскита, а также пирохлора [55–57, 59]. Аналогичные исследования для никелитов лантана и празеодима со структурой Раддлесдена–Поппера начали появляться относительно недавно.

В работе [55] исследовалась кинетика взаимодействия кислорода газовой фазы с оксидами $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.3; 0.4; 0.6$). Было показано, что с увеличением содержания стронция в оксиде скорость межфазного обмена кислорода увеличивается (рисунок 1.4а), а содержание кислорода уменьшается (рисунок 1.4б), поскольку для сохранения условия электронейтральности растёт концентрация кислородных вакансий. На основе двух данных графиков можно сделать вывод, что в оксидах на основе $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ скорость межфазного обмена кислорода увеличивается вместе с кислородной нестехиометрией.

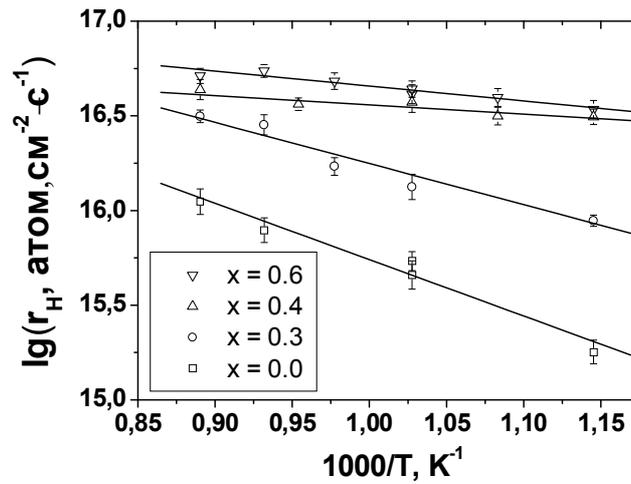
Значения скоростей диссоциативной адсорбции кислорода и инкорпорирования кислорода в зависимости от температуры, полученные в работе [55] в рамках двухступенчатой модели обмена кислорода, приведены на рисунке 1.5. Очевидно, что увеличение скорости межфазного обмена кислорода обусловлено в первую очередь изменением соотношения между скоростями диссоциативной адсорбции и инкорпорирования

кислорода, поскольку $r_{\text{H}} = \frac{r_{\text{a}} r_{\text{i}}}{r_{\text{a}} + r_{\text{i}}}$, а именно, значительным увеличением

скорости инкорпорирования кислорода с ростом x . Скорость инкорпорирования кислорода, в свою очередь, связана с концентрацией на поверхности оксида кислородных вакансий, участвующих в процессе инкорпорирования (т. е. со свойством *поверхности* оксида). Таким образом, причины различий в кинетике обмена с кислородом газовой фазы оксидов

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ заключаются в различном состоянии поверхности оксидов, а именно в различной концентрации кислородных вакансий на поверхности. Учитывая изложенное выше, можно предположить, что влияние концентрации кислородных вакансий на обмен кислорода будет значительным для тех оксидов, скорость определяющей стадией процесса обмена которых является инкорпорирование кислорода.

(a)



(б)

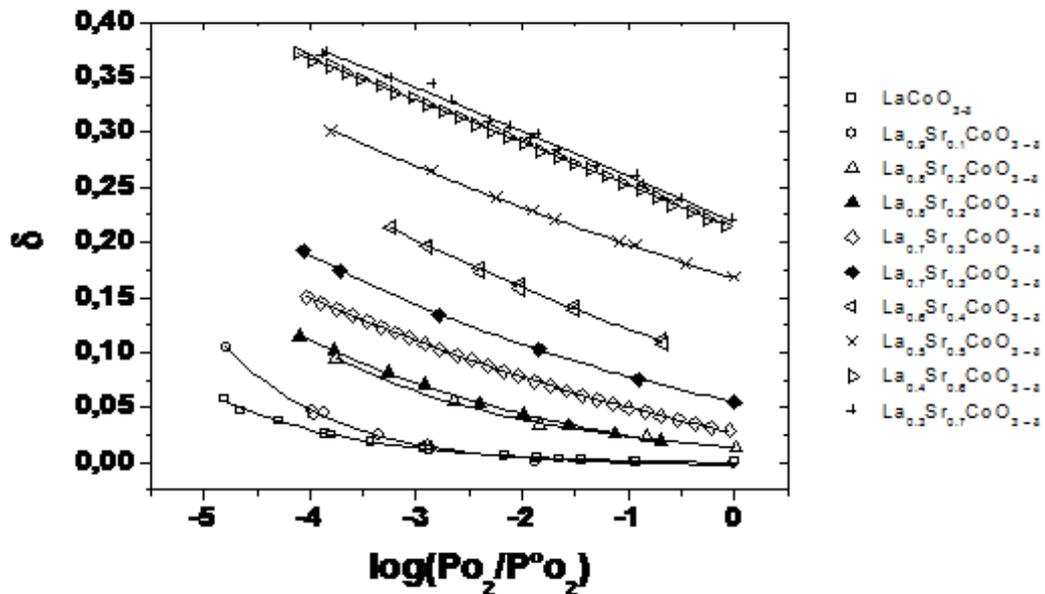
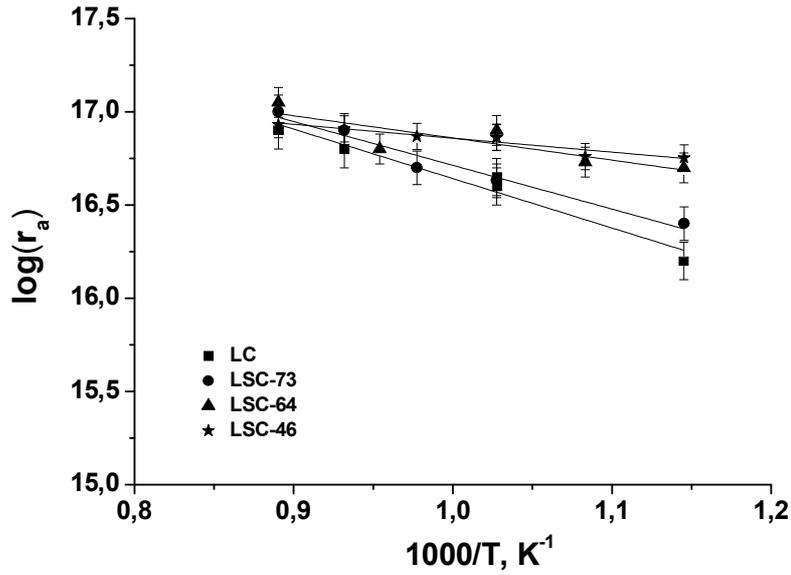
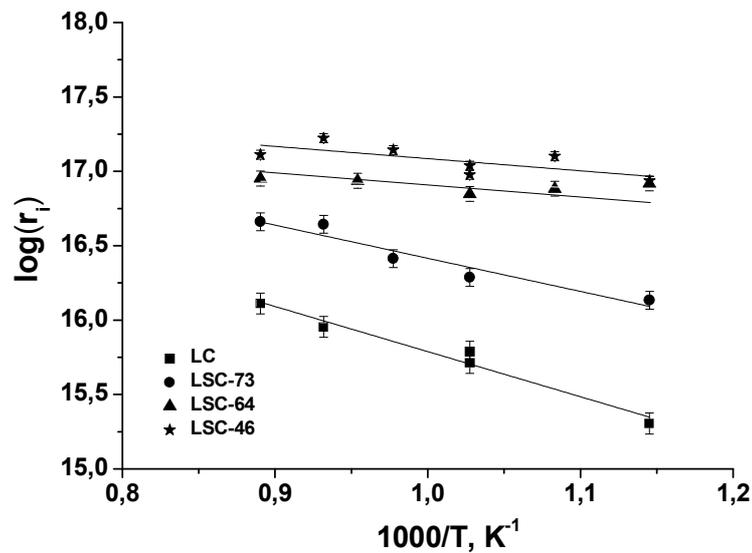


Рисунок 1.4 – Зависимость (а) скорости межфазного обмена кислорода от температуры, $P_{\text{O}_2} = 5$ Торр и (б) кислородной нестехиометрии для оксидов

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ [55].



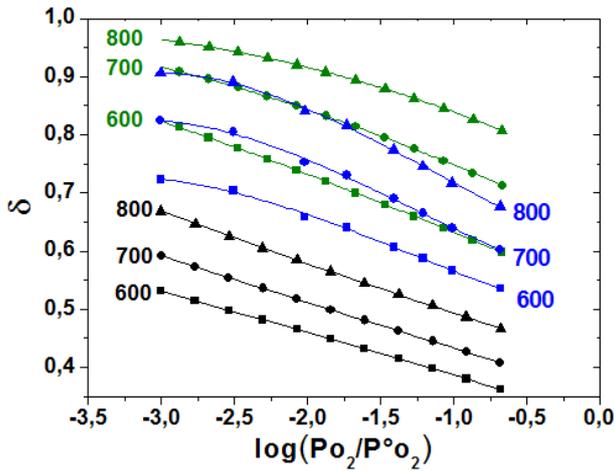
(a)



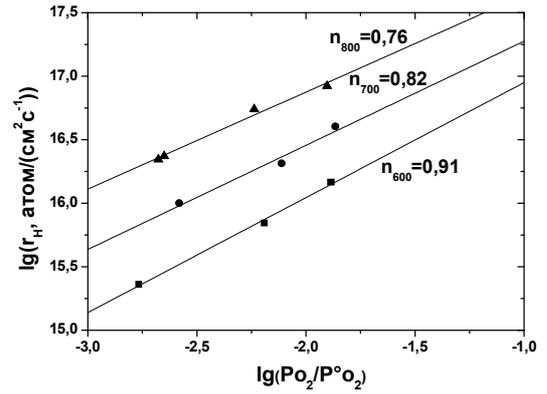
(б)

Рисунок 1.5 – Температурные зависимости: (а) – скорости диссоциативной адсорбции кислорода и (б) – скорости инкорпорирования кислорода для оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ [55].

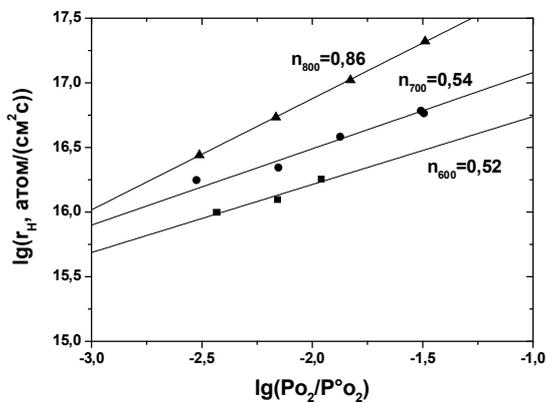
В ряду $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ – $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ – $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, согласно данным работы [56], кислородная нестехиометрия увеличивается (рисунок 1.6а).



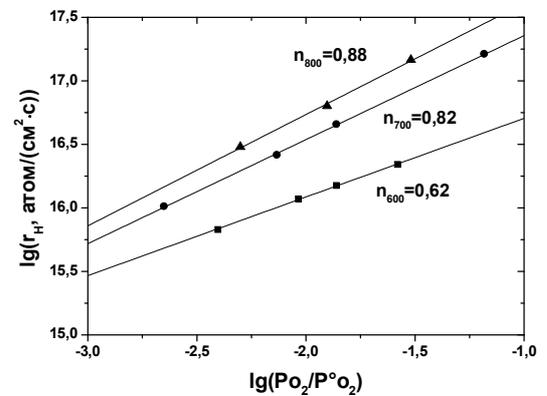
(a)



(б)



(в)



(г)

Рисунок 1.6 – (а) Зависимости кислородной нестехиометрии δ от давления кислорода при разных температурах для оксидов $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (черные символы), $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (синие символы) и $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (зеленые символы); скорость межфазного обмена кислорода в зависимости от давления кислорода при различных температурах для (б) $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, (в) $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, (г) $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ [56]

По аналогии с оксидами $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ можно ожидать, что в этом ряду будет увеличиваться также и скорость межфазного обмена кислорода. Однако экспериментальные данные указывают на обратную тенденцию. Это означает, что различия в кинетике обмена между исследуемыми оксидами уже нельзя объяснить их объемным свойством – концентрацией кислородных

вакансий. Результаты работы [56] показывают, что зависимость скорости межфазного обмена кислорода от давления кислорода может быть описана степенной функцией ($r_H \approx p_{O_2}^n$), причем для $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ показатель степени n с ростом температуры уменьшается, а для $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ – увеличивается (рисунок 1.6 (б)–(г)). Также было обнаружено, что для оксида $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ скоростьопределяющей стадией процесса обмена является диссоциативная адсорбция кислорода, в то время как для оксидов $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ – инкорпорирование кислорода.

Различия в кинетике обмена с кислородом газовой фазы между тремя оксидами были объяснены различным элементным и фазовым составом поверхности данных оксидов [56]. Так, по данным метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), в поверхностном слое $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ помимо основной фазы двойного перовскита обнаружены фазы, обогащенные барием. В то же время поверхностный слой оксидов $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ вообще не содержит основной фазы и терминирован центрами Ва–О. Разные скоростьопределяющие стадии процесса обмена кислорода объясняют различное поведение показателей степени зависимости скорости межфазного обмена от давления с изменением температуры. Отличие в кинетике обмена оксида $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ может объясняться присутствием катионов кобальта в поверхностном слое оксида. Катионы кобальта на поверхности могут формировать центры, в которых происходит инкорпорирование кислорода из газовой фазы, что приводит к более высокой скорости инкорпорирования у $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ по сравнению с двойными кобальтитами самария и гадолиния. Катионы кобальта играют важную роль в изменении кислородной нестехиометрии с давлением кислорода, поэтому неудивительно, что изменение нестехиометрии наиболее значительно влияет на изменение скорости межфазного обмена именно для оксида $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$. В то же время блокирование поверхности оксидов $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ центрами Ва–О может объяснять низкие

значения скоростей диссоциативной адсорбции кислорода у этих оксидов по сравнению с двойным кобальтитом празеодима-бария.

В работе [57] изучалась кинетика обмена оксидов $\text{La}_{0.7}\text{A}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ ($\text{A} = \text{Ca}; \text{Sr}; \text{Ba}$) с кислородом газовой фазы. Было показано, что хотя скорость межфазного обмена кислорода незначительно зависит от ионного радиуса катиона допанта в ряду Ca-Sr-Ba , соотношение между скоростями диссоциативной адсорбции и инкорпорирования кислорода значительно изменяется (рисунок 1. 7).

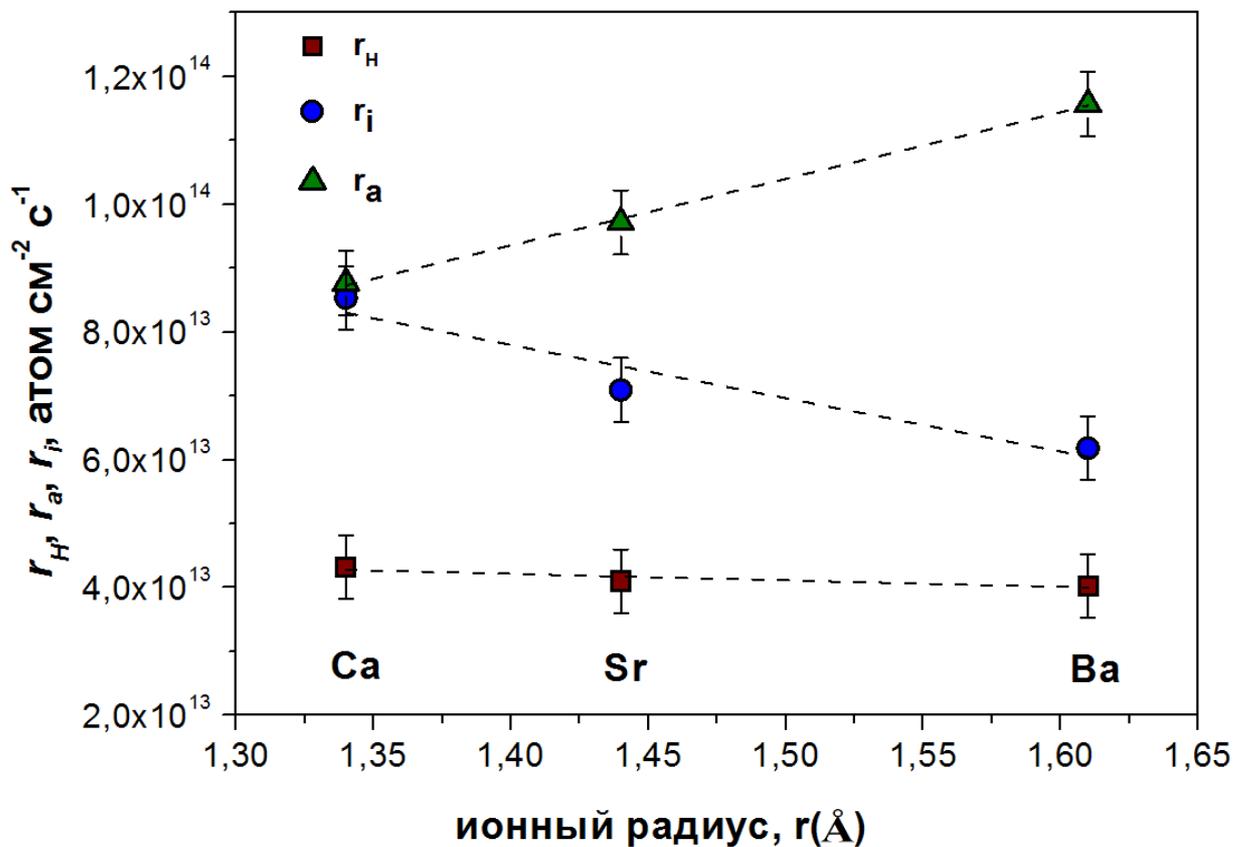


Рисунок 1.7 – Зависимости скорости межфазного обмена (r_H), скоростей диссоциативной адсорбции кислорода (r_a) и инкорпорирования кислорода (r_i) от радиуса допанта A ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) для $\text{La}_{0.7}\text{A}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$;

$T = 850 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{O}_2} = 1 \text{ кПа}$ [57].

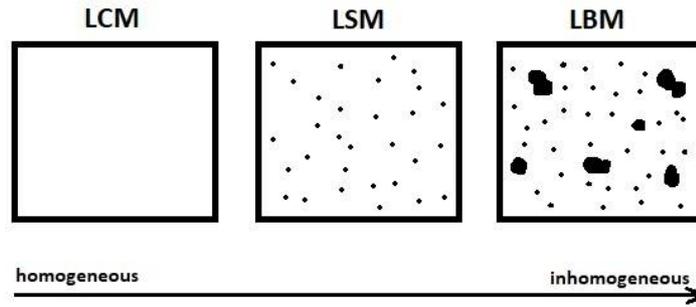


Рисунок 1.8 – Схематический вид поверхности трех оксидов $\text{La}_{0.7}\text{A}_{0.3}\text{MnO}_{3\pm\delta}$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) после обжига при температуре $850\text{ }^\circ\text{C}$ [57].

Сегрегация щелочноземельных металлов в этом же ряду оксидов изучалась в работе [58]. Было установлено, что в ряду Ca-Sr-Ba способность ЦЗМ к сегрегации на поверхности увеличивается. На рисунке 1.8 схематически показан вид поверхности трех исследуемых оксидов. Сегрегация ЦЗМ на поверхности может оказывать прямое влияние на кинетику обмена оксидов с кислородом газовой фазы. Так, по данным работы [57], в оксидах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ стронций-терминированная поверхность оказалась менее каталитически активной по отношению к реакции восстановления кислорода, а значит, и инкорпорирование кислорода газовой фазы на поверхности, обогащенной стронцием, происходит труднее. Это может объяснять уменьшение скорости инкорпорирования кислорода в ряду Ca-Sr-Ba .

Наконец, в работе [59] представлены результаты анализа кинетики обмена газообразного кислорода с оксидами $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Zr}_2\text{O}_{7-\alpha}$ ($x = 0; 0.05; 0.1$). В отличие от кобальтитов лантана-стронция увеличение содержания акцепторной примеси кальция в А-подрешетке оксидов не приводит к заметному повышению скорости межфазного обмена кислорода. Авторы объясняют отсутствие данной зависимости тем фактом, что скорость диссоциативной адсорбции уменьшается с ростом содержания кальция, а скорость инкорпорирования кислорода увеличивается (рисунок 1.9). Увеличение скорости инкорпорирования кислорода может быть связано с увеличением концентрации кислородных вакансий при допировании

оксидов акцепторной примесью, исходя из предположения о вакансионном механизме диффузии кислорода, а также учитывая, что инкорпорирование кислорода лимитировано подводом кислорода из объема оксида к поверхности [60]. Для объяснения же причин изменения скорости диссоциативной адсорбции необходимо исследование элементного состава внешнего слоя оксидов, непосредственно контактирующего с газовой фазой.

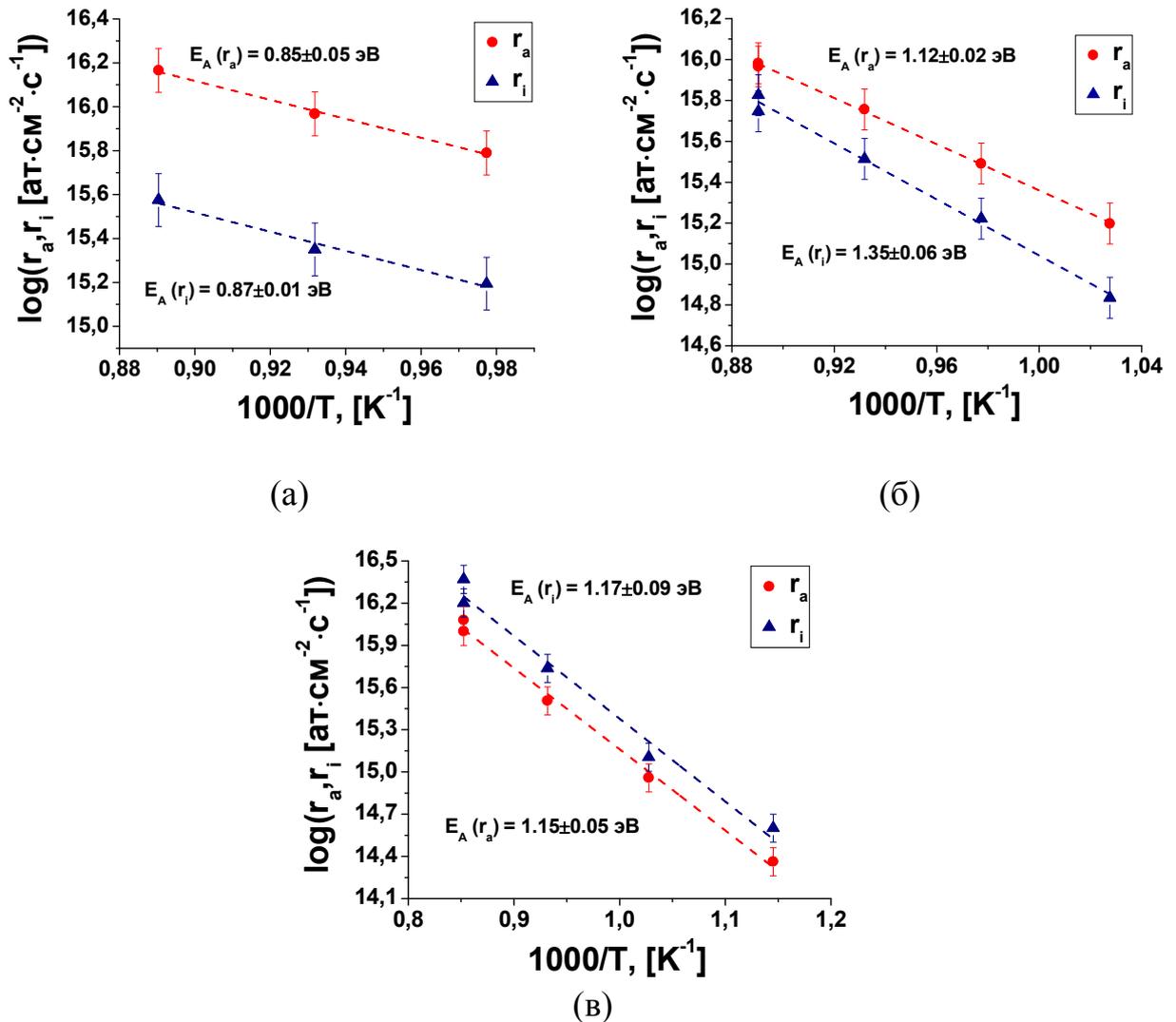


Рисунок 1.9 – Температурные зависимости скоростей диссоциативной адсорбции и инкорпорирования кислорода: (а) – для $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, (б) – для $\text{La}_{1.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Zr}_2\text{O}_{7-\alpha}$, (в) – для $\text{La}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_2\text{O}_{7-\alpha}$ [59].

Согласно данным РФЭС, полученным в работе [59], слой оксидов $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Zr}_2\text{O}_{7-\alpha}$ толщиной 5–10 нм значительно обогащен ионами циркония и кальция и обеднен катионами лантана по сравнению с формульными

значениями. Кальций, таким образом, сегрегируется на поверхности оксидов. Если предположить, что центрами адсорбции кислорода на поверхности оксидов $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Zr}_2\text{O}_{7-\alpha}$ являются связи La–O, увеличение содержания кальция в приповерхностном слое оксида может приводить к уменьшению скорости диссоциативной адсорбции кислорода из-за блокирования адсорбционных центров, вызванного сегрегацией кальция на поверхности.

Результаты, полученные в работах [55–57, 59], показывают, что состояние поверхности твердых оксидов (концентрация вакансий на поверхности, различия в фазовом и элементном составе приповерхностных слоёв, сегрегация) оказывает значительное влияние на кинетику их обмена с кислородом газовой фазы, что необходимо учитывать при анализе механизма взаимодействия оксида с газовой фазой.

1.4 Кинетика взаимодействия кислорода газовой фазы с никелитами лантана и празеодима

Среди первых работ, посвященных изучению кинетики обмена кислорода газовой фазы с оксидами на основе никелита лантана были работы Скиннера и Килнера в 1999–2000 гг. В исследовании [61] авторы показали, что замещение лантана в А-подрешетке никелита лантана на акцепторную примесь стронция приводит к заметному уменьшению коэффициента диффузии кислорода D (практически на 2 порядка при замещении на 10 ат. % La). Коэффициент обмена кислорода с поверхностью k также уменьшается с ростом содержания стронция, однако уменьшение выражено значительно слабее. Уменьшение значений k при допировании стронцием наблюдали также авторы [62]. В работе [63] исследовались составы $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4\pm\delta}$ с содержанием железа $y = 0.1$. Было показано, что небольшие содержания допанта в В-подрешетке не оказывают значительного влияния на коэффициенты обмена кислорода с поверхностью и диффузии кислорода. Стоит отметить, что в работах [61] и [63] практически никак не обсуждались причины уменьшения k и D никелитов лантана при их допировании акцепторными примесями.

Использование кобальта вместо железа в качестве допанта В-подрешетки никелита лантана позволило значительно увеличить коэффициент обмена кислорода с поверхностью, особенно в области средних температур (600–700 °С) [64]. Так, при температуре около 650 °С значения коэффициентов обмена кислорода оксидов $\text{La}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4\pm\delta}$ ($y = 0.1; 0.2; 0.5$), будучи соизмеримы между собой, превышали значения для недопированного никелита более чем на порядок величины. Изменения в кинетике обмена никелитов с кислородом газовой фазы авторы данной работы связывают со значительным уменьшением эффективной энергии активации обмена кислорода с поверхностью при увеличении содержания кобальта. Так как содержание кислорода и коэффициенты диффузии кислорода в оксидах $\text{La}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4\pm\delta}$ оставались практически неизменными по сравнению

с недопированным оксидом, авторы делают вывод, что присутствие кобальта могло повлиять на элементный состав или кристаллическую структуру поверхности оксидов.

Авторы работы [65] исследовали составы $\text{La}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$ с еще большим содержанием кобальта в В-подрешетке вплоть до $y = 1.0$. По мере увеличения содержания кобальта выше $y = 0.5$ значения коэффициентов обмена кислорода с поверхностью продолжали возрастать, достигая максимума в случае недопированного кобальтита лантана $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$. При увеличении содержания кобальта значения коэффициента диффузии кислорода также возрастали приблизительно на 0.5 порядка величины. Однако наибольший интерес авторов вызвал тот факт, что по мере увеличения содержания кобальта значения кажущейся энергии активации диффузии кислорода резко убывали, достигая всего 0.12 эВ при 684 °С.

В то время как допирование железом не оказывало значительного влияния на кинетику обмена, а допирование кобальтом способствовало увеличению коэффициента обмена с кислородом, в работе [66] было обнаружено существенное снижение значений k при использовании меди в качестве допанта В-подрешетки. Авторы сообщают о нелинейной зависимости коэффициентов обмена кислорода от содержания меди: наибольшими значениями коэффициента обмена кислорода обладает недопированный никелит лантана, наименьшее значение зафиксировано для состава $\text{La}_2\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.75}\text{O}_{4+\delta}$, а значения k для составов с $y = 0.5$ и 1.0 лежат между ними.

Известны работы, в которых получены значения коэффициентов обмена кислорода с поверхностью и диффузии для различных кристаллографических направлений в монокристаллах [67] и тонких пленках [68] никелитов лантана. В работе [67] отмечено, что значения коэффициента обмена кислорода с поверхностью в монокристаллах $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, а также в поликристаллических образцах сопоставимы, а анизотропия значений k вдоль разных кристаллографических направлений в монокристалле

составляет не более одного порядка и практически не зависит от температуры. Отмечается также весьма небольшая разница в значениях кажущейся энергии активации: 0.74 эВ для направления вдоль плоскости ab и 0.86 эВ вдоль оси c . Такие относительно небольшие отличия в значениях E_a авторы объясняют примерно одинаковыми условиями обмена кислорода с поверхностью вдоль этих направлений, чего нельзя сказать о диффузии кислорода, которая преимущественно протекает вдоль плоскости ab и существенно затруднена в направлении (001).

Авторы [68] исследовали тонкопленочные образцы никелита лантана и обнаружили, что значения D вдоль оси c примерно на два порядка величины ниже значений, полученных вдоль плоскости ab . Этот факт может объясняться тем, что поверхность (001), по данным [69], терминирована связями Ni–O и, соответственно, не содержит междоузельных позиций кислорода. В это же время междоузельные позиции доступны в направлениях (110) и (100), что облегчает протекание реакций с участием кислорода на поверхности. Значения кажущейся энергии активации обмена с кислородом вдоль двух данных направлений также отличаются сильнее по сравнению со значениями для монокристаллических образцов: 0.38 эВ (вдоль оси c) и 0.77 эВ (плоскость ab).

В работе [70] приводится сравнение коэффициентов диффузии кислорода и обмена кислорода с поверхностью для никелитов лантана, празеодима и неодима. Обнаружено, что никелит празеодима $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ обладает наиболее высокими значениями D , в то время как k достигает максимальных значений для $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. Позже в работе [71] были исследованы монокристаллические образцы $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. Авторы отмечают значительную анизотропию значений вдоль кристаллографической плоскости (ab) и вдоль оси c , достигающую 1–1.5 порядков величины. Значения k в направлении плоскости (ab) близки к значениям, полученным ранее для поликристаллических образцов. Это может свидетельствовать о том, что в поликристаллических образцах $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ основной вклад в обмен с

кислородом поверхности вносят те зерна, которые преимущественно ориентированы вдоль плоскости (ab). Значения кажущейся энергии активации обмена с кислородом поверхности вдоль разных направлений значительно различались: 1.3 эВ для обмена вдоль плоскости (ab) и 0.8 эВ – вдоль оси c .

Авторам [72] удалось повысить проницаемость кислорода в $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ путем его допирования медью и железом в подрешетку никеля. Наиболее высокие значения кислородной проницаемости авторы достигли для оксида $\text{Pr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{4+\delta}$.

В работе [73] исследовалась диффузия кислорода в Cu- и Ga-допированном никелите празеодима. Было отмечено, что наибольшим значением коэффициента диффузии кислорода обладает оксид $\text{Pr}_{1.9}(\text{Ni}_{0.75}\text{Cu}_{0.25})_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{O}_{4+\delta}$, который также обладал наивысшим значением коэффициента обмена кислорода с поверхностью. Авторы объясняют данный факт повышенной мобильностью вакансий кислорода. Вакансии кислорода на поверхности могут служить активными центрами для реакций с участием кислорода, поэтому их высокая мобильность обуславливает высокие значения k в данных оксидах. Следует, однако, отметить, что в упомянутой работе авторы не изучали детально состав и строение внешнего слоя оксида, тем самым объясняя отличия в значениях k как свойства поверхности мобильностью дефектов в объеме кристалла, что, на наш взгляд, является не совсем корректным.

В работе [74] подводится своеобразный итог многочисленным исследованиям, посвященным влиянию катионного состава А- и В-подрешеток на обмен кислорода с поверхностью оксидов La_2VO_4 ($V = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$). Авторы предлагают следующий механизм обмена кислорода газовой фазы с поверхностью (рисунок 1.10). На первом этапе на поверхности генерируется вакансия кислорода, которая образуется в результате диффузии кислорода поверхностного слоя в объем. Далее на этой вакансии диссоциирует молекула кислорода из газовой фазы, причем один из

атомов заполняет вакансию, а второй присутствует на поверхности в виде адатома, образуя связь с прилегающим катионом поверхности. На третьем этапе адатом связывается с кислородом поверхностного слоя и в виде молекулы кислорода выделяется в газовую фазу, снова формируя вакансию кислорода. Наконец, на четвертом этапе междоузельный кислород транспортируется к вакансии на поверхности.

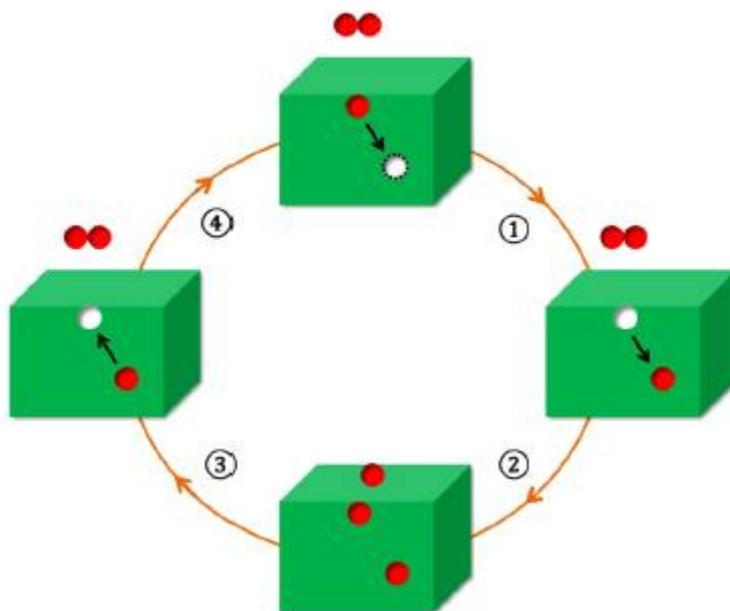


Рисунок 1.10 – Схематическое изображение механизма обмена кислорода с поверхностью [74].

Авторы [74] используют теорию функционала плотности для моделирования трёх ситуаций: *i*) зависимость обмена кислорода от катионного состава В-подрешетки в случае поверхности, терминированной катионами В-подрешетки; *ii*) зависимость обмена кислорода от катионного состава А- подрешетки в случае поверхности, терминированной катионами В-подрешетки и *iii*) зависимость обмена кислорода от катионного состава А-подрешетки в случае поверхности, терминированной катионами А-подрешетки. Коротко изложим полученные результаты для никелита лантана.

Влияние катионного состава В-подрешетки на обмен в случае поверхности, терминированной катионами В-подрешетки.

Расчеты показывают, что в случае поверхности, терминированной В-катионами (ситуация *i*), наиболее важными этапами в каталитическом цикле являются диссоциация молекулы O_2 газовой фазы и обратный процесс выделения молекул кислорода в газовую фазу, сопровождающийся образованием вакансий кислорода на поверхности. Среди рассмотренных четырех оксидов, никелит лантана обладает самым высоким барьером диссоциации молекулы O_2 (1.9 эВ). Этот факт затрудняет данный этап цикла, а также процесс обмена кислорода на поверхности в целом. Энергетический барьер обратного процесса выделения кислорода закономерно оказался для никелита лантана самым низким в ряду (0.14 эВ).

Влияние катионного состава А-подрешетки на обмен в случае поверхности, терминированной катионами В-подрешетки.

Допирование А-подрешетки никелита лантана (ситуация *ii*) примесью с иным зарядом и большим по сравнению с La ионным радиусом (Ca, Sr или Ba) существенно повышает барьер для диффузии кислорода с поверхности в объем (шаг 1). Это объясняется уменьшением междоузельного пространства в допированных оксидах. Этот результат хорошо согласуется с описанными ранее работами, в которых сообщалось о существенном уменьшении коэффициента диффузии кислорода при допировании никелитов лантана щелочноземельными металлами в А-подрешетку [61, 63]. Допирование А-подрешетки также приводит к уменьшению энергии связи кислорода, а следовательно, к увеличению энергии диссоциации кислорода и уменьшению энергии формирования вакансий кислорода на поверхности.

Влияние катионного состава А-подрешетки на обмен в случае поверхности, терминированной катионами А-подрешетки.

Для поверхности, терминированной А-катионами (ситуация *iii*), авторы приводят расчеты, относящиеся только к La_2CoO_4 .

В работе [11] показано, что поверхности, терминированные катионами В-подрешетки никелитов лантана, являются более активными по сравнению с поверхностями, терминированными центрами La–O. Однако во многих

работах [75–83] в результате синтеза целого ряда перовскитных структур на основе лантанидов при повышенных температурах в окислительных условиях авторами были получены поверхности, терминированные катионами А-подрешетки.

Детальный анализ переноса заряда на таких поверхностях, проведенный в [16], показал, что они также могут быть каталитически активными по отношению к процессу обмена с кислородом газовой фазы за счет того, что ионы лантана вблизи поверхности обладают улучшенными для этого электронными конфигурациями. Кроме того, положительно заряженные кислородные вакансии могут выступать как активные центры и катализировать разрыв связи O–O.

1.5 Постановка задачи исследования

В результате анализа литературы была сформулирована следующая цель работы: выявление закономерностей влияния химического состава и дефектной структуры поверхности и объема оксидов на основе $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$) на кинетику их взаимодействия с кислородом газовой фазы.

Для достижения поставленной цели были поставлены следующие задачи:

1) Аттестовать элементный состав оксидов $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x=0; 0.1; 0.3$), $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$ методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой, кристаллическую структуру – методом рентгенофазового анализа, гранулометрический состав порошкообразных материалов – методом лазерного светорассеяния;

2) выявить особенности морфологии, кристаллической структуры и микроструктуры поликристаллических образцов исследуемых оксидов методами растровой электронной микроскопии, включая методы рентгеноспектрального микроанализа и дифракции обратно рассеянных электронов;

3) методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и спектроскопии рассеяния ионов малой энергии провести исследование химического состава и зарядовых форм элементов приповерхностного и *внешнего* слоев исследуемых оксидов (*внешним* слоем мы будем называть самый верхний слой оксида, непосредственно контактирующий с газовой фазой);

4) методом изотопного обмена с уравниванием изотопного состава газовой фазы провести исследование кинетики взаимодействия кислорода газовой фазы с вышеуказанными оксидами в интервале температур 600–800 °С и давлений 0.13–2.5 кПа; рассчитать значения коэффициентов диффузии и обмена кислорода с поверхностью;

5) методом изотопного обмена с импульсной подачей изотопно-обогащенной смеси исследовать кинетику взаимодействия кислорода газовой фазы с оксидом $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$;

6) провести анализ кинетики взаимодействия кислорода газовой фазы с исследуемыми оксидами в рамках концепции трех типов обмена, которые различаются в зависимости от количества атомов поверхности оксида, принимающих участие в одном элементарном акте взаимодействия: 0, 1 или 2, а также в рамках двухступенчатых механизмов, включающих стадии две последовательные стадии диссоциативной адсорбции кислорода и инкорпорирования атома кислорода в решетку оксида; на основе полученных закономерностей выявить критерии выбора наиболее подходящей модели для описания кинетики обмена кислорода, установить скоростьопределяющие стадии обмена кислорода с исследуемыми оксидами.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Синтез исследуемых оксидов

2.1.1 Синтез оксидов $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0; 0.1; 0.3$)

Оксиды $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ были синтезированы по керамической технологии. Оксид лантана (LaO–Д), оксид никеля («ос. ч.»), а также карбонат кальция («ос. ч.»), взятые в стехиометрических соотношениях, были смешаны и измельчены в планетарной мельнице Retsch PM 100 с использованием барабана и шаров из диоксида циркония. После этого смесь прокаливали при температуре 1100 °С в течение 2 часов. Далее полученный порошок был еще раз измельчен, спрессован в таблетки под давлением 2 т/см² и спечен при температуре 1450 °С в течение 5 часов в воздушной атмосфере. Относительная плотность полученных таким способом образцов составляла около 95 % от теоретической.

Рентгенофазовый анализ показал, что образцы являются однофазными во всем диапазоне содержаний кальция.

Спеченные образцы представляли собой диски диаметром около 10.5 мм и толщиной около 0.9 мм. Для экспериментов по изотопному обмену кислорода плотные образцы шлифовали с помощью алмазной планшайбы и после этого полировали. Для полировки использовались алмазные пасты АСМ 7/5 НВМС, ГОСТ 25593-83 и АСМ 1/0 НОМ, ГОСТ 16377-1. Плотность образцов определяли обработкой микрофотографий их поперечного сечения.

2.1.2 Синтез оксидов $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$ ($x = 0; 0.25$)

Для синтеза никелита празеодима $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ была использована керамическая технология. Оксид празеодима (Pr_6O_{11} , «ч.д.а.») и оксид никеля («ос. ч.») после смешивания в стехиометрических соотношениях и измельчения в планетарной мельнице прокаливались при температурах 1150 °С и 1230 °С в течение 2 и 5 часов соответственно с перетиранием смеси между обжигами. Для получения плотных образцов порошок прессовался в таблетки под давлением 2 т/см² и спекался при температуре 1500 °С в течение 2 часов в воздушной атмосфере. Относительная плотность полученных таким способом образцов составляла около 92 % от теоретической.

Оксид $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$ был получен цитрат-нитратным методом. Оксиды празеодима и никеля были растворены в азотной кислоте, а нитраты стронция («ч.д.а.») и кобальта («ч.д.а.») – в воде. Титры растворов определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии. Далее растворы компонентов сливались в объемах, соответствующих формульному соотношению элементов. Полученный раствор медленно приливался к нагретому на плитке водному раствору лимонной кислоты. Количество вещества лимонной кислоты равнялось суммарному количеству вещества четырех катионов металлов в растворе. Полученный раствор выдерживался при температуре 70 °С при перемешивании с помощью магнитной мешалки в течение 6 часов. После этого влагу выпаривали на электроплитке до образования сухой коричневой массы, которую затем прокаливали при 950 °С в течение 2 часов. Полученный порошок перетирали в агатовой ступке в среде этилового спирта и далее прокаливали при температуре 1200 °С в течение 3 часов для получения однофазного оксида. Для получения плотных образцов часть порошка после прокаливания при 950 °С изостатически прессовали в форме таблеток диаметром 14 мм и спекали при температуре 1450 °С в течение 5 часов в воздушной атмосфере.

Относительная плотность полученных таким способом образцов составляла около 92 % от теоретической.

2.2 Рентгенофазовый анализ

Исследование фазового состава порошкообразного оксида $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ проводили при помощи дифрактометра Shimadzu XRD-7000 (Япония) в $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучении ($\lambda = 0.15418$ нм) в интервале углов $15 < 2\theta < 70$ с шагом 0.02 и временем экспозиции для каждой точки 5 с при комнатной температуре в воздушной среде.

Определение фазового состава остальных порошкообразных и керамических образцов проводили при помощи дифрактометра Rigaku DMAX-2200V IPC (Япония) в $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучении ($\lambda = 0.15418$ нм) в интервале углов $10 < 2\theta < 100$ с шагом 0.02 и временем экспозиции для каждой точки 5 с при комнатной температуре в воздушной среде.

Уточнение параметров структуры исследуемых образцов проводили методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе Fullprof. Метод основан на использовании метода наименьших квадратов для приближения теоретической линии всего профиля дифрактограммы к экспериментальному профилю.

2.3 Элементный анализ

Контроль элементного состава образцов производили с помощью атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой Optima 4300 DV (США). Навески образцов (около 0.2 г) растворяли в азотной либо соляной кислотах, разбавляли полученные растворы так, чтобы концентрация элементов в анализируемом растворе находилась в диапазоне $\sim 10\text{--}100$ мг/дм³ (в зависимости от природы определяемых элементов) и анализировали с использованием свежеприготовленных стандартных образцов водных растворов элементов (ГСО). Ошибка определения данного метода не превышает 2 отн. % от определяемой величины.

2.4 Определение содержания кислорода в оксидах

Элементный анализ оксидов $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ был проведен методом рентгеновской флуоресцентной спектроскопии на приборе XRF-1800 (Shimadzu, Япония). Все образцы оксидов подвергали предварительному обжигу при 1000 °С в течение 5 часов в воздушной атмосфере со скоростью нагрева / охлаждения 2 °С / мин. В качестве референтного образца использовали состав $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. Зарядовое состояние никеля в $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ определяли с помощью методики йодометрического титрования [84]. Содержание кислорода (δ) в $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ было рассчитано исходя из формулы $\text{La}_2\text{Ni}_{1-\tau}^{2+}\text{Ni}_\tau^{3+}\text{O}_{4+\delta}$, где $\delta = \tau/2$. После предварительного обжига порошки оксидов были спрессованы в виде дисков диаметром 40 мм. Концентрации катионов La ($L\alpha$), Ca ($K\alpha$) и Ni ($K\alpha$) были измерены с использованием кристалл-анализатора LiF. Концентрация кислорода O ($K\alpha$) была измерена с помощью чувствительного к сигналу кислорода кристалл-анализатора SX-14.

2.5 Метод лазерного светорассеяния

Гранулометрический анализ порошкообразных материалов проводили на приборе Malvern Mastersizer 2000 методом лазерного светорассеяния. Данный метод использует зависимость углового распределения рассеянного частицами излучения от размера частиц.

2.6 Методы растровой электронной микроскопии и дифракции обратнорассеянных электронов

Исследование микроструктуры образцов проводили методом растровой электронной микроскопии на микроскопах Tescan Vega 2, Tescan Lyra 3 и Tescan Mira 3 LMU (Чехия). Последний оснащен системой для энергодисперсионного спектрального анализа INCA Energy 350 X-Act (Oxford Instruments, Великобритания), а также детектором дифракции обратнорассеянных электронов HKL Nordlys II F + (Oxford Instruments, Великобритания).

2.7 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Исследования поверхности образца $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$ методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проводили с помощью прибора Kratos Axis Ultra DLD. Энергия пропускания составляла 160 эВ для обзорных спектров и 40 эВ для спектров высокого разрешения. Обзорный спектр был получен с использованием $\text{Al}_{K\alpha}$ -излучения с нейтрализатором после проведения калибровки на $\text{C } 1s - 285.0$ эВ.

Исследования поверхности остальных образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проводили с помощью спектрометрического комплекса Multiprob Compact (Scienta Omicron GmbH, Германия), оснащенного энергоанализатором EA 125. Источником возбуждающего излучения в приборе является алюминиевый анод рентгеновской пушки мощностью 165 Вт. Энергетическая шкала спектрометра откалибрована по энергиям связи линий: $\text{Au } 4f_{7/2}$ (84.00 эВ), $\text{Ag } 3d_{5/2}$ (368.29 эВ) и $\text{Cu } 2p_{3/2}$ (932.67 эВ). Величину зарядки поверхности образцов определяли по разности измеренной энергии связи сигнала $\text{C } 1s$ от группировок C–H и величины 285.0 эВ. Точность определения позиций пиков составляла 0.1 эВ. Разложение спектров и выделение в них фоновой части (по методу Ширли) осуществляли с помощью программы XPSPeak 4.1.

2.8 Метод спектроскопии рассеяния ионов малой энергии

Измерение содержания элементов в приповерхностном слое методом спектроскопии рассеяния ионов малой энергии проводили на приборе Qtac100 (ION-TOF GmbH, Германия), оснащенный двойным тороидальным анализатором энергии, который собирает рассеянные на образце ионы под углом 145° от всех азимутальных углов. Спектры были получены с использованием главного пучка ионов He^+ мощностью 3 кэВ, направленного перпендикулярно к поверхности образца. Главный пучок растривался на большой участок поверхности около $1.0 \times 1.0 \text{ мм}^2$, чтобы поддерживать ионный ток ниже 10^{15} ион см^{-2} и избежать значительного

повреждения поверхности. Для получения информации о составе приповерхностных слоев образца осуществлялось низкоэнергетическое травление посредством бомбардировки поверхности пучком ионов Ar^+ мощностью 0.5 кэВ под углом 59° . Травление проводилось на участке поверхности $1.5 \times 1.5 \text{ мм}^2$. Для оценки глубины травления использовались значения выхода ионов травления, рассчитанные методом Монте Карло [85].

2.9 Метод изотопного обмена кислорода

2.9.1 Метод изотопного обмена с уравниванием газовой фазы

Изотопный обмен кислорода проводился в статических условиях с циркуляцией [86–90]. Экспериментальная установка (рисунок 2.1) состоит из трех основных частей: газовый контур, соединенный с кварцевым реактором, а также квадрупольный масс-спектрометр с ионизацией электронным ударом. В газовом контуре объемом 500 мл циркулирует кислород, изотопный состав которого измеряют в ходе эксперимента с помощью квадрупольного масс-спектрометра.

В установке предусмотрена система откачки, предполагающая три этапа. На первом этапе откачка производится до давления порядка 1.33 мПа при помощи вакуумного поста марки Mini-TASK AG 81, который включает в себя диафрагменный и турбомолекулярный насосы. Для откачки на высокий вакуум установка оснащена магниторазрядным диодным насосом НМД-0.16-1.

Перед экспериментами по изотопному обмену исследуемые образцы подвергали предварительному обжигу при температуре 850°C в атмосфере кислорода $^{16}\text{O}_2$ в течение 10–15 часов для очистки их поверхности от органических загрязнителей. После этого температуру снижали до температуры эксперимента, создавали необходимое давление кислорода и дожидались прихода образца в равновесие. Критерием наступления равновесия считали постоянство общего давления в газовом контуре и кварцевом реакторе. Далее реактор изолировали от газового контура

(температура и давление кислорода в реакторе оставались неизменными), откачивали кислород $^{16}\text{O}_2$ из контура и напускали кислород, обогащенный изотопом ^{18}O (83.5 ат. %) до достижения давления кислорода, равного давлению кислорода в реакторе. Началом эксперимента считали момент открытия реактора. Состав газовой фазы во время всего эксперимента контролировали с помощью квадрупольного масс спектрометра Agilent 5973 N. Эксперимент заканчивали по достижении образцом равновесия, которое контролировали по выходу временных зависимостей концентраций форм кислорода на плато.

Эксперименты проводили, начиная с самой высокой температуры. При переходе к следующей температуре образец находился в газовой смеси от предыдущего эксперимента. После проведения экспериментов при нескольких значениях температуры возвращались к первому значению температуры и повторяли эксперимент. Затем сравнивали результаты двух экспериментов при одной температуре. Разброс результатов не превышал ошибки эксперимента.

Детальное описание экспериментальной установки, а также методика проведения экспериментов представлены в [91].

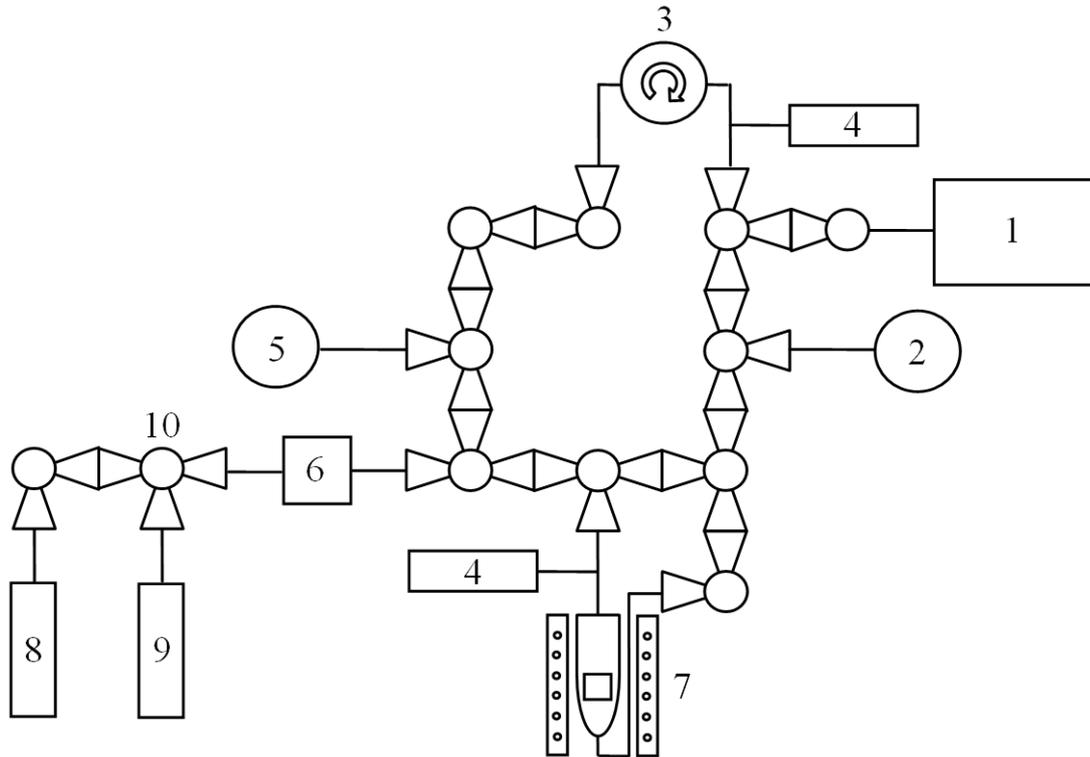


Рисунок 2.1 – Схема экспериментальной установки для исследования изотопного обмена: 1 – масс-спектрометр Agilent 5973N; 2 – магниторазрядный диодный насос НМД-0.16-1; 3 – магнитный циркуляционный насос; 4 – датчик давления Bayard-Alpert-Pirani Gauge FRG-720; 5 – вакуумный пост Mini-Task AG 81; 6 – автоматическая система напуска СНА-1; 7 – реактор с образцом; 8 – баллон с кислородом $^{18}\text{O}_2$; 9 – баллон с кислородом $^{16}\text{O}_2$; 10 – вакуумный вентиль ДУ-6.

2.9.2 Метод изотопного обмена с импульсной подачей изотопно-обогащенной смеси

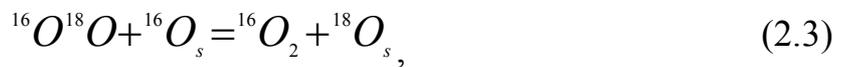
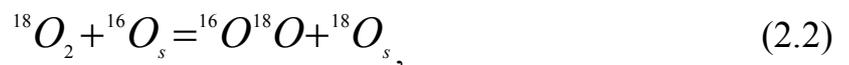
Метод изотопного обмена с импульсной подачей изотопно-обогащенной смеси, по сравнению с методом изотопного обмена с уравниванием газовой фазы, является более экспрессным и может быть использован для быстрого определения коэффициента обмена кислорода с поверхностью оксидов различного состава и оценки применимости оксидов, в частности, в качестве катодных материалов твердооксидных топливных элементов [92].

В экспериментах по импульсному изотопному обмену порошкообразный образец оксида плотным слоем помещали в реактор, который представляет собой полую кварцевую трубку, через которую пропускали смесь газа-носителя (обычно это инертный газ, гелий или азот) и кислорода природного изотопного состава $^{16}\text{O}_2$. Образец выдерживали до достижения равновесия при заданных p_{O_2} и температуре. Далее в реактор с порошкообразным материалом образца, находящимися в равновесии с газовой смесью, импульсно подавали смесь газа-носителя с кислородом, обогащенным $^{18}\text{O}_2$. Состав газа на выходе из реактора (доли $^{18}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}_2$) фиксировали при помощи масс-спектрометра. Общую скорость обмена кислорода газовой фазы с поверхностью оксида рассчитывали исходя из среднего времени прохождения газовой смеси через образец и количества поглощенного ^{18}O образцом, удельную поверхность которого измеряли перед экспериментом. После прохождения импульса экспериментальные условия (T , p_{O_2}) могли быть изменены, после чего образец уравнивали перед следующим импульсом. Важная особенность метода импульсного изотопного обмена, отличающая его от других методов, заключается в том, что для поддержания равновесных условий мольная доля кислорода в газе-носителе и в импульсе обогащенном по ^{18}O , является одинаковой.

2.9.3 Теоретические основы методов изотопного обмена

Концепция трех типов обмена кислорода

Концепция трех типов обмена кислорода была предложена в работах Музыкантова и др. [93] и Клира и др. [90]. Три типа обмена выделяют в зависимости от количества атомов кислорода поверхности оксида, принимающих участие в одном элементарном акте взаимодействия – 0, 1 или 2. Соответствующие реакции могут быть записаны следующим образом:



где r_0 – тип обмена (реакция 2.1) представляет взаимодействие атомов кислорода в адсорбционном слое на поверхности твердого оксида, r_1 – тип обмена (2.2 и 2.3), при котором обменивается один атом кислорода поверхности; и r_2 – тип обмена, при котором замещаются два атома поверхности твердого оксида (2.4). В результате скорость обмена кислорода может быть записана следующим образом:

$$r = r_0 + r_1 + r_2. \quad (2.5)$$

В работе [94] было показано, что для описания изотопного перемешивания в системе «двухатомный газ – твердый оксид» необходимыми и достаточными являются только два уравнения:

$$\dot{\alpha} = r_H (\alpha_s - \alpha), \quad (2.6)$$

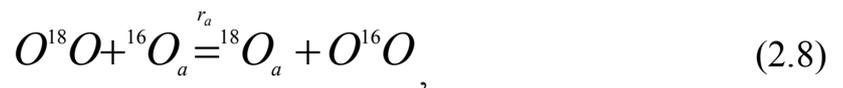
$$\dot{Z} = -rZ + r_2 (\alpha_s - \alpha)^2, \quad (2.7)$$

где α_s и α – доли изотопа ^{18}O на поверхности оксида и в газовой фазе, соответственно; r_H – скорость межфазного обмена кислорода – скорость обмена в равновесных условиях, отнесенная к площади поверхности; Z – отклонение концентрации молекул кислорода выбранного изотопного

состава ($^{18}O_2$, $^{16}O^{18}O$ либо $^{16}O_2$) от равновесной. В (2.6) и (2.7) для простоты используются безразмерные величины.

Двухступенчатая модель обмена кислорода и статистическая модель с распределением скоростей

Помимо концепции трех типов обмена недавно была предложена двухступенчатая модель, описывающая обмен между кислородом газовой фазы и твердым оксидом [95]. Эта модель включает две последовательные стадии: диссоциативную адсорбцию кислорода (2.8) и инкорпорирование (то есть встраивание в кристаллическую решетку) кислорода (2.9) со скоростями r_a и r_i , соответственно. Здесь уравнения записаны с точки зрения элементарных актов изотопного обмена:



где O_a – адсорбированный атом, O_s – инкорпорированный атом кислорода.

Скорость межфазного обмена кислорода может быть выражена через r_a и r_i :

$$r_H = \frac{r_a r_i}{r_a + r_i}. \quad (2.10)$$

Скорости трех типов обмена связаны со скоростями диссоциативной адсорбции и инкорпорирования кислорода следующими соотношениями:

$$r_a = r, \quad (2.11)$$

$$r_i = \frac{r_a r_H}{r_a - r_H}. \quad (2.12)$$

Необходимо отметить, что двухступенчатая модель может применяться только в случае, если выполняется следующее соотношение между скоростями трех типов обмена [96, 97]:

$$P_N = \frac{2\sqrt{r_0 r_2}}{r_1} = 1. \quad (2.13)$$

Помимо двухступенчатой модели обмена кислорода, Ананьевым и др. [91] была предложена так называемая статистическая модель с распределением скоростей диссоциативной адсорбции и инкорпорирования кислорода. В то время как в рамках двухступенчатой модели подразумевается, что все адсорбционные центры на поверхности одинаковы (имеют одинаковую энергию) и значения скоростей могут быть рассчитаны из соотношений (2.11) и (2.12) с учетом выполнения условия $P_N = 1$, преимущество статистической модели заключается в том, что с помощью нее можно исследовать кинетику обмена кислорода и рассчитывать скорости в случаях, когда $P_N > 1$.

Согласно данной модели адсорбционные центры на поверхности оксида считаются неравноценными. В случае неравноценности этих центров скорости диссоциативной адсорбции кислорода и инкорпорирования кислорода будут иметь некоторые функции распределения по значениям, $f(r_a)$ и $f(r_i)$, соответственно. Для идеально однородной поверхности, на которой все адсорбционные центры имеют одинаковую энергию, эти функции распределения принимают вид δ -функций и средние значения скоростей диссоциативной адсорбции и инкорпорирования соответствуют r_a и r_i в двухступенчатой модели, описанной выше. В свою очередь, при неравноценности адсорбционных центров для каждого k -центра можно записать два уравнения, относящиеся к процессам диссоциативной адсорбции и инкорпорирования со скоростями r_{ak} и r_{ik} , где k – номер адсорбционного центра:

$$\left\{ \begin{array}{l} O^{18}O + {}^{16}O_{a1} \stackrel{r_{a1}}{=} {}^{18}O_{a1} + O^{16}O \\ {}^{18}O_{a1} + {}^{16}O_s \stackrel{r_{i1}}{=} {}^{18}O_s + {}^{16}O_{a1} \\ O^{18}O + {}^{16}O_{a2} \stackrel{r_{a2}}{=} {}^{18}O_{a2} + O^{16}O \\ {}^{18}O_{a2} + {}^{16}O_s \stackrel{r_{i2}}{=} {}^{18}O_s + {}^{16}O_{a2} \\ \dots \\ {}^{18}O_{ak} + {}^{16}O_s \stackrel{r_{ak}}{=} {}^{18}O_{ak} + O^{16}O \\ {}^{18}O_{ak} + {}^{16}O_s \stackrel{r_{ik}}{=} {}^{18}O_s + {}^{16}O_{ak} \end{array} \right. \quad (2.14)$$

Параметр P_N связан с неравноценностью адсорбционных центров: чем больше r_a и r_i для каждого k -го центра отличаются от среднего значения, тем больше значение параметра будет отличаться от единицы.

Метод изотопного обмена с импульсной подачей изотопно-обогащенной смеси и метод изотопного обмена с уравниванием изотопного состава газовой фазы

Метод импульсного изотопного обмена дает только два значения доли ^{18}O в газовой фазе – до (α_0) и после (α_τ) прохождения импульса газовой смеси через образец порошкообразного оксида. Индекс τ относится к времени экспозиции импульса изотопно-обогащенной смеси. Скорость межфазного обмена кислорода может быть рассчитана с помощью следующего соотношения:

$$r_H = \ln \frac{\alpha_\tau}{\alpha} \quad (2.15)$$

Важно отметить, что в методе импульсного изотопного обмена значения r и r_2 в системе уравнений (2.6 и 2.7) не могут быть рассчитаны независимо друг от друга и связаны соотношением :

$$\frac{rr_2}{r_H^2} = 1. \quad (2.16)$$

Соотношение (2.16) следует рассматривать как эквивалентное отношению (2.13). Таким образом, скорости диссоциативной адсорбции и

инкорпорирования кислорода могут быть рассчитаны методом импульсного изотопного обмена только в том случае, когда между скоростями трех типов обмена кислорода выполняется соотношение (2.13).

В отличие от метода импульсного изотопного обмена метод изотопного обмена с уравниванием изотопного состава газовой фазы дает полную кинетическую информацию, а именно: изменение доли изотопа ^{18}O в газовой фазе непрерывно фиксируется в течение всего времени обмена между оксидом и газовой фазой в реакторе. Обработка экспериментальных данных, полученных методом изотопного обмена кислорода с уравниванием изотопного состава газовой фазы, позволяет рассчитать значения скоростей трех типов обмена кислорода независимо и, таким образом, верифицировать, выполняется ли соотношение (2.13), и рассчитать значения параметра P_N . Следовательно, становится также возможным верифицировать применимость двухступенчатой модели для описания процесса обмена кислорода для конкретного образца и условий эксперимента (температура, давление кислорода).

Расчет коэффициента диффузии кислорода

Коэффициент диффузии кислорода может быть рассчитан с помощью модели, предложенной Езиным и др. [98] на основании решения Клира и др. [99]. В модели предполагается, что 1) обменивающиеся атомы кислорода эквивалентны, т. е. поверхность оксида однородна и 2) количество адсорбированного кислорода незначительно по сравнению с количеством атомов или ионов кислорода на поверхности оксида. В этой модели диффузионное уравнение Фика и уравнения поверхностного обмена решаются одновременно с начальными и граничными условиями:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d\alpha}{dt} = \frac{r_H S}{N} (\alpha_s - \alpha) \\ \frac{dZ}{dt} = -rZ + r_2 (\alpha_s - \alpha)^2 \\ \frac{d\alpha}{dt} = D \nabla^2 \alpha \\ r = r_0 + r_1 + r_2 \\ r_H = \frac{1}{2} r_1 + r_2 \end{array} \right. \quad (2.17)$$

где N – количество атомов кислорода в газовой фазе, S – площадь поверхности образца.

Для оценки погрешности расчета скорости межфазного обмена и коэффициента диффузии из экспериментальных данных используется процедура построения изолинии ошибки. На рисунке 2.2 приведен пример обработки экспериментальных данных по модели Клира и соответствующий вид изолинии ошибки, по форме которой можно судить о размахе варьирования определяемых величин r_H и D [97].

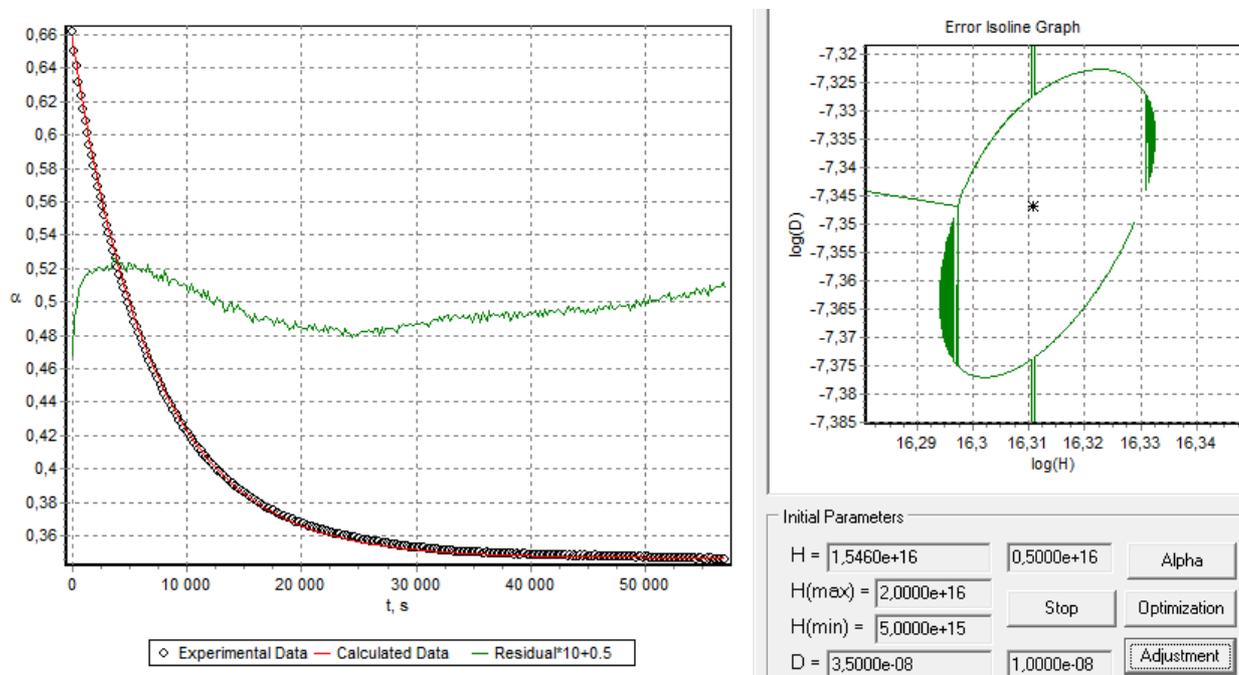


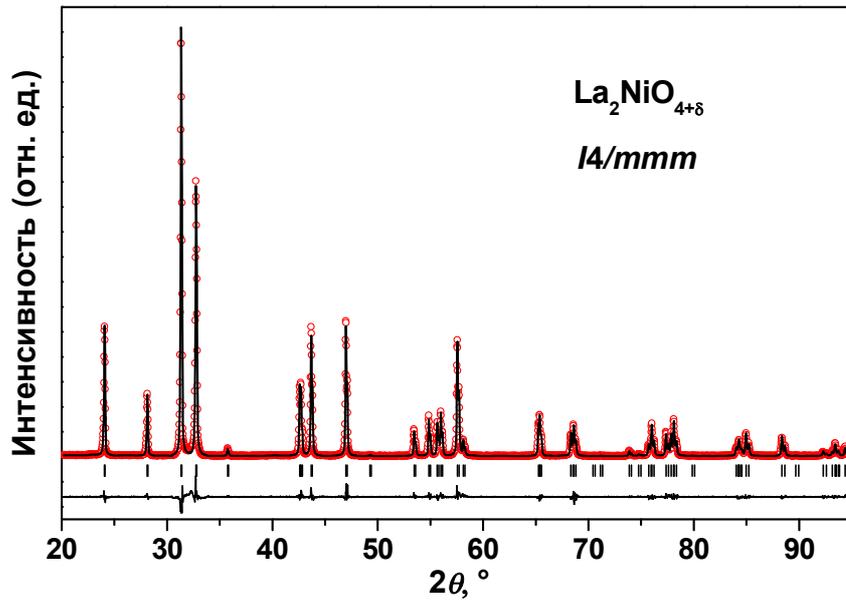
Рисунок 2.2 – Пример вида изолинии ошибки при обработке экспериментальных данных.

3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

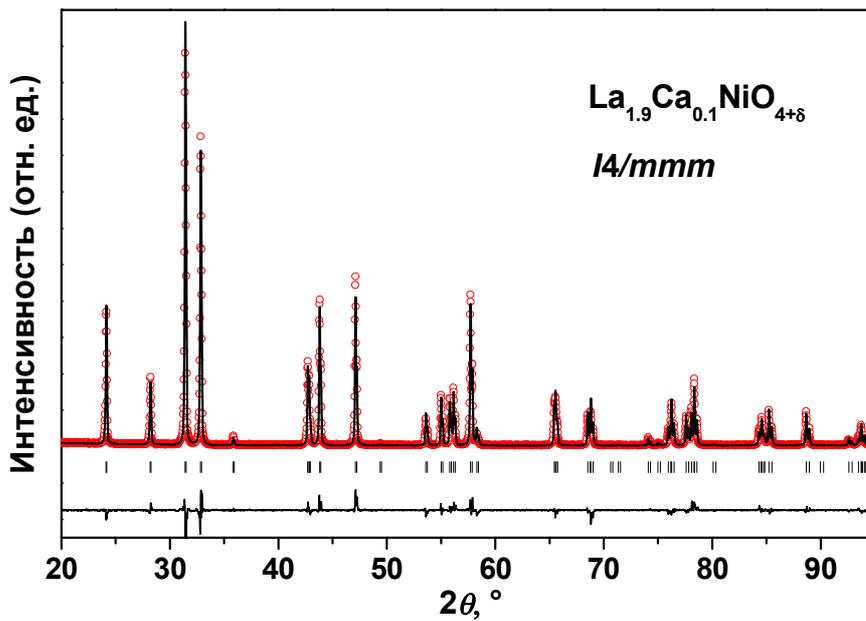
3.1 Изотопный обмен кислорода газовой фазы с оксидами $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$

3.1.1 Кристаллическая структура оксидов $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$

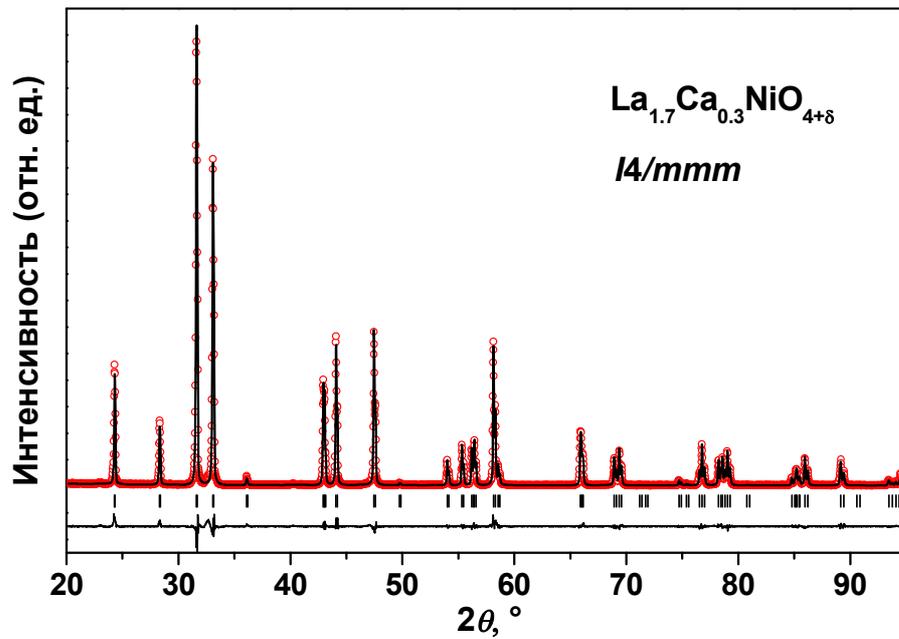
Оксиды $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0; 0.1; 0.3$) были исследованы нами в работах [91, 100]. Согласно данным рентгенофазового анализа, все оксиды являются однофазными. Рентгенограммы приведены на рисунке 3.1.



(a)



(б)



(в)

Рисунок 3.1 – Результаты обработки рентгенограмм методом Ритвелда: (а) для $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$; (б) для $\text{La}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{NiO}_{4+\delta}$ и (в) для $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$.

Все дифракционные пики $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0; 0.1; 0.3$) могут быть описаны тетрагональной ячейкой (пространственная группа $I4/mmm$) со структурой K_2NiF_4 , что согласуется с литературными данными. Результаты анализа методом Ритвелда приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Параметры элементарной ячейки и позиции атомов в $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0; 0.1; 0.3$), полученные уточнением рентгенограмм методом Ритвелда

Формула		$\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	$\text{La}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{NiO}_{4+\delta}$	$\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$
Простран. группа.		$I4/mmm$		
$a = b, \text{Å}$		3.8652(3)	3.8554(1)	3.8282(2)
$c, \text{Å}$		12.6870(1)	12.6534(3)	12.6021(9)
$V, \text{Å}^3$		189.54(4)	188.08(3)	184.68(9)
La (4e)	x	0	0	0
	y	0	0	0
	z	0.3608(1)	0.3611(3)	0.3620(3)
	<i>Occ.</i>	0.125	0.11875	0.09375
Ca (4e)	x	—	0	0
	y	—	0	0
	z	—	0.3611(3)	0.3620(3)
	<i>Occ.</i>	—	0.00625	0.03125
Ni (2a)	x	0	0	0
	y	0	0	0
	z	0	0	0
	<i>Occ.</i>	0.0625	0.0625	0.0625
O1 (4c)	x	0	0	0
	y	0.5	0.5	0.5
	z	0	0	0
	<i>Occ.</i>	0.125	0.125	0.125
O2 (4e)	x	0	0	0
	y	0	0	0
	z	0.1733(1)	0.1719(2)	0.1740(8)
	<i>Occ.</i>	0.125	0.125	0.125
$R_{wp}, \%$		11.20	11.50	10.7
$R_{exp}, \%$		5.81	5.97	5.81
$R_p, \%$		7.77	8.01	7.57
C		3.73	3.71	3.41

Примечание. Значения в скобках представляют собой стандартное отклонение последней значимой цифры. В случае, если стандартного отклонения цифры нет - значение не варьировалось.

3.1.2 Содержание кислорода в оксидах $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$

На рисунке 3.2 приведены значения кислородной нестехиометрии в оксидах $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ в зависимости от содержания кальция [101].

С ростом доли кальция количество сверхстехиометрического кислорода уменьшается, практически достигая нуля при $x = 0.4$. Это можно объяснить тем, что при замещении лантана на кальций примесь Ca'_{La} имеет отрицательный эффективный заряд. Эффективный заряд междоузельного кислорода O''_i также отрицателен, поэтому для сохранения электронейтральности кристалла при повышении концентрации Ca'_{La} содержание O''_i снижается. Зарядовое состояние ионов никеля также оказывает влияние на значение кислородной нестехиометрии.

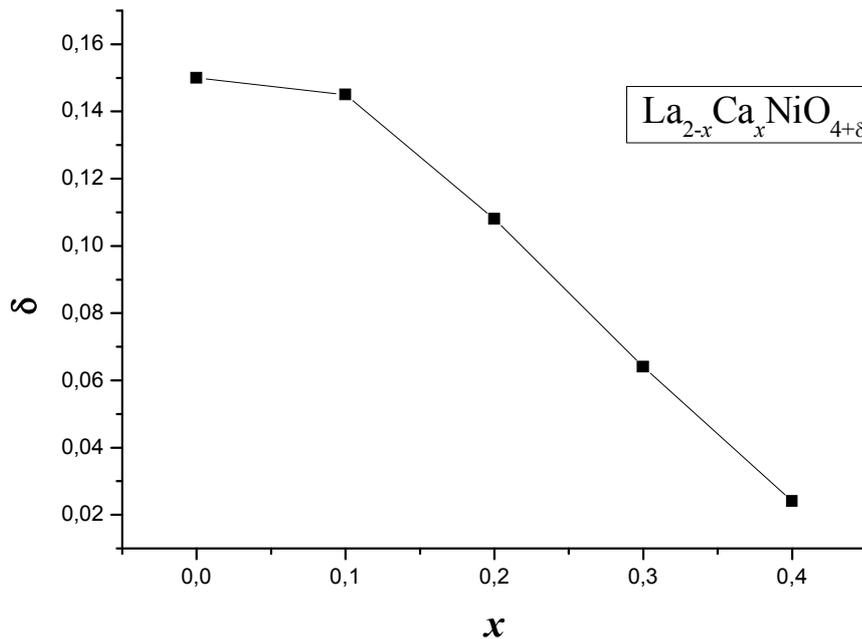


Рисунок 3.2 – Зависимость кислородной нестехиометрии в $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ от содержания кальция [101].

3.1.3 Микроструктура оксидов $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$

Морфология поверхности оксидов $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ изучалась методом растровой электронной микроскопии (рисунок 3.3). Средний диаметр зерен никелитов лантана составляет 15 ± 3 мкм для $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, 6 ± 2 мкм для $\text{La}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{NiO}_{4+\delta}$ и 10 ± 3 мкм для $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$.

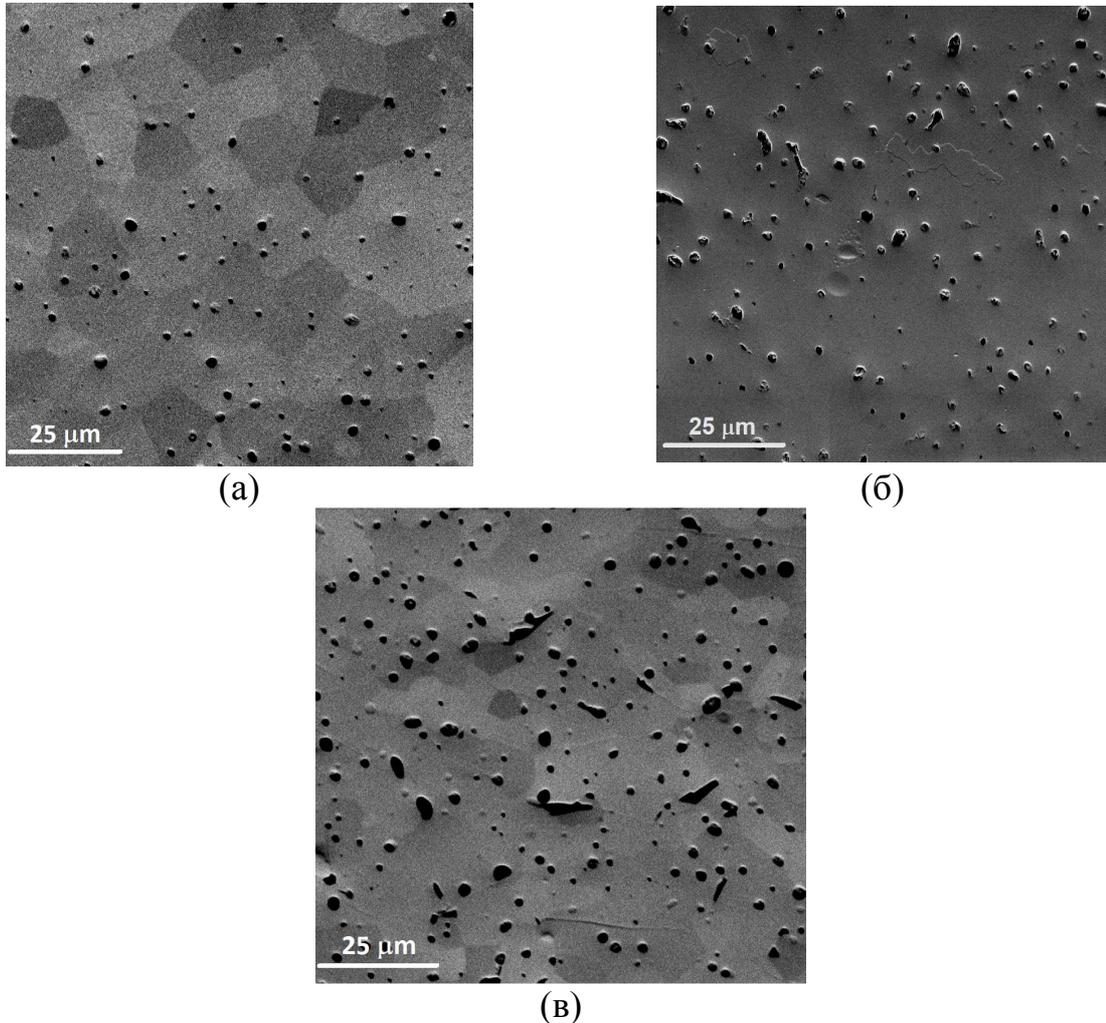


Рисунок 3.3 – Микрофотографии поверхности, полученные методом РЭМ:

(а) – для $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$; (б) – для $\text{La}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{NiO}_{4+\delta}$; (в) – для $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$.

Обработка микрофотографий показала, что средняя относительная плотность образцов составляла 93 ± 2 %. Элементный состав исследуемых оксидов, полученный методом энергодисперсионного анализа, соответствует стехиометрическому и приведен в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Элементный состав оксидов $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0; 0.1; 0.3$), ат. %

Оксид	$\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	$\text{La}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{NiO}_{4+\delta}$	$\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$
La	67.02±0.67	63.51±0.64	56.81±0.57
Ca	–	3.41±0.035	9.93±0.10
Ni	32.98±0.33	33.08±0.33	33.26±0.33

На рисунке 3.4 приведены результаты по дифракции обратнорассеянных электронов для недопированного никелита лантана $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$: (а) – вид линий Кикучи, (б), (в) – карты поперечного сечения образца, полученные методом обратнорассеянных электронов в двух плоскостях. Направления вдоль различных кристаллографических плоскостей отмечены разными цветами. Таким образом, согласно рисунку 3.4, в поликристалле никелита лантана обнаружены зерна, преимущественно ориентированные вдоль различных кристаллографических направлений. При проведении фазового картирования были использованы структурные данные, полученные обработкой рентгенограммы образца и приведенные в таблице 3.1. Результаты фазового картирования показаны на рисунке 3.4 (г), (д). Видно, что кристаллическая структура всего исследованного участка поперечного сечения образца за исключением пор может быть описана пространственной группой $I4/mmm$ с параметрами элементарной ячейки, приведенными в таблице 3.1. Результаты элементного картирования по лантану и никелю показаны на рисунке 3.4 (е) и (ж) и подтверждают, что элементный состав образцов однороден в пределах чувствительности метода.

На рисунках 3.5 и 3.6 приведен тот же набор экспериментальных данных для допированных оксидов $\text{La}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{NiO}_{4+\delta}$ и $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$. Области, отмеченные черным цветом на рисунке 3.5 (б, в и д) и рисунке 3.6 (б, в и д), представляют собой нулевые решения. Это означает, что кристаллическая структура данных участков поперечного сечения

допированных оксидов не может быть описана в рамках структурной модели с пространственной группой $I4/mmm$, полученной при анализе данных рентгеновской дифракции. Важно отметить, что катионный состав данных участков остается неизменным, что подтверждается данными элементного картирования, а различия в кристаллической структуре объясняются различным содержанием кислорода.

Итак, помимо различной кристаллографической ориентации зерен в поликристаллах всех трех образцов, нами были обнаружены участки поперечного сечения кальцийдопированных оксидов $\text{La}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{NiO}_{4+\delta}$ и $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$ с отличными от основной фазы параметрами элементарной ячейки. Возможные модели с разными пространственными группами $Fmmm$, $C2$, $C2/c$, в рамках которых может быть описана структура нулевых решений, представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Возможные модели для описания структуры никелитов лантана

Модель	Модель 1	Модель 2	Модель 3	Модель 4	Модель 5
Простран. группа	$I4/mmm$	$I4/mmm$	$Fmmm$	$C2$	$C2/c$
$a, \text{Å}$	3.8680	3.8291	5.4644	13.8326	7.8426
$b, \text{Å}$	3.8680	3.8291	5.4570	10.9300	7.7988
$c, \text{Å}$	12.6790	12.5704	12.7035	10.9125	7.4720
$\alpha, ^\circ$	90	90	90	90	90
$\beta, ^\circ$	90	90	90	113.3	93.9
$\gamma, ^\circ$	90	90	90	90	90

Как было отмечено в литературном обзоре, данные о кристаллической структуре никелитов лантана зачастую противоречивы. Во многих работах оксиды на основе никелита лантана представляли собой смеси двух или более фаз, одна из которых часто преобладала. Вторую фазу с иной симметрией и пространственной группой часто обнаруживали по присутствию на рентгенограмме пиков очень малой интенсивности, которые невозможно было отнести к основной фазе (например, пик (032) в работе [20]), а также по уширению (пик (026) в [20]) или расщеплению (пик (400) в [29]) рентгеновских пиков.

Использование методов термогравиметрии или йодометрического титрования, с помощью которых в большинстве работ определяли количество кислорода, позволяет получить лишь усредненное соотношение кислорода и катионов металлов во всей массе образца, тогда как с точки зрения фазового состава образцы могут представлять собой смесь нескольких фаз, обогащенных или обедненных по кислороду и, соответственно, имеющих разную кристаллическую структуру.

Как показывают наши данные, даже в случае если все рефлексы на рентгенограмме оксидов на основе никелита лантана могут быть индексированы в рамках определенной структурной модели, на уровне микроструктуры данные оксиды все равно представляют собой смесь нескольких фаз с различным содержанием кислорода и параметрами кристаллической решетки, то есть при допировании никелита лантана кальцием наблюдается *фазовое расслоение*.

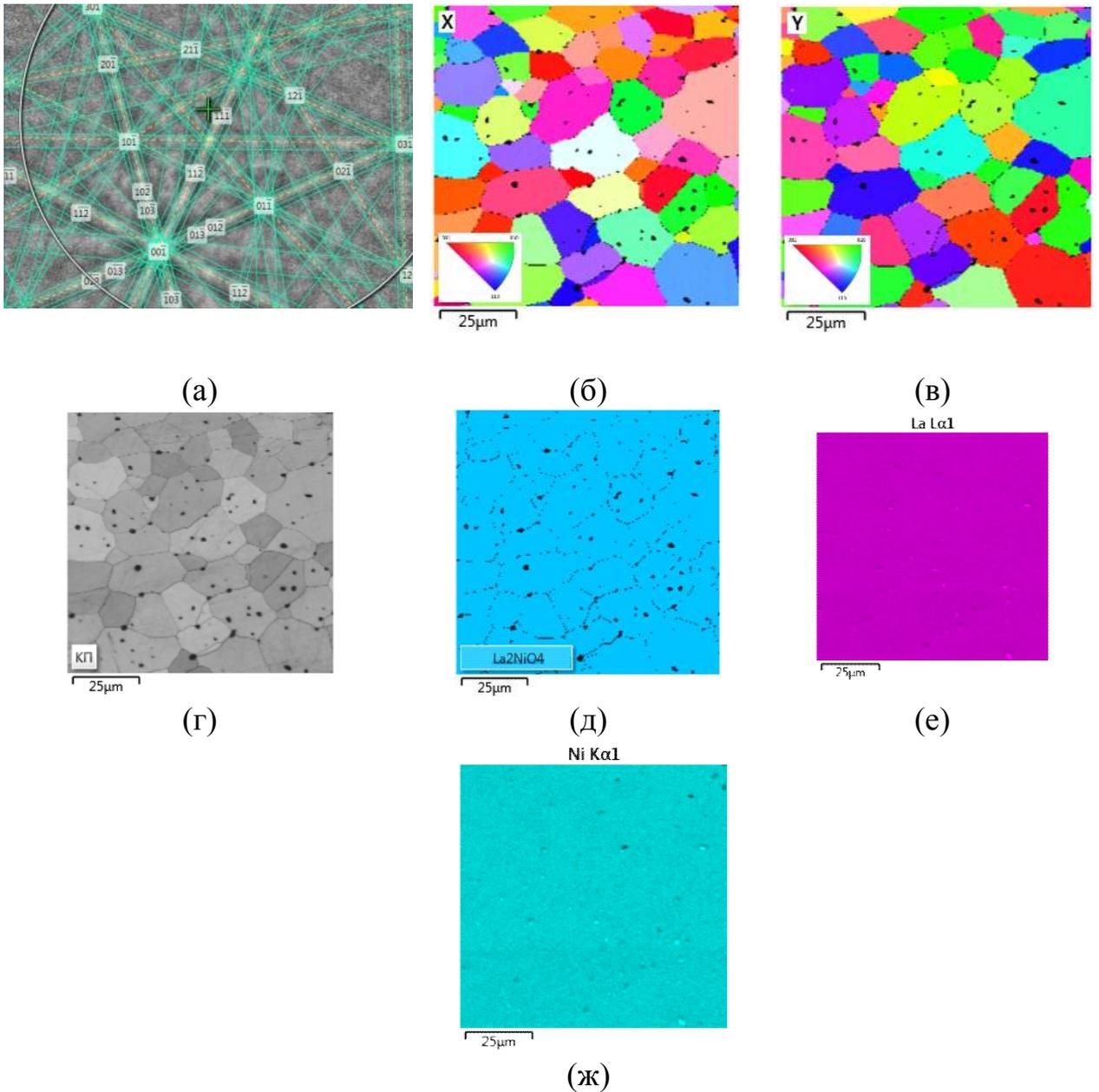


Рисунок 3.4 – Линии дифракции Кикучи (а); (б)-(д) – карты; (е), (ж) – элементное картирование для поперечного сечения образца $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$.

Таблица 3.4 – Анализ образца $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ методом обратнорассеянных электронов

Фаза	Фазовый состав, %	Среднеугловое отклонение
$\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	97.56	0.55 ± 0.10
Нулевые решения	2.44	0.00 ± 0.00

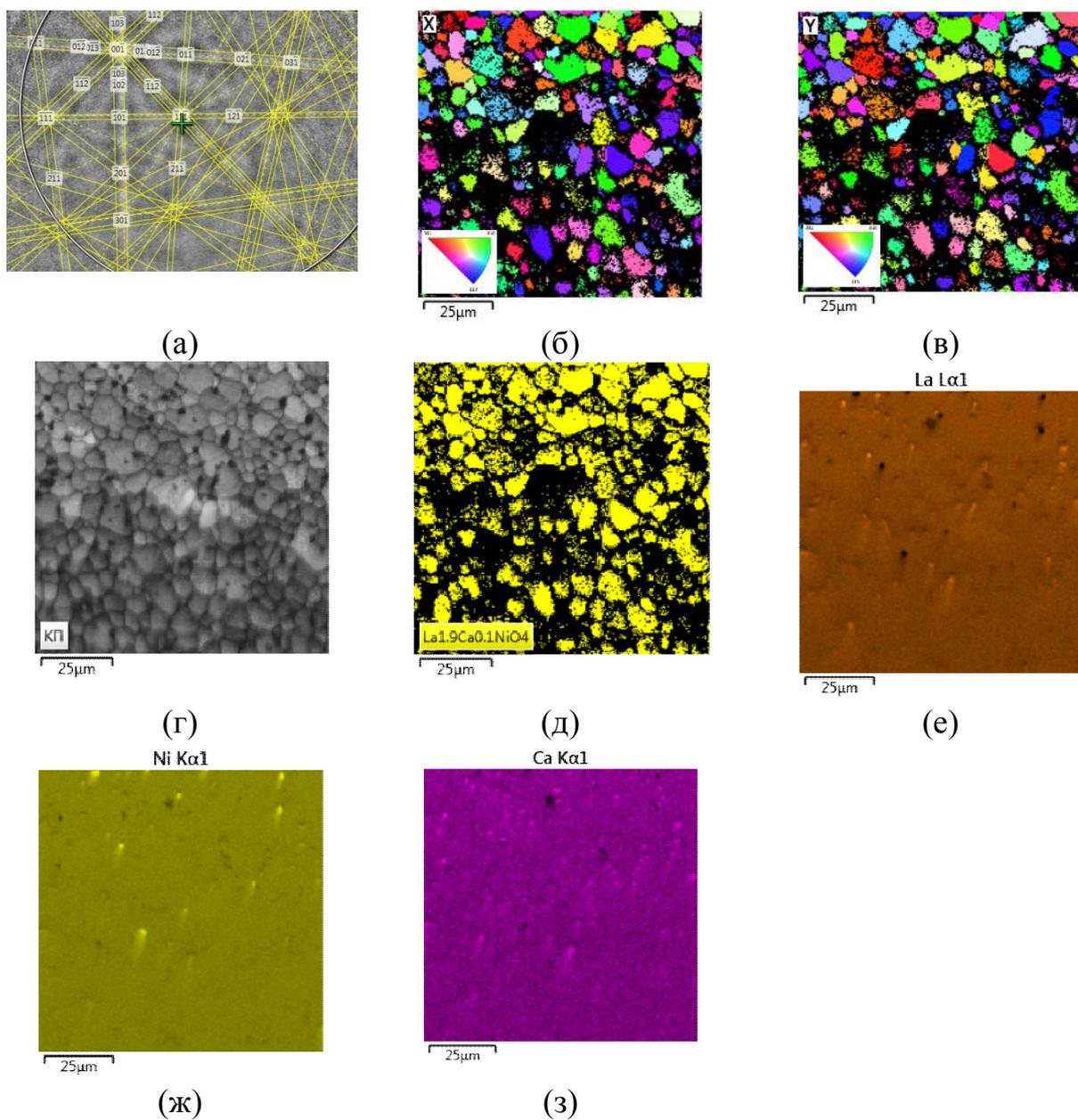


Рисунок 3.5 – Линии дифракции Кикучи (а); (б)-(д) – карты; (е)-(з) – элементное картирование для поперечного сечения образца $\text{La}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{NiO}_{4+\delta}$.

Таблица 3.5 – Анализ образца $\text{La}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{NiO}_{4+\delta}$ методом обратнорассеянных электронов

Фаза	Фазовый состав, %	Среднеугловое отклонение
$\text{La}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{NiO}_{4+\delta}$	39.93	0.76 ± 0.19
Нулевые решения	60.07	0.00 ± 0.00

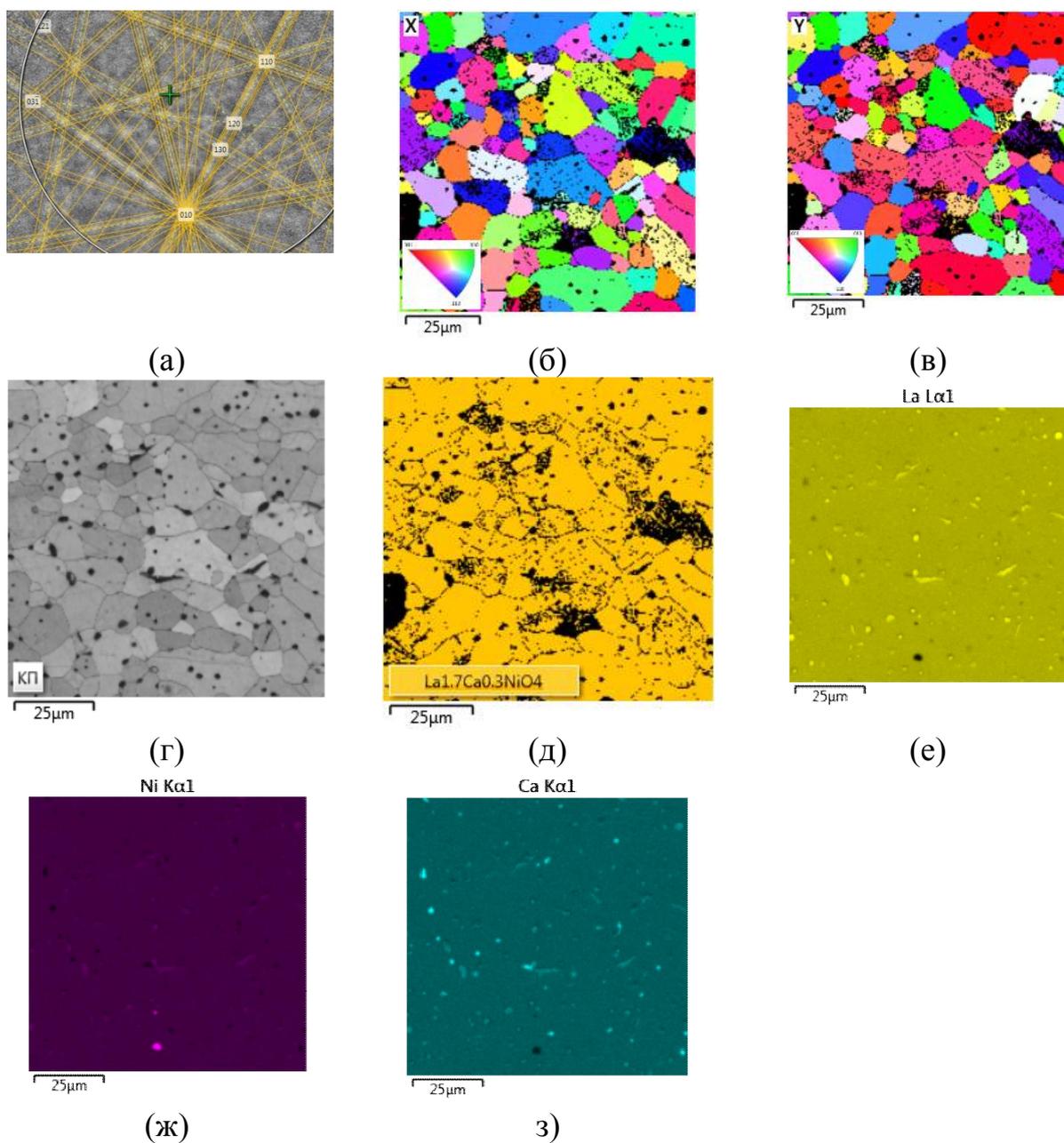


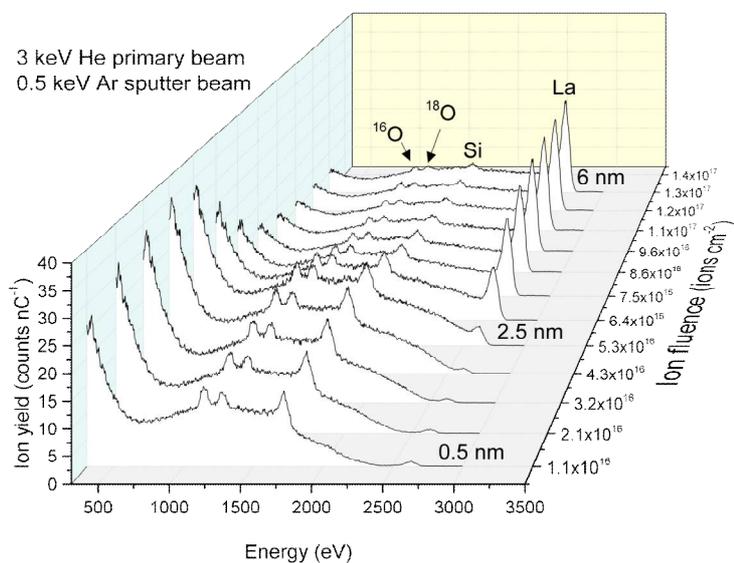
Рисунок 3.6 – Линии дифракции Кикучи (а); (б)-(д) карты и (е)-(з) – элементное картирование для поперечного сечения образца $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$.

Таблица 3.6 – Анализ образца $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$ методом обратнорассеянных электронов

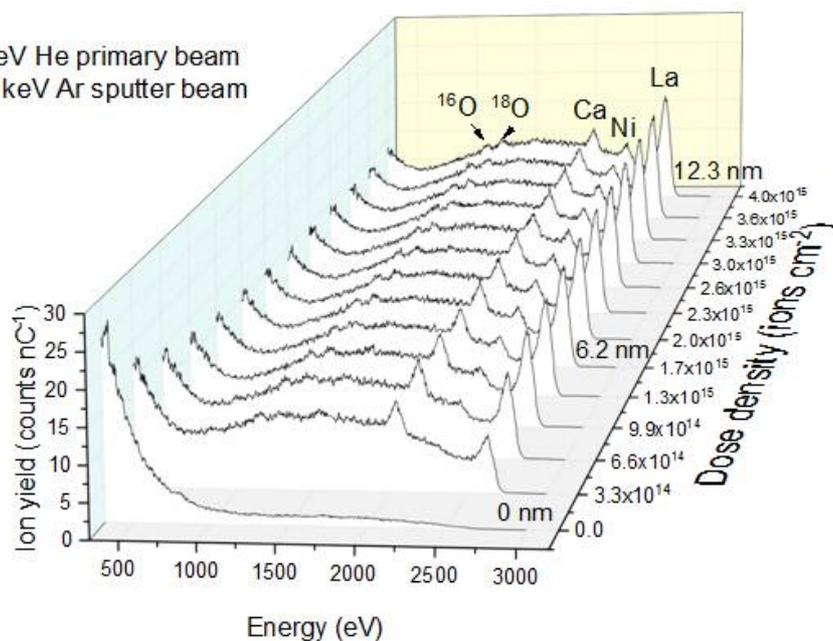
Фаза	Фазовый состав, %	Среднеугловое отклонение
$\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$	83.99	0.55 ± 0.13
Нулевые решения	16.01	0.00 ± 0.00

3.1.4 Дефектная структура поверхности оксидов $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$

На рисунке 3.7 представлены спектры образцов $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0; 0.3$), полученные методом спектроскопии рассеяния ионов малой энергии (LEIS).



(a)



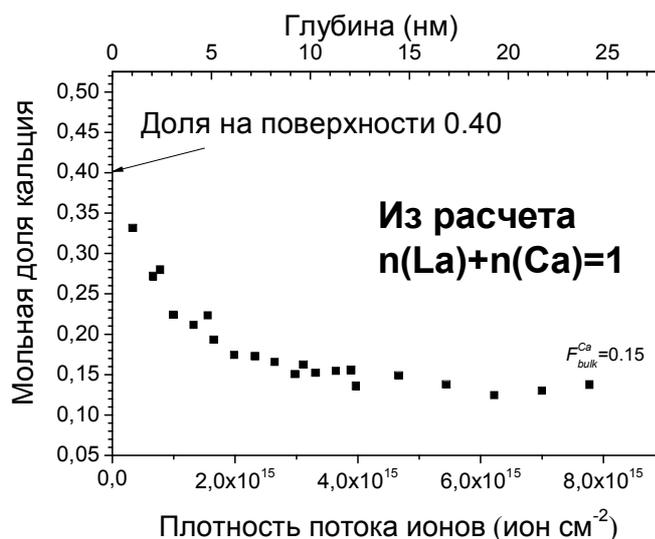
(б)

Рисунок 3.7 – Спектры рассеяния ионов малой энергии (а) для $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ и (б) для $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$.

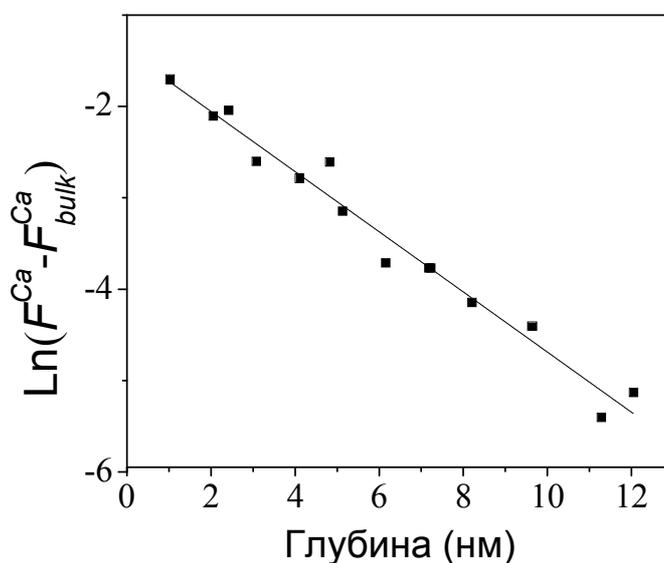
Данный метод позволяет проводить количественный анализ содержания элементов в приповерхностном слое толщиной всего в несколько нанометров. В спектре $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ присутствуют пики, соответствующие La, изотопам кислорода ^{16}O и ^{18}O , а также незначительной примеси кремния, вероятно попавшего в образец из кварцевого реактора, в котором проводился изотопный обмен. Важно отметить, что в спектре не обнаружено пиков, соответствующих ионам никеля, вплоть до глубины около 6 нм. Спектр $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$ содержит пики лантана, кальция, изотопов кислорода ^{16}O и ^{18}O . Как и в случае с $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, пики никеля не обнаруживаются в спектре допированного никелита в приповерхностном слое толщиной около 2 нм. Эти данные хорошо согласуются с результатами работ, в которых также сообщалось об отсутствии никеля в приповерхностном слое никелитов лантана [75, 83]. Подобные данные получены также для оксидов со структурой перовскита [102, 103].

Так как пики, соответствующие кремнию, не были обнаружены на EDX-спектрах «свежих» образцов, мы полагаем, что присутствие кремния на поверхности образцов после изотопного обмена объясняется его испарением из кварцевого реактора во время экспериментов. Присутствие кремния могло бы повлиять на результаты по изотопному обмену. Для того чтобы убедиться в отсутствии этого влияния, после завершения последних экспериментов при температуре 600 °С, был повторен первый эксперимент при температуре 800 °С. Разница в полученных результатах после повторения эксперимента на 800 °С не превышала погрешности метода изотопного обмена. Таким образом, мы полагаем, что загрязнение образца небольшим количеством кремния в ходе эксперимента не повлияло на полученные результаты.

Регистрируя спектры рассеяния ионов малой энергии на различной глубине образца (изменение глубины анализа проводится путем травления ионным пучком), можно получить зависимость концентрации кальция от глубины анализа (рисунок 3.8).



а)



(б)

Рисунок 3.8 – Доля Ca (а) – как функция ионного тока и (б) – в зависимости от глубины травления; линия на рис. (б) получена фиттингом уравнения (3.1).

Доля кальция F_x^{Ca} увеличивается ближе к поверхности относительно формульного значения F_{bulk}^{Ca} , равного 0.15, преимущественно из-за процессов сегрегации, которые часто наблюдаются в материалах с перовскитной и перовскитоподобной структурой [75, 76]. Зависимость доли кальция от глубины может быть обработана при помощи следующего выражения:

$$F_x^{Ca} = F_{bulk}^{Ca} + \lambda e^{\frac{x}{G}}, \quad (3.1)$$

где параметры λ и G характеризуют степень обогащения поверхности и глубину профиля сегрегации соответственно. Выражение (3.1) было использовано для описания распределения акцепторной примеси в $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$ [76] и $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ [75]. Полученное нами значение доли кальция на поверхности составляет 0.40, а значение параметра G (3.0 нм) близко к 2.4 нм и 3.0 нм для $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ соответственно [75]. Принято считать, что сегрегация акцепторных примесей главным образом вызвана двумя причинами: различием ионных радиусов и/или зарядов основных ионов и заместителей [58]. Мы полагаем, что в данном случае сегрегация кальция вызвана скорее разницей в зарядах между La^{3+} и Ca^{2+} , поскольку ионные радиусы Ca^{2+} (1.34 Å) и La^{3+} (1.36 Å) достаточно близки [104].

На рисунке 3.9 приведены зависимости ионного тока элементов, входящих в состав исследуемых оксидов от глубины травления. Исходя из этих графиков, схематический вид приповерхностных слоев оксидов $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ и $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$ представлен на рисунке 3.10. Можно сделать вывод, что в недопированном оксиде поверхность терминирована центрами La–O, а в оксиде $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$ самый верхний слой обогащен кальцием из-за сегрегации его на поверхности, далее по мере углубления в объем образца следует обогащенный никелем слой.

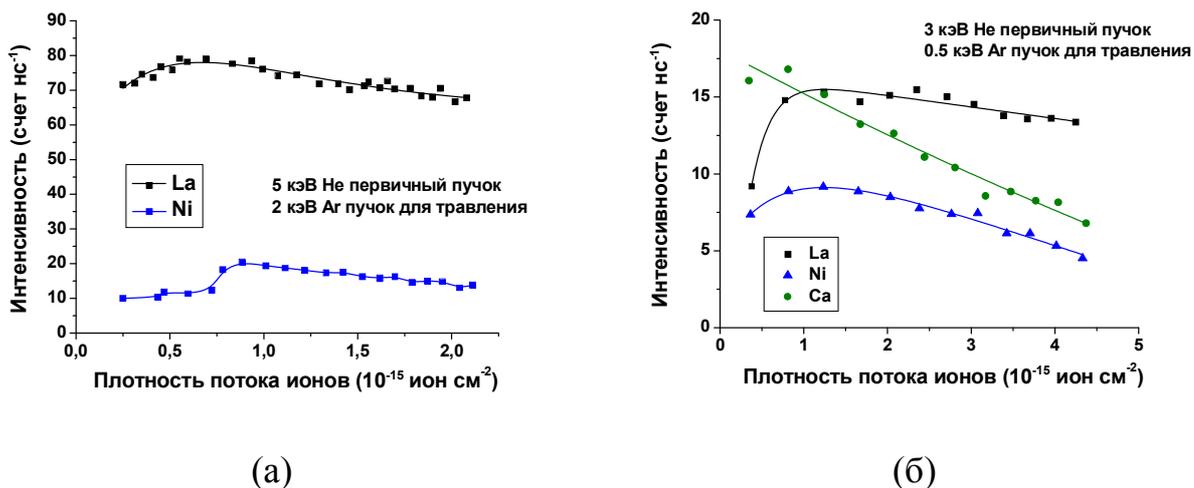


Рисунок 3.9 – Зависимость содержания элементов в приповерхностных слоях от глубины (а) для $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ и (б) для $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$.



Рисунок 3.10 – Схематическое изображение приповерхностных слоев и объема оксидов $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ и $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$.

На рисунке 3.11 представлены LEIS-спектры, полученные со дна кратера, оставшегося от травления аргоном, незамедлительно после окончания травления и 65 минут спустя. Так как предполагается, что экспериментальные условия (ток основного ионного пучка, инструментальный фактор, шероховатость поверхности) между двумя измерениями значительно не изменились, интенсивности пиков должны быть прямо пропорциональны площади покрытия поверхности конкретными ионами [105]. Пиков, соответствующих углероду, в области спектра порядка 846 эВ, не было обнаружено, что свидетельствует о том, что

загрязнение поверхности органическими соединениями от остаточного газа было минимальным.

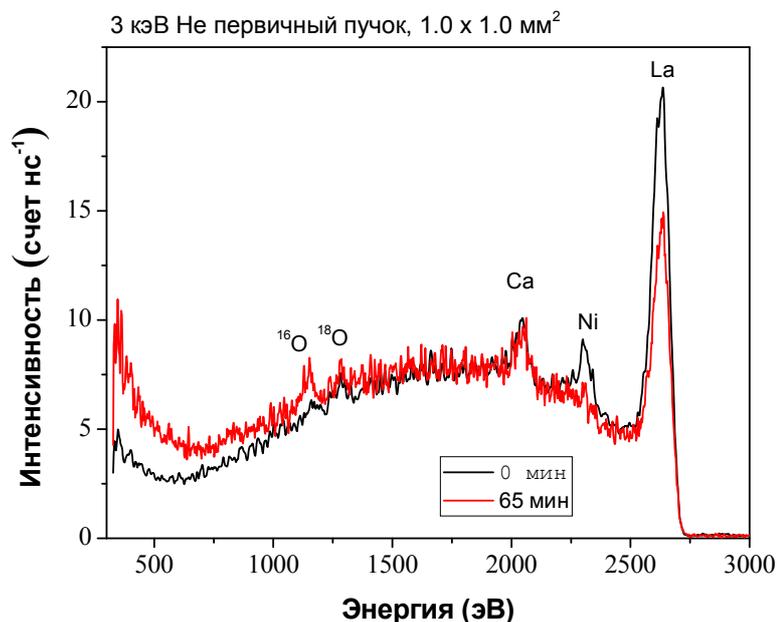


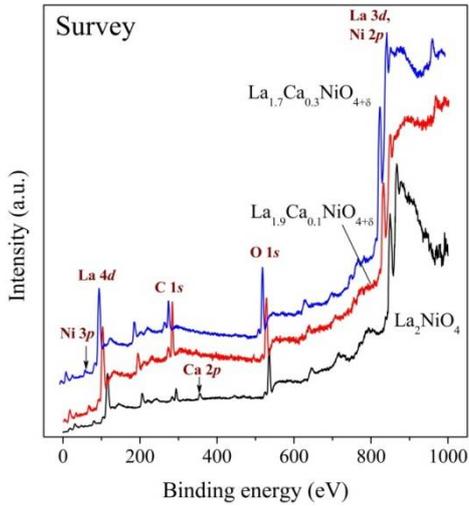
Рисунок 3.11 – LEIS-спектры, полученные со дна кратера, оставшегося от травления аргоном, незамедлительно после травления и спустя 65 минут.

Увеличение интенсивности пика ^{16}O , в то время как интенсивность пика ^{18}O оставалась практически неизменной объясняется главным образом формированием монослоя, обогащенного ^{16}O от остаточного газа через 65 минут после окончания травления пучком аргона. Ориентировочное время формирования монослоя составляло примерно 2 минуты при достигнутом давлении во время эксперимента в $2,5 \cdot 10^{-8}$ мбар. Интенсивность пиков, соответствующих лантану, уменьшилась, тогда как пики, соответствующие никелю, практически исчезли, что объясняется маскирующим эффектом, который создает ^{16}O , адсорбированный вблизи атомов лантана или никеля [102]. В то же время интенсивность пика, соответствующего кальцию, осталась практически неизменной.

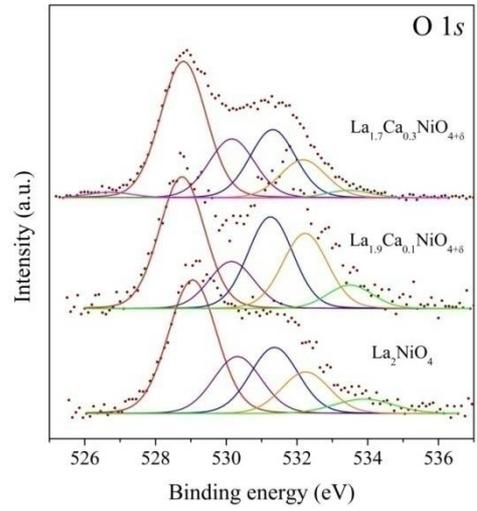
Для получения информации о зарядовом состоянии никеля в недопированных и кальцийдопированных образцах были получены спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

На рисунке 3.12(a) представлены обзорные спектры оксидов $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0; 0.1; 0.3$). Метод дает информацию об элементном

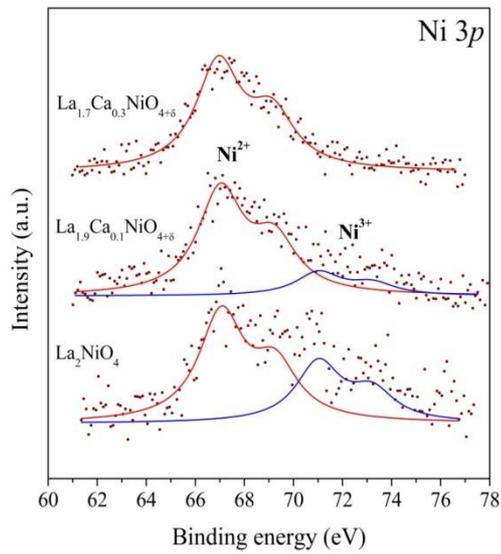
составе и зарядовых состояниях приповерхностного слоя толщиной около 10 нм. На рисунке 3.12(б-г) приведены спектры высокого разрешения лантана, никеля и кислорода. В спектрах кислорода допированного и недопированного образцов не обнаружено значительных отличий. По сравнению с $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ в спектрах $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$ появляется дополнительный пик лантана, соответствующий его другому электронному окружению. Красный пик относится к основному соединению, в то время как голубой пик предположительно соответствует продукту разложения – оксалату лантана. Оранжевый пик в спектре лантана при 526.8 эВ в O 1s является результатом «двойного заряда» образца. Небольшие различия в энергиях связи La 4d в $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ и $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$, вероятно, объясняются влиянием окружающих атомов. Действительно, избыток кислорода в приповерхностном слое $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ мог способствовать уменьшению электронной плотности на атомах лантана, что привело к упрочнению связи между ядром La и электронами оболочки. В результате мы наблюдаем увеличение энергии связи для пика La 4d в $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (таблица 3.7).



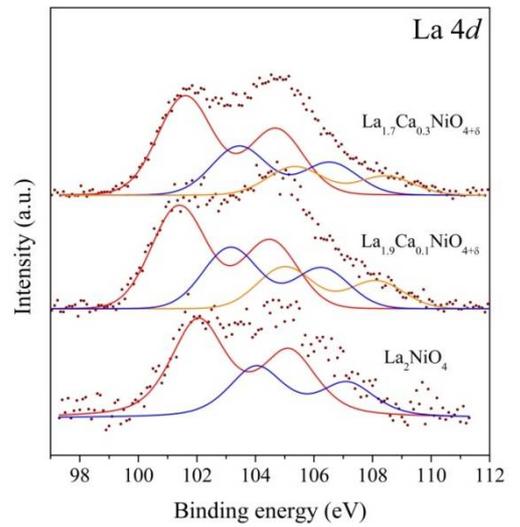
(a)



(б)



(в)



(г)

Рисунок 3.12 – Обзорный спектр оксидов $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ (а) и спектры высокого разрешения: (б) $\text{O } 1s$, (в) $\text{Ni } 3p$ и (г) $\text{La } 4d$.

Таблица 3.7 – Значения энергии связи в спектрах O 1s, Ni 3p и La 4d оксидов $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$

Энергетический уровень	Соединение		
	$\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	$\text{La}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{NiO}_{4+\delta}$	$\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$
O 1s	529.05±0.1	528.75±0.1	528.80±0.1
	530.35±0.1	530.15±0.1	530.15±0.1
	531.35±0.1	531.25±0.1	531.30±0.1
	532.25±0.1	532.25±0.1	532.15±0.1
	533.85±0.1	533.50±0.1	533.50±0.1
Ni 3p	67.10±0.1	67.05±0.1	67.00±0.1
	71.05±0.1	71.10±0.1	
La 4d	102.05±0.1	101.45±0.1	101.60±0.1
	104.05±0.1	103.15±0.1	103.45±0.1
		105.05±0.1	105.40±0.1

Серьезные различия наблюдаются в спектрах никеля: в то время как $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ содержит никель в степени окисления как 2+, так и 3+, в спектре $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$ обнаружены лишь пики Ni^{2+} .

3.1.5 Изотопный обмен кислорода газовой фазы с оксидами



Исследование кинетики взаимодействия кислорода газовой фазы с оксидами $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0; 0.1; 0.3$) проводили методом изотопного обмена кислорода с уравниванием изотопного состава газовой фазы в интервале температур 600–800 °С и интервале давлений кислорода 0.13–2.5 кПа. Полученные зависимости концентрации частиц $^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ и $^{18}\text{O}_2$ от времени приведены на рисунке 3.13.

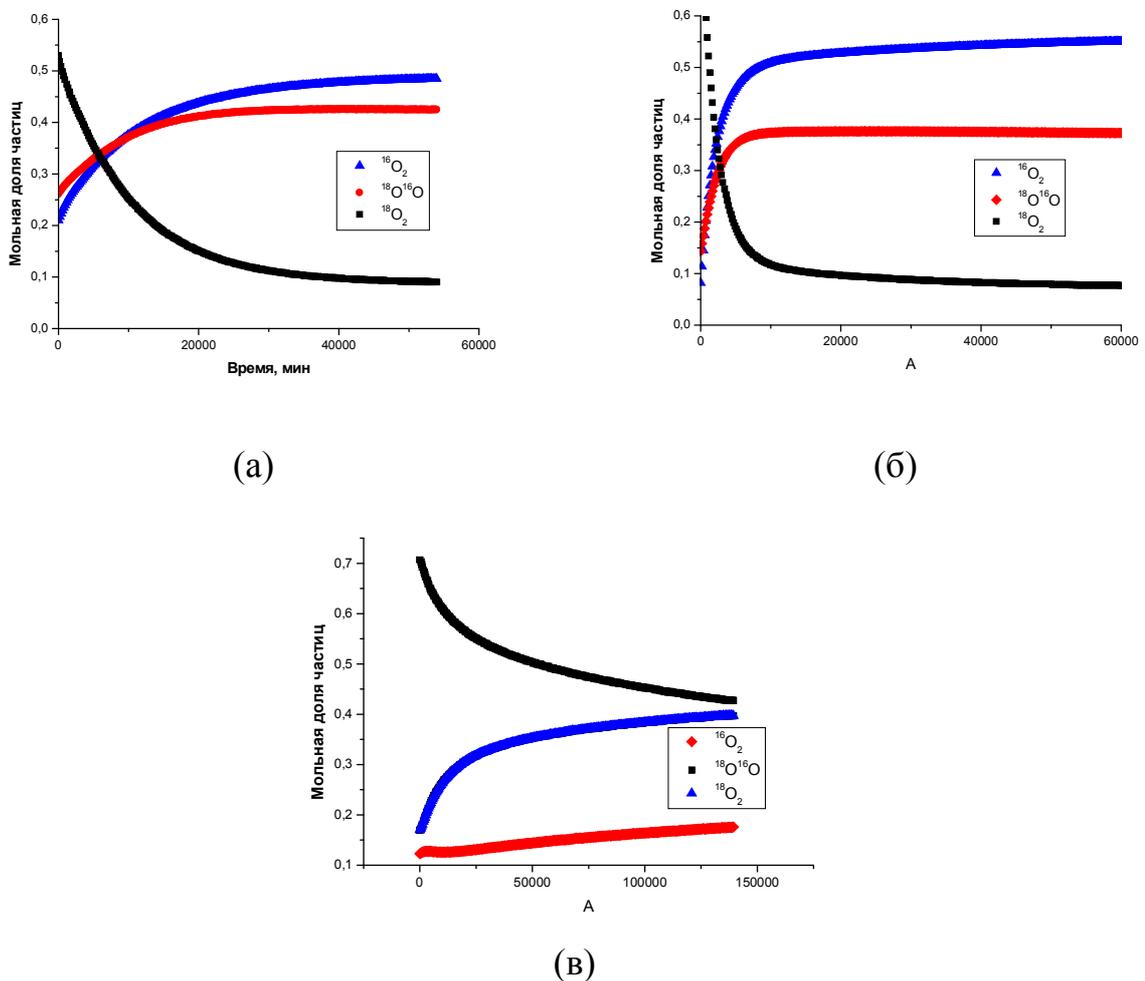


Рисунок 3.13 – Экспериментальные зависимости концентрации частиц $^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ и $^{18}\text{O}_2$ от времени для оксидов $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$: (а) $x = 0$; (б) $x = 0.1$ и (в) $x = 0.3$, $T = 800$ °С, $P_{\text{O}_2} = 1.33$ кПа.

Скорость межфазного обмена r_H , скорости трех типов обмена r_0 , r_1 и r_2 а также коэффициент диффузии кислорода D были рассчитаны по модели Езина и др. [98] на основе решения Клира и др. [99].

На рисунке 3.14 приведены температурные зависимости коэффициента диффузии кислорода D , а также коэффициента обмена кислорода с поверхностью k для оксидов $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0; 0.1; 0.3$). Известно, что добавка акцепторной примеси в состав таких материалов, как кобальтиты и манганиты щелочно- и редкоземельных элементов, приводит к значительному увеличению коэффициентов диффузии и скорости межфазного обмена кислорода [106, 107]. Для никелитов лантана, по-видимому, наблюдается обратная тенденция. В работах [61] и [101] показано, что коэффициенты обмена кислорода с поверхностью и диффузии кислорода значительно уменьшаются при допировании никелита лантана кальцием и стронцием соответственно. Необходимо однако отметить, что авторы работ [61] и [101] имели дело с различными содержаниями кальция и стронция в образцах – 0.1 и 0.3 соответственно. Поэтому в данном случае трудно сделать однозначные выводы о влиянии природы щелочноземельного катиона на кинетику обмена кислорода.

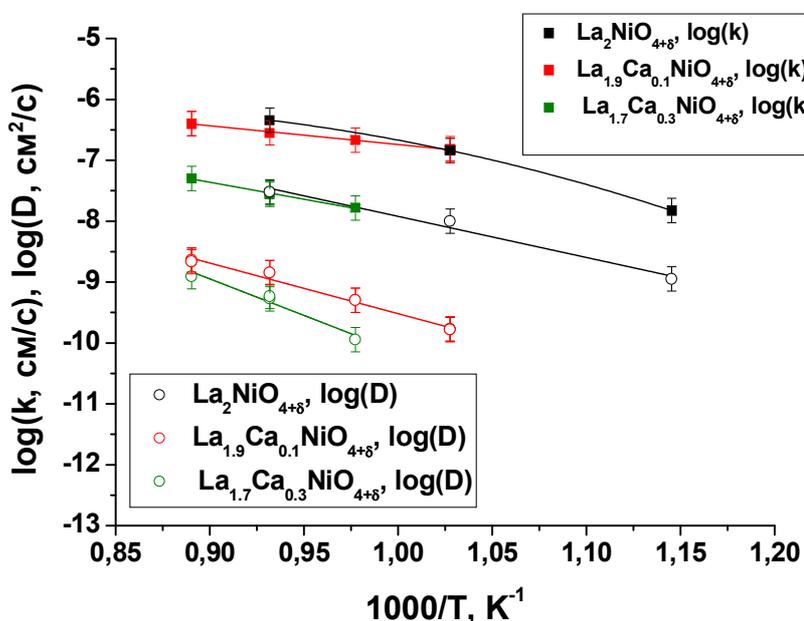
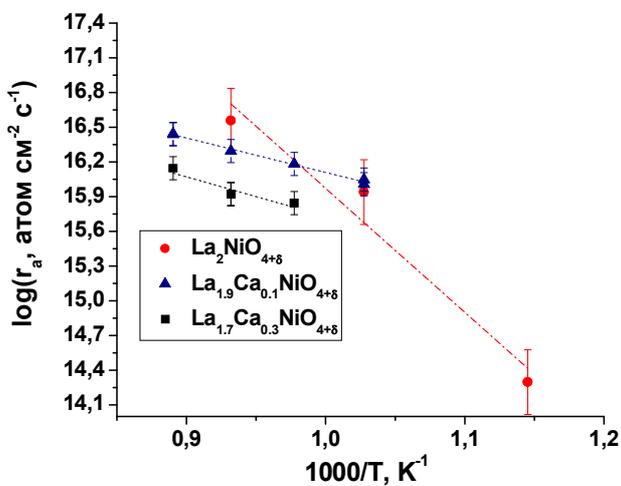


Рисунок 3.14 – Температурные зависимости коэффициентов диффузии и обмена кислорода для оксидов $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0; 0.1; 0.3$).

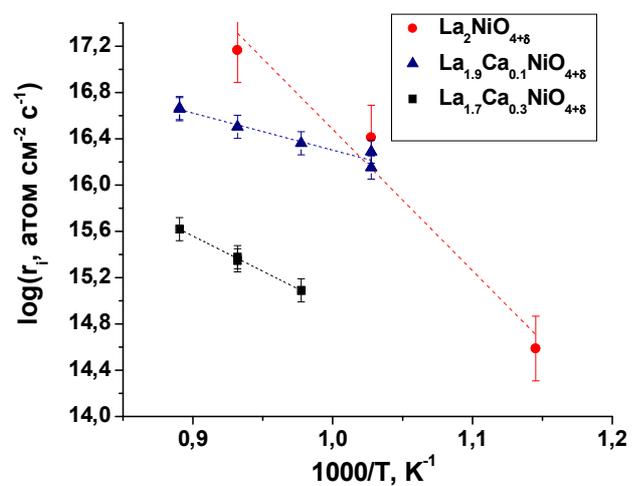
Замещение лантана на кальций в $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ приводит к уменьшению концентрации междуузельного кислорода. Этот факт может

обуславливать уменьшение коэффициентов диффузии кислорода с ростом доли замещения лантана. Однако в случае с коэффициентом обмена кислорода с поверхностью не все так очевидно. Для выяснения причин различий необходимо детально изучить механизм обмена кислорода с поверхностью, а также ее дефектную структуру.

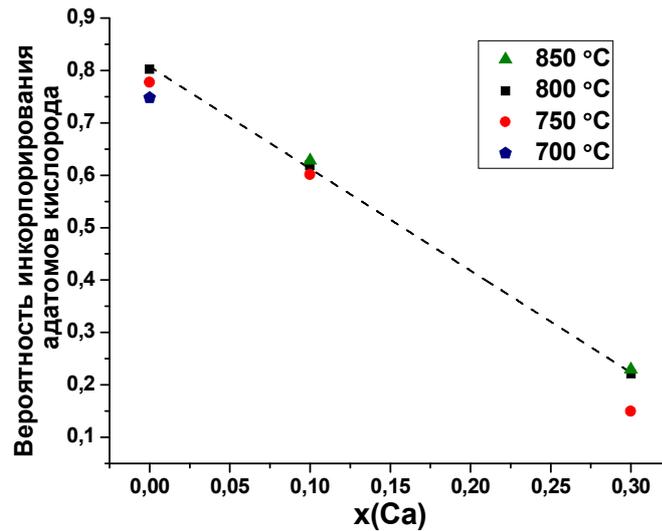
На рисунке 3.15 показаны температурные зависимости скорости межфазного обмена, а также скоростей диссоциативной адсорбции кислорода и инкорпорирования кислорода для оксидов $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0; 0.1; 0.3$), полученные нами в работе [100]. При допировании кальцием наблюдается снижение скоростей межфазного обмена и диссоциативной адсорбции кислорода, а также значительное (практически на 2 порядка) снижение скорости инкорпорирования кислорода. Более того, такое значительное снижение скорости инкорпорирования приводит к смене скоростьопределяющей стадии процесса обмена: в случае $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ это диссоциативная адсорбция кислорода, а для $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$ это инкорпорирование кислорода. Несмотря на сложное поведение скоростей инкорпорирования и диссоциативной адсорбции кислорода при увеличении содержания кальция, вероятность инкорпорирования адатомов кислорода (рисунок 3.15(в)) уменьшается практически линейно в ряду $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta} - \text{La}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{NiO}_{4+\delta} - \text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$.



(a)



(б)



(в)

Рисунок 3.15 – Температурные зависимости (а) – скорости диссоциативной адсорбции, (б) – скорости инкорпорирования кислорода; (в) – зависимость вероятности инкорпорирования кислорода от содержания кальция в оксиде.

Таблица 3.8 – Значения кажущейся энергии активации кинетических параметров $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0; 0.1; 0.3$), $T = 600\text{--}850\text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{O}_2} = 1.01\text{ кПа}$

	Кажущаяся энергия активации (эВ)				Ссылка
	r_{H}	r_{a}	r_{i}	D	
$\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	1.39 ± 0.18	1.28 ± 0.42	1.56 ± 0.43	1.34 ± 0.17	[91]
$\text{La}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{NiO}_{4+\delta}$	0.61 ± 0.02	0.59 ± 0.03	0.64 ± 0.02	1.61 ± 0.12	[100]
$\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$	1.11 ± 0.05	0.67 ± 0.18	1.21 ± 0.05	2.38 ± 0.35	
$\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	–	–	–	0.81	[103]
$\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	–	–	–	0.75	[103]
$\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	–	–	–	0.87	[70]

Значения кажущейся энергии активации, полученные в нашей работе, выше, чем в среднем в литературе. Стоит отметить, что литературные данные получены преимущественно методами изотопного профилирования, тогда как наши данные – методом изотопного обмена с уравниванием изотопного состава газовой фазы. В случае с анализом газовой фазы сигнал, который регистрируется масс-спектрометром, содержит информацию не

только от объема зерен, но и от других каналов диффузии. Поэтому мы можем назвать несколько причин различий между данными, представленными в литературе и в нашем исследовании: а) различные маршруты диффузии кислорода в объеме зерна и по границам зерен; б) присутствие дефектов разных типов (междоузельный кислород / вакансии кислорода); в) различная кристаллографическая ориентация зерен в поликристалле; г) наличие нескольких фаз с одинаковым катионным составом, но разным содержанием кислорода и, следовательно, различными параметрами кристаллической структуры. Последнее подтверждается данными дифракции обратнорассеянных электронов. Согласно этим данным на поверхности кальций-допированных оксидов $\text{La}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{NiO}_{4+\delta}$ и $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$ были обнаружены зерна с отличными от основной фазы параметрами элементарной ячейки (см. рисунки 3.5, 3.6 и таблицы 3.5, 3.6).

3.1.6 Влияние дефектной структуры оксидов на механизм их обмена с кислородом газовой фазы

Для выяснения возможных причин наблюдаемых отличий в кинетике взаимодействия кислорода газовой фазы с оксидами было проведено исследование «состояния» поверхности этих оксидов с помощью комплекса методов, дающих информацию о составе и структуре внешнего слоя, непосредственно контактирующего с газовой фазой: спектроскопии рассеяния ионов малой энергии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Важно отметить, что исследование поверхности проводилось на образцах непосредственно после изотопного обмена.

Как было отмечено в п. 3.1.3, согласно данным спектроскопии рассеяния ионов малой энергии, поверхность оксидов $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ терминирована центрами La–O. Мы полагаем, что диссоциативная адсорбция кислорода происходит именно на этих центрах, а сегрегация кальция на поверхности приводит к их блокированию, что и объясняет уменьшение

скорости диссоциативной адсорбции, а также коэффициента обмена кислорода с поверхностью в кальцийдопированных никелитах по сравнению с недопированными образцами. Замедленность адсорбции кислорода на ионах кальция подтверждается данными спектроскопии рассеяния ионов малой энергии (см. рисунок 3.11). В спектре, снятом через 65 минут после травления, интенсивности пиков, соответствующих ионам лантана и никеля уменьшились, что объясняется маскирующим эффектом, обусловленным адсорбцией слоя кислорода ^{16}O на поверхности исследуемого образца. В то же время интенсивность пика, соответствующего кальцию, практически не изменилась. Таким образом, адсорбция кислорода на ионах кальция протекает значительно медленнее, чем на ионах лантана и никеля.

Блокирование адсорбционных центров кальцием, тем не менее, не объясняет значительного уменьшения скорости инкорпорирования кислорода в оксидах $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ по сравнению с $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. Еще раз обратимся к РФЭС-спектрам исследуемых оксидов (рисунок 3.12). В то время как $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ содержит никель в степени окисления как 2+, так и 3+, в спектре $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$ обнаружены лишь пики Ni^{2+} . Доля Ni^{3+} *вблизи поверхности образцов* снижается с увеличением содержания кальция. Это хорошо согласуется с уменьшением вероятности инкорпорирования кислорода (рисунок 3.15 (в)).

В работе [16] авторы предлагают механизм обмена газообразного кислорода с поверхностью оксидов. Согласно данному механизму, ионы Ni^{2+} из приповерхностного слоя оксида, отдают электроны, которые локализуются на кислороде, инкорпорированном в вакансию на поверхности. Ионы никеля, таким образом, переходят в состояние Ni^{3+} . Этот процесс можно схематично представить следующим уравнением:



Отсутствие Ni^{3+} в РФЭС-спектрах $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$ может указывать на очень низкую долю вакансий кислорода в приповерхностном слое, в которые

может встраиваться кислород из газовой фазы. Таким образом, в кальцийдопированном никелите лантана скорость инкорпорирования серьезно уменьшается. Замещение лантана кальцием приводит к уменьшению концентрации междузельного кислорода O_i^{2-} и, следовательно, может являться причиной уменьшения коэффициента диффузии кислорода (рисунок 3.14).

3.2 Кинетика обмена с кислородом оксидов



3.2.1 Кристаллическая структура исследуемых оксидов

Оксиды $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ и $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$ были исследованы нами в работах [109, 110]. Рентгенограммы оксида $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ после спекания, а также до и после экспериментов по изотопному обмену приведены на рисунке 3.16. Параметры элементарной ячейки указаны в таблице 3.9.

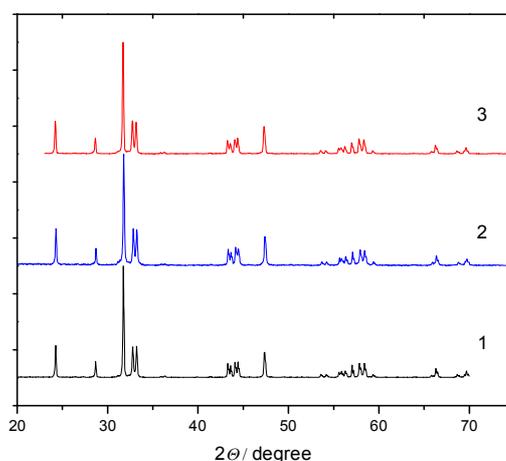
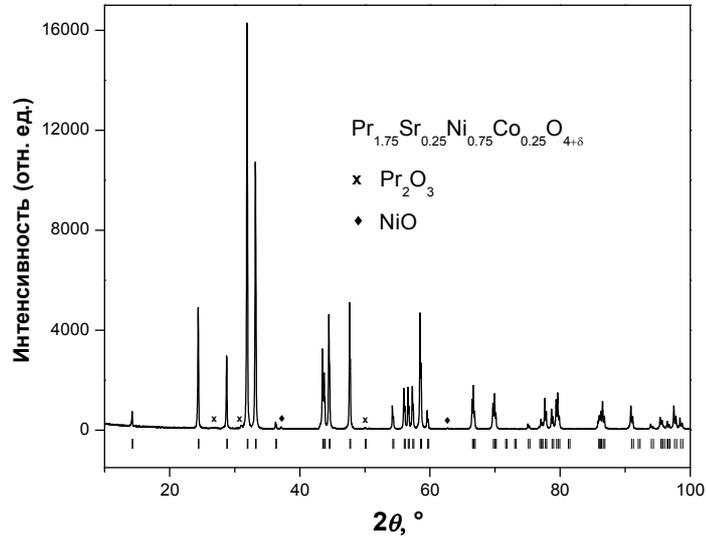


Рисунок 3.16 – Рентгенограммы оксида $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (1) после спекания; (2) до и (3) после экспериментов по изотопному обмену кислорода.

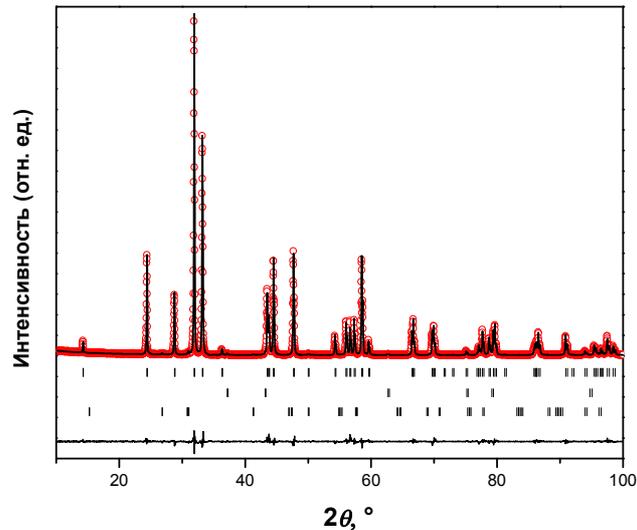
Таблица 3.9 – Параметры элементарной ячейки оксида $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ при комнатной температуре на воздухе

№	Параметр	Значение	№	Параметр	Значение
1	Пространственная группа	$Fm\bar{3}m$	8	$z(\text{O}_2)$	0.1750(9)
2	$a, \text{Å}$	5.3923(2)	9	Occ. (R/Ca)	2.15(2)
3	$b, \text{Å}$	5.4610(2)	10	$B_{\text{overall}}, \text{Å}^2$	0.41(7)
4	$c, \text{Å}$	12.4441(5)	11	$L(\text{Ni-O1}), \text{Å}$, вдоль оси a	1.9187(1)
5	$V, \text{Å}^3$	366.45(2)	12	$L(\text{Ni-O2}), \text{Å}$, вдоль оси c	2.18(1)
6	$\rho, \text{g/cm}^3$	7.33	13	R_{Br}	3.41
7	$z(\text{R/Ca})$	0.3586(1)	14	R_f	2.09

Результаты рентгенофазового анализа для оксида $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$ приведены на рисунке 3.17.



(а)



(б)

Рисунок 3.17 – Рентгенограмма оксида $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$ (а) и результаты полнопрофильного анализа с использованием метода Ритвелда (б).

На рентгенограмме присутствуют рефлекссы, соответствующие оксидам NiO и Pr_2O_3 , содержание которых составляет 1 мас. % и 0.5 мас. % соответственно.

3.2.2 Микроструктура оксидов $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ и $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$

На рисунке 3.18 показана микрофотография поверхности полированного образца оксида $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ перед экспериментами по изотопному обмену (а), результаты элементного картирования по никелю (б) и празеодиму (в), а также микрофотография, полученная методом дифракции обратнорассеянных электронов (г).

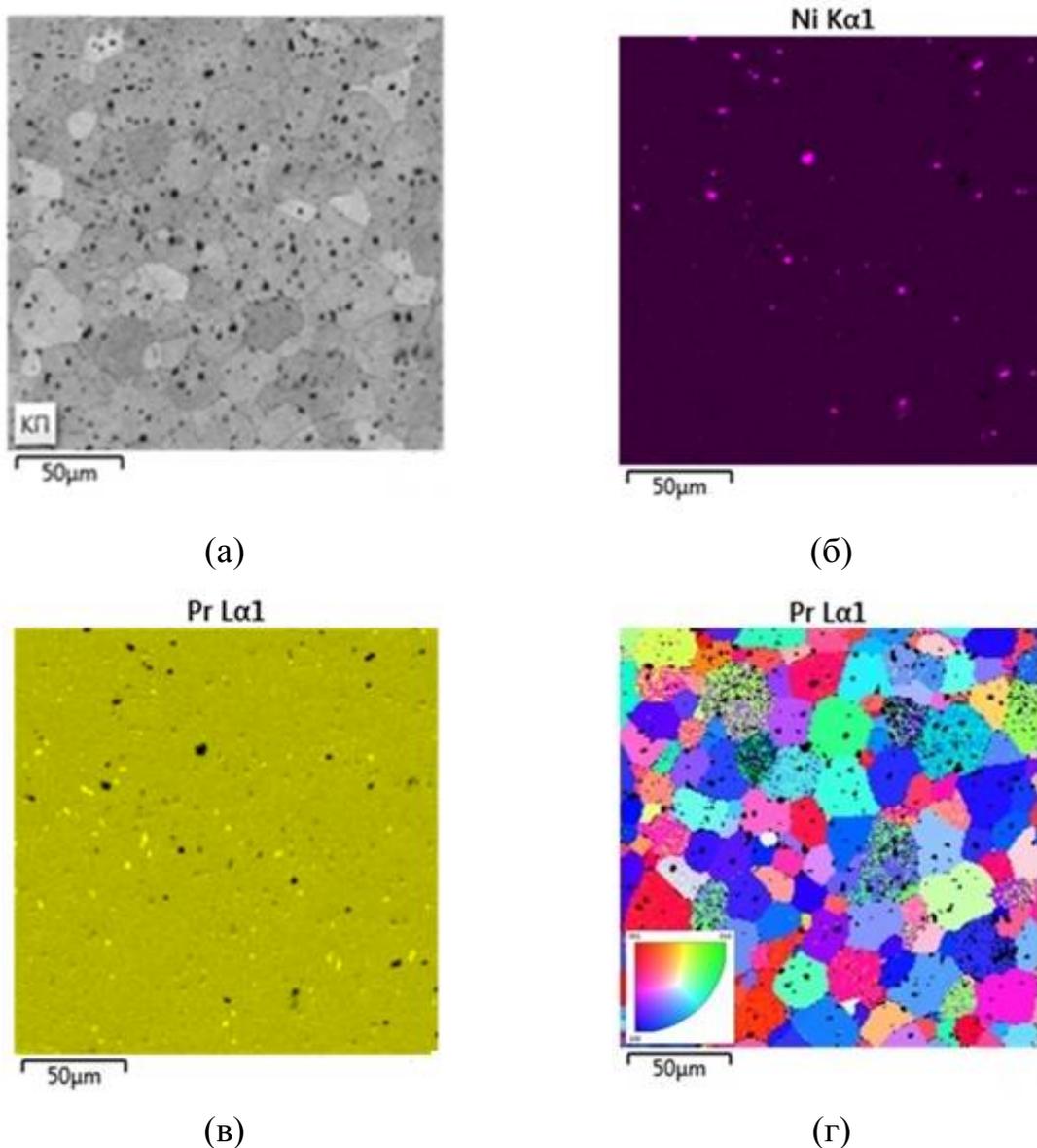


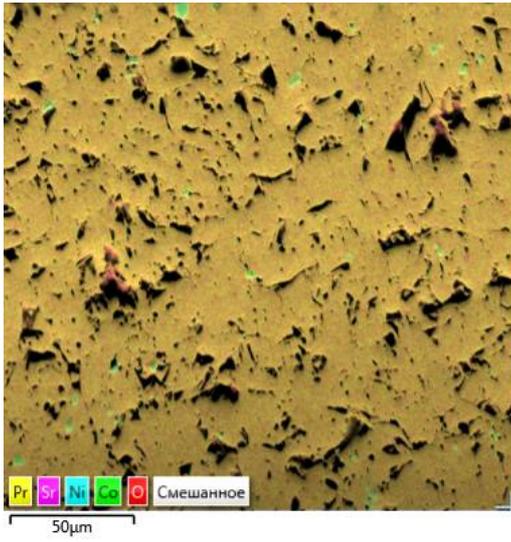
Рисунок 3.18 – Микрофотография поверхности полированного образца оксида $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ перед экспериментами по изотопному обмену (а), результаты элементного картирования по никелю (б) и празеодиму (в), микрофотография, полученная методом дифракции обратнорассеянных электронов (г).

Анализ микроструктуры оксида $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, проведенный в рамках метода дифракции обратнорассеянных электронов на основе данных о кристаллической структуре, полученных методом Ритвелда (рисунок 3.16 и таблица 3.9), показал наличие в поликристалле зерен, преимущественно ориентированных вдоль различных кристаллографических направлений по отношению к диффузионному фронту кислорода (см. рисунок 3.18(г)).

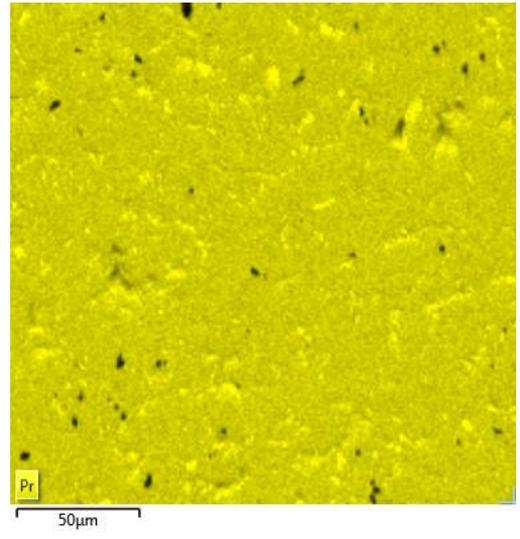
Результаты по дифракции обратнорассеянных электронов для оксида $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$ приведены на рисунке 3.19. Результаты элементного картирования по никелю и празеодиму подтверждают, что образец содержит примесную фазу оксида никеля NiO. Кроме того, аналогично оксиду $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ в поликристалле $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$ обнаружены зерна с различной преимущественной кристаллографической ориентацией. В то же время в отличие от кальцийдопированных никелитов лантана, в никелите празеодима не наблюдается фазового расслоения на уровне микроструктуры при его допировании Sr и Co (см. рисунок 3.19 (м)). Средний размер зерен допированного никелита празеодима составляет 15 ± 5 мкм. Кристаллическая структура оксида описывается тетрагональной ячейкой с пространственной группой $I4/mmm$. Для расчетов по методу дифракции обратнорассеянных электронов были использованы значения параметров элементарной ячейки и координат атомов из литературных источников [48]. Элементный состав оксида, полученный методом атомно-эмиссионной спектроскопии, приведен в таблице 3.10.

Таблица 3.10 – Элементный состав оксида $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$

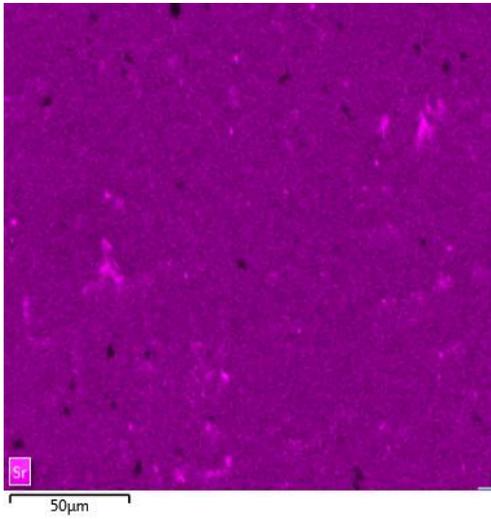
Pr	Sr	Ni	Co
1.749±0.010	0.251±0.005	0.747±0.005	0.253±0.005



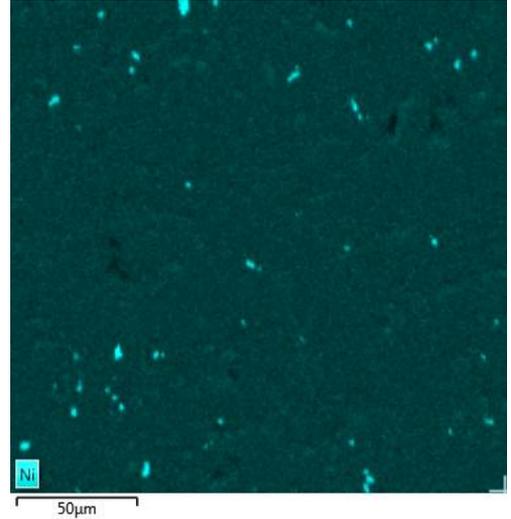
(a)



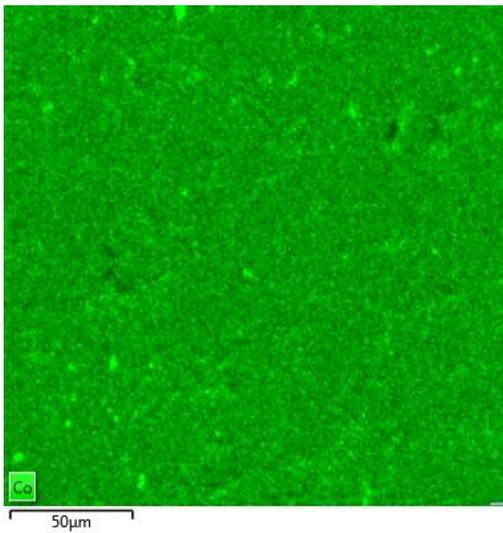
(б)



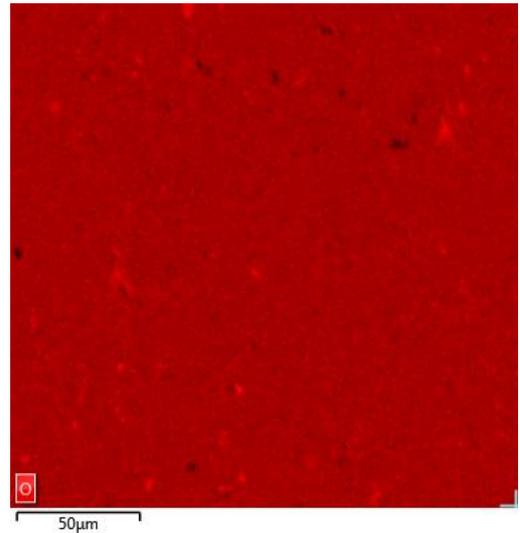
(B)



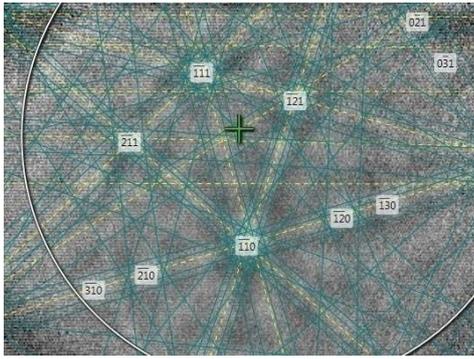
(Г)



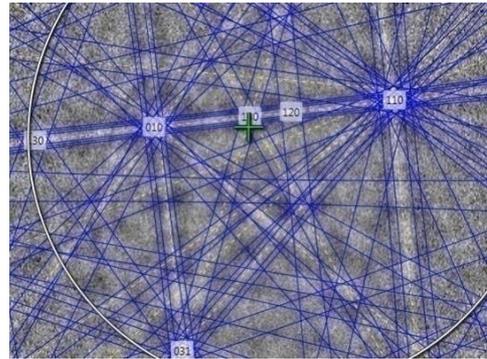
(Д)



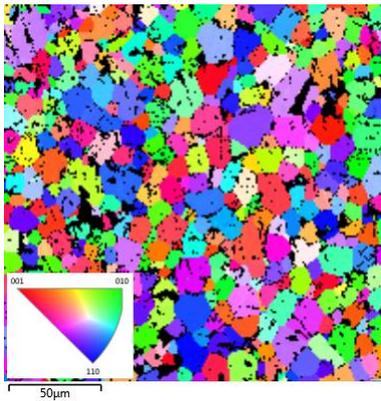
(e)



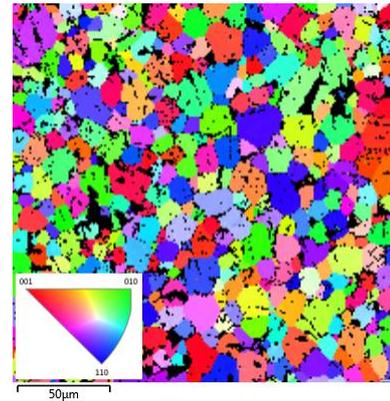
(Ж)



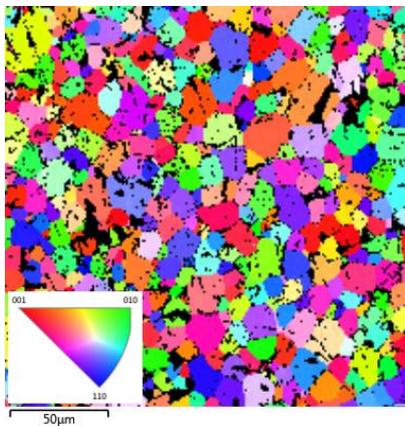
(З)



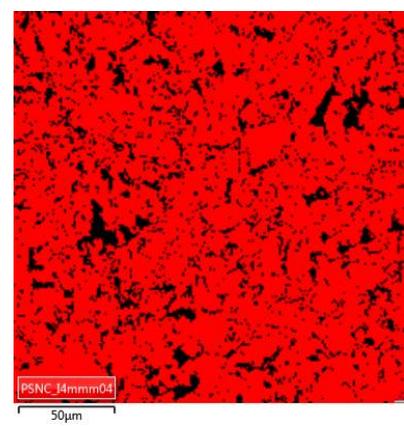
(И)



(К)



(Л)



(М)

Рисунок 3.19 – Элементное картирование: (а) – общее изображение, (б) – Pr, (в) – Sr, (г) – Ni, (д) – Co и (е) – O; линии Кикучи: (ж) – фаза NiO и (з) – основная фаза; карты дифракции обратнорассеянных электронов: (и) – вдоль кристаллографического направления OX, (к) – вдоль направления OY, (л) – вдоль направления OZ; (м) – карта дифракции обратнорассеянных электронов для основной фазы для образца $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$.

Таблица 3.11 – Анализ образца $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$ методом обратнорассеянных электронов

Фаза	Фазовый состав, %	Среднее отклонение основного угла
$\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$	84.97	0.53 ± 0.15
Нулевые решения	15.03	0.00 ± 0.00

В таблице 3.11 представлена доля сигнала детектора обратнорассеянных электронов, который может быть обработан в рамках структурной модели, полученной с помощью рентгеновской дифракции, а также доля нулевых решений, которые соответствуют порам и включениям оксида никеля. Таким образом, в отличие от кальцийдопированных никелитов лантана, в случае оксида $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$ фазовое расслоение на уровне микроструктуры не наблюдается.

3.2.3 Дефектная структура поверхности исследуемых оксидов

На рисунке 3.20 приведен обзорный спектр оксида $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, полученный методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Элементный состав оксида, рассчитанный методами рентгеноспектрального микроанализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, приведен в таблице 3.12.

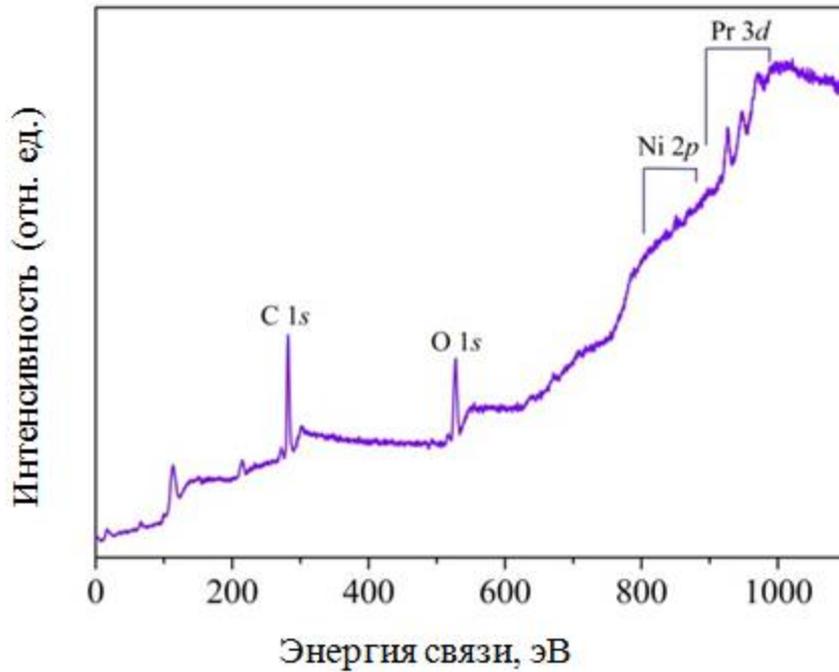


Рисунок 3.20 – Обзорный спектр оксида $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$.

Таблица 3.12 – Элементный состав поверхности оксида $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$

Элементный состав поверхности		Атом. %		
		Pr	Ni	O
РФЭС анализ	учитывая общее количество кислорода	13.8	7.0	79.2
	без учета адсорбированного кислорода	17.9	9.2	72.9
Рентгеноспектральный микроанализ		29.95 ± 0.17	14.13 ± 0.11	55.92 ± 0.11

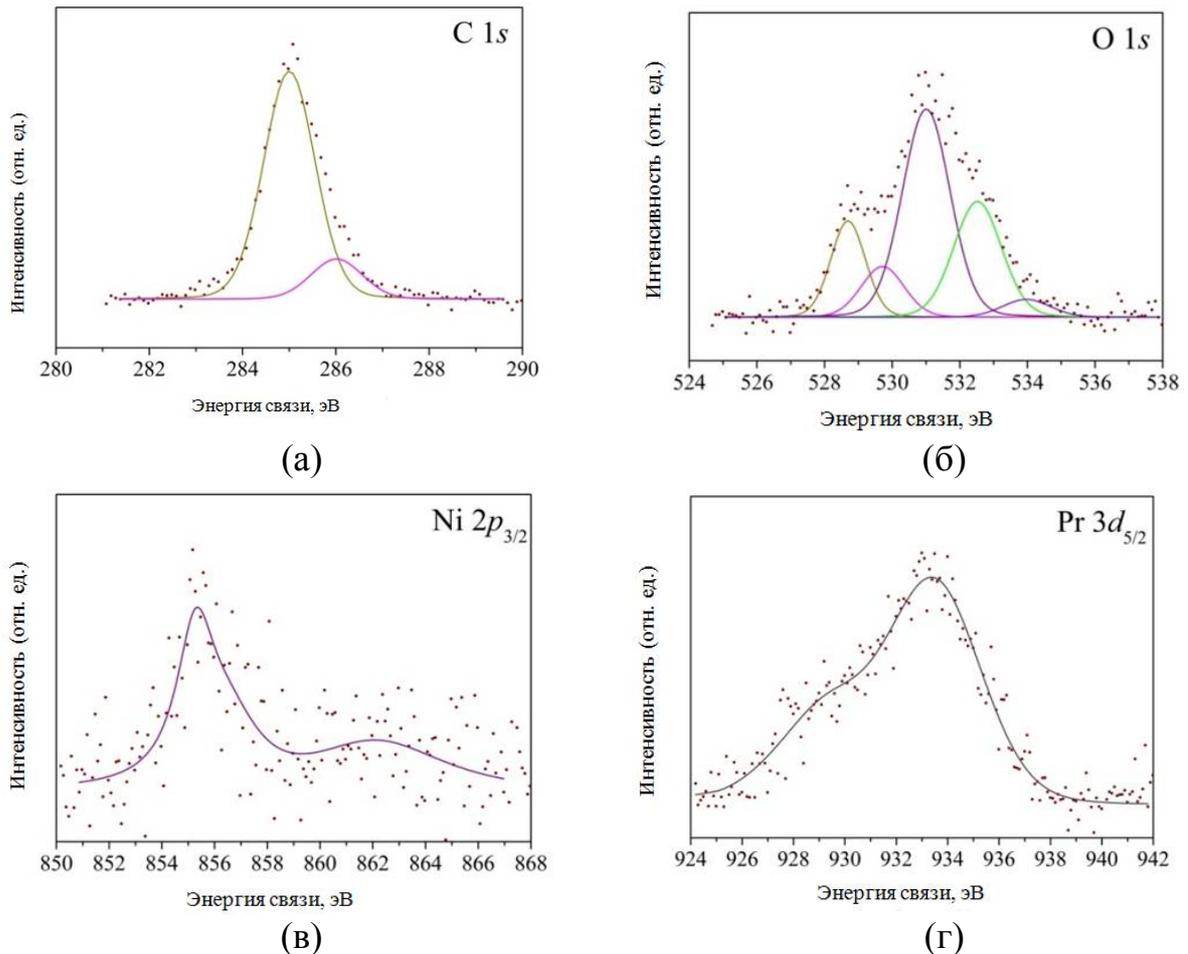


Рисунок 3.21 – Спектры высокого разрешения для образца $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$:

(а) – C $1s$, (б) – O $1s$, (в) – Ni $2p_{3/2}$ и (г) – Pr $3d_{5/2}$.

Измерения методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показали, что при комнатной температуре содержание элементов в приповерхностном слое оксида $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ отличается от ожидаемого согласно формуле. Соотношение элементов составляет $\text{Pr} : \text{Ni} : \text{O} = 2 : 1 : 8$, кислород находится в избытке, что указывает на возможную сегрегацию празеодима и кислорода на поверхности (см. таблицу 3.12), предположительно в виде PrO_x . В таблице 3.12 приведен элементный состав приповерхностного слоя оксида $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ с учетом общего количества кислорода и без учета общего количества адсорбированной воды (пик в районе 532.5 эВ) и адсорбированного кислорода (пик в районе 534 эВ). Спектры высокого разрешения для оксида $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ показаны на рисунке 3.21. Стоит отметить, что энергия связи Ni $2p_{3/2}$, равная 855.3 eV, соответствует Ni^{3+} в оксиде Ni_2O_3 или Ni^{2+} в гидроксиде $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (энергия

связи Ni^{2+} в оксиде NiO составляет около 853 эВ). Кислород гидроксида может обуславливать наличие пика $\text{O } 1s$ при 531.0 эВ. Несмотря на то что интенсивность пика в районе 531.0 эВ достаточно велика, скорее всего он включает сигнал от других соединений.

Плотные керамические образцы $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$ для анализа были получены спеканием при двух значениях температуры – 1200 °С и 1450 °С. Условия получения данных образцов соответствуют условиям получения образцов для импульсного изотопного обмена и изотопного обмена с уравниванием изотопного состава газовой фазы соответственно. Обзорный спектр представлен на рисунке 3.22.

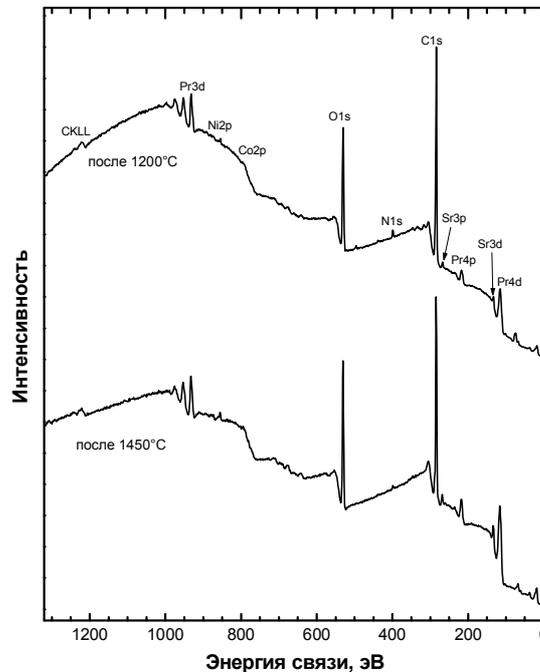


Рисунок 3.22 – Обзорный спектр образцов оксида $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$, спекенных при температурах 1200 °С и 1450 °С.

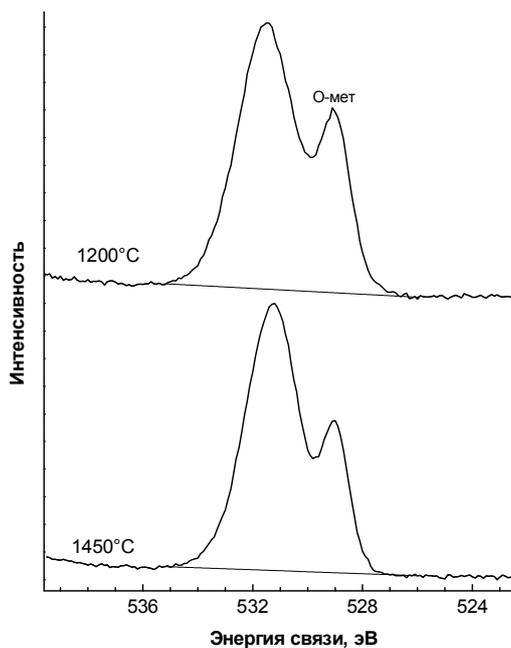
Линии углерода, обнаруженные на поверхности образца, объясняются его загрязнением. Концентрации основных элементов в поверхностном слое оксида $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$ приведены в таблице 3. 13. Спектры $\text{Pr } 3d$ и $\text{Pr } 4d$ (рисунок 3.23) характерны для трехвалентного состояния празеодима в оксиде Pr_2O_3 [111]. На спектре $\text{Sr } 3d$ можно различить два состояния

стронция. Пик Sr $3d_{5/2}$ с энергией связи 132.5 эВ соответствует карбонату стронция [112], а энергия связи 134 эВ характерна для оксида стронция [113]. Спектры Ni 2p характерны для двухвалентного никеля, что видно на примере пика Ni $2p_{3/2}$ с энергией связи 855.2 эВ.

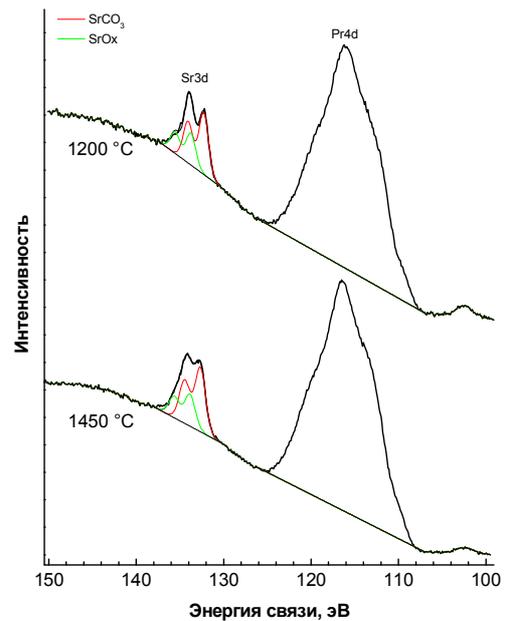
Таблица 3.13 – Концентрации элементов в приповерхностном слое оксида $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$ (атом. %), рассчитанные из данных спектров высокого разрешения

Температура обжига, °C	Pr	Sr	Ni	Co	O
1450	20.7	3.7	4.4	5.1	66.1
1200	18.6	3.2	2.8	4.0	71.4

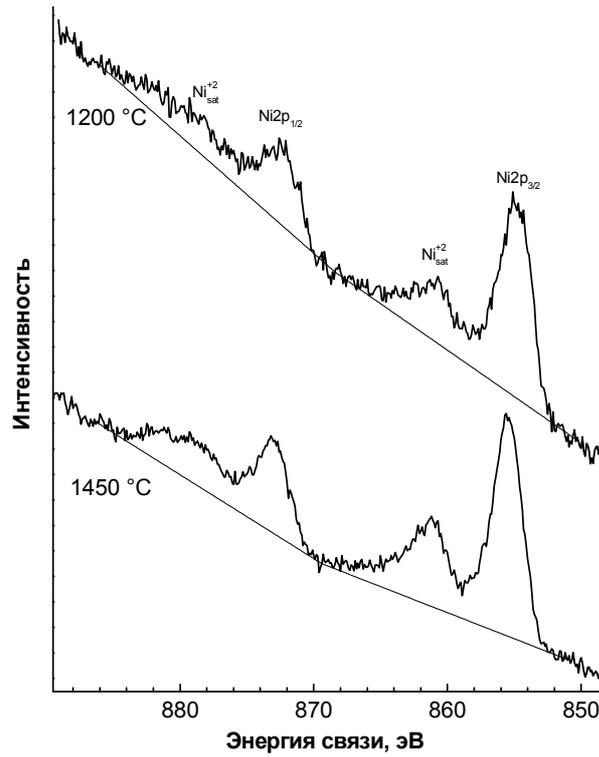
Таким образом, температура обработки оказывает влияние на химический состав приповерхностного слоя исследуемого образца $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$, что может сказаться на скорости его обмена с кислородом газовой фазы.



(a)



(б)



(в)

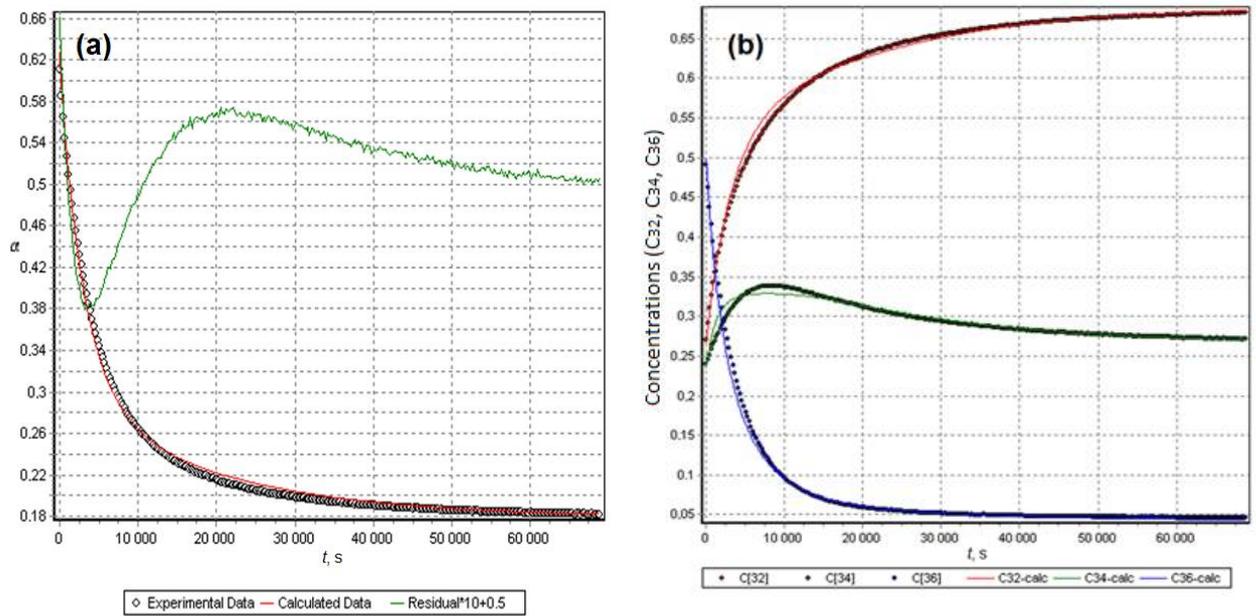
Рисунок 3.23 – Спектры высокого разрешения: (а) – O 1s, (б) – Pr 4d и Sr 3d, (в) – Ni 2p для образца $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$ после обработки при температурах 1200 °C и 1450 °C.

3.2.4 Сравнение кинетики взаимодействия оксидов $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ и $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ с кислородом газовой фазы

Рассмотрим кинетику взаимодействия никелита празеодима с газовой фазой в сравнении с кинетикой никелита лантана.

Изотопный обмен кислорода газовой фазы с оксидом $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ проводился в статических условиях с циркуляцией в интервале температур 600–800 °С и давлений кислорода 0.33–1.62 кПа. Время экспериментов зависело от скорости наступления равновесия между образцом оксида и газовой фазой (от 24 до 96 часов). Перед экспериментами по изотопному обмену кислорода образцы выдерживались при температуре 800 °С в атмосфере сухого кислорода при давлении 1.33 кПа в течение 36 часов.

На рисунке 3.24 показана временная зависимость доли изотопа кислорода ^{18}O в газовой фазе, а также временные зависимости долей молекул кислорода разного изотопного состава: $^{16}\text{O}_2$ (C32), $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ (C34) и $^{18}\text{O}_2$ (C36).



(a)

(б)

Рисунок 3.24 – Зависимости от времени: (а) доли изотопа кислорода ^{18}O в газовой фазе и (б) долей молекул кислорода разного изотопного состава: $^{16}\text{O}_2$ (C32), $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ (C34) и $^{18}\text{O}_2$ (C36).

На основе данных зависимостей по модели Езина и др. [98] были рассчитаны значения скоростей трех типов обмена r_0 , r_1 и r_2 , а также

значения скоростей диссоциативной адсорбции кислорода и инкорпорирования кислорода, r_a и r_i , соответственно.

Зависимости скоростей межфазного обмена кислорода r_H , диссоциативной адсорбции r_a и инкорпорирования кислорода r_i от температуры для оксидов $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ и $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ приведены на рисунке 3.25.

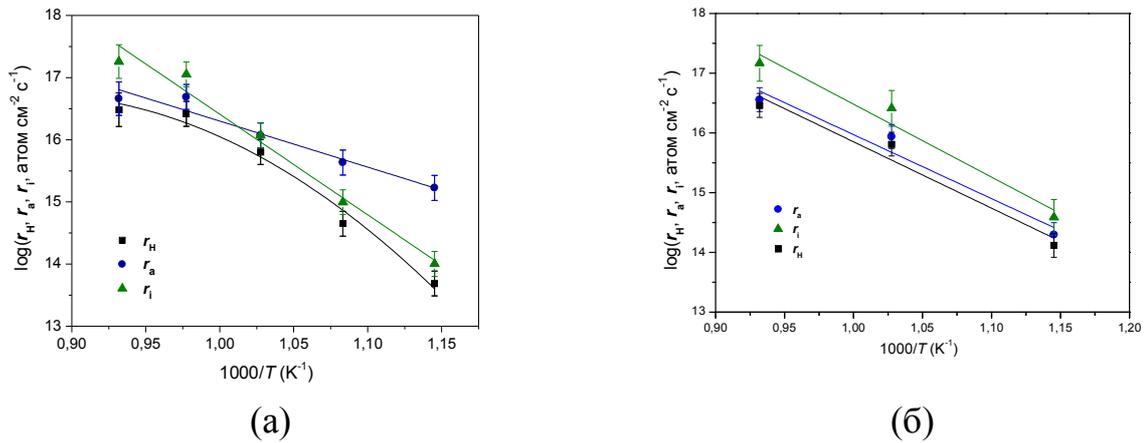


Рисунок 3.25 – Температурные зависимости скорости межфазного обмена, скоростей диссоциативной адсорбции и инкорпорирования кислорода (а) – для оксида $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, (б) – для оксида $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, $P_{\text{O}_2} = 0.71$ кПа.

Зависимость r_H для $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ в координатах Аррениуса нелинейна: в интервале температур 700–800 °С кажущаяся энергия активации процесса обмена составляет 1.4 ± 0.2 эВ, тогда как при понижении температуры до 600 °С значение кажущейся энергии активации равняется 2.0 ± 0.1 эВ, что близко к значению для диффузии кислорода в объеме.

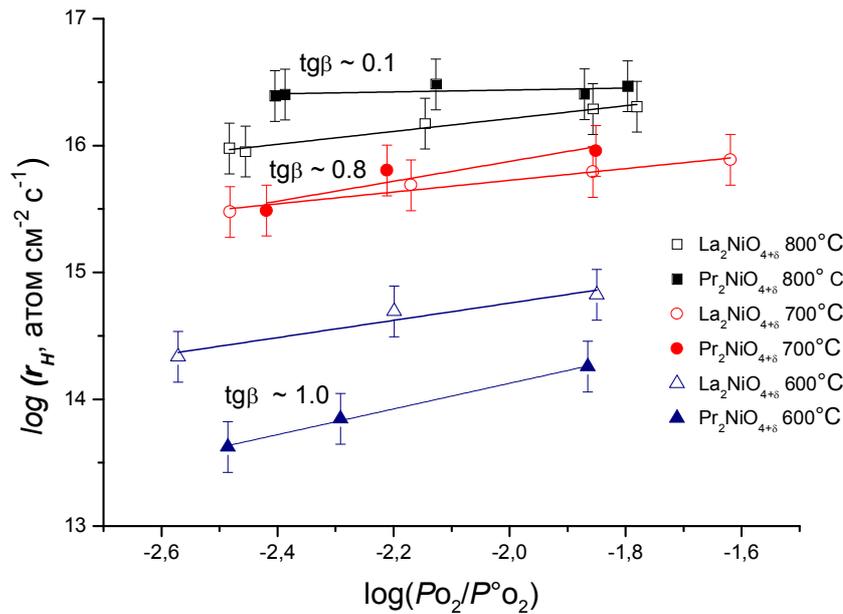


Рисунок 3.26 – Сравнение значений скорости межфазного обмена для оксидов $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ и $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ в зависимости от давления кислорода.

Зависимости скорости межфазного обмена кислорода от давления кислорода для оксидов Pr_2NiO_4 и $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ при температурах 600, 700 и 800 °C показаны на рисунке 3.26. Данные зависимости для оксида $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ хорошо описываются степенной функцией ($r_H \approx p_{\text{O}_2}^n$). Индекс n уменьшается с ростом температуры. В логарифмических координатах P_{O_2} -зависимость нелинейна, и уменьшение показателя степени n может быть связано с изменением скоростьопределяющей стадии процесса обмена, которая контролирует массоперенос в системе «твердый оксид – газовая фаза». Действительно, согласно рисунку 3.25(а), при температурах выше 700 °C скоростьопределяющей стадией является диссоциативная адсорбция кислорода с кажущейся энергией активации 1.4 ± 0.2 эВ, в то время как ниже 700 °C – инкорпорирование кислорода (2.0 ± 0.1 эВ). В случае никелита лантана P_{O_2} -зависимости при различных значениях температуры имеют приблизительно одинаковый наклон. Одинаковые значения показателя степени n для данного оксида объясняются отсутствием смены

скоростьюопределяющей стадии процесса обмена с изменением температуры (рисунок 3.25(б)).

Рассмотрим возможные причины наблюдаемого изменения скоростьюопределяющей стадии обмена с температурой. В ряде исследований сообщается, что фазы на основе никелита празеодима являются термодинамически метастабильными и при повышении температуры до 750–900 °С разлагаются с образованием $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ и PrO_y . В литературе нет согласия относительно точного значения температуры, при котором начинается разложение фазы [71, 114, 115]. Так, при нагревании никелита празеодима до 700–750 °С происходит уменьшение массы образца за счет деинтеркаляции междуузельного кислорода. При более высоких температурах наблюдается значительное поглощение кислорода, обусловленное разложением основной фазы. Согласно [71], поглощение начинается при 730–750 °С, в то время как согласно [114] – выше 900 °С.

Ранее [55] нами уже было показано, что соотношение между скоростями адсорбции и инкорпорирования кислорода определяется в значительной степени дефектной структурой и элементным составом внешнего слоя оксида, непосредственно контактирующего с газовой фазой. В случае $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ сегрегация празеодима и кислорода на поверхности оксида (см. разд. 3.2.3) может оказывать влияние на соотношение r_a и r_i . Мы предполагаем, что при температурах ниже 750 °С исследуемый оксид представляет собой однофазный никелит празеодима $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ с поверхностью, терминированной связями Pr–O. Выше данной температуры происходит формирование фазы $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$, а также сегрегация празеодима и кислорода на поверхности в виде фаз PrO_y , сопряженная со сменой скоростьюопределяющей стадии процесса обмена.

3.2.5 Кинетика обмена оксида $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$ с газовой фазой

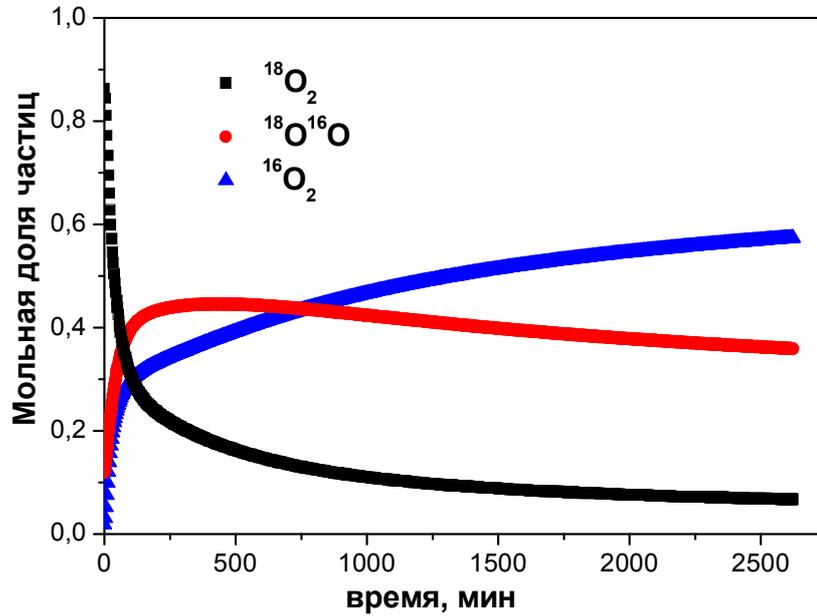
Кинетика обмена кислорода с $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$ была исследована двумя методами: методом импульсного изотопного обмена в диапазоне температур 500–750 °С и давлений кислорода 5.1–40.5 кПа, а также методом изотопного обмена с уравниванием изотопного состава газовой фазы в интервале температур 600–850 °С и давлений кислорода 1.0–5.1 кПа.

При измерениях методом импульсного изотопного обмена порошкообразный материал помещали в реактор в форме трубки, уплотняли и выдерживали до достижения равновесия при выбранных температуре и давлении. По достижении образцом равновесия, в реактор импульсно подавали смесь изотопа кислорода ^{18}O с инертным газом. На выходе из реактора изотопный состав газовой смеси ($^{18}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ и $^{16}\text{O}_2$) фиксировали при помощи масс-спектрометра. Данные были обработаны по модели экспоненциальной кинетики, с учетом только стадии обмена кислорода с поверхностью оксида.

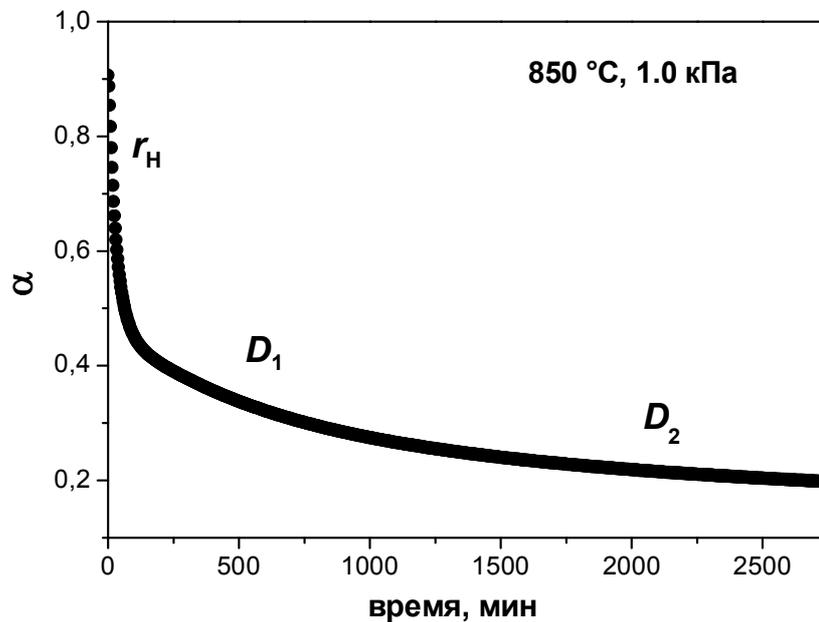
В методе изотопного обмена с уравниванием газовой фазы перед началом эксперимента образец подвергали предварительному отжигу в кварцевом реакторе, соединенном с газовым контуром в условиях циркуляции при температуре 850 °С и давлении кислорода 1.0 кПа в течение 10 часов. После этого дожидались прихода образца в равновесие. Равновесие считали достигнутым, когда стабилизировалось давление в реакторе. Далее реактор изолировали от контура, и в контур напускали изотоп кислорода ^{18}O с таким же давлением, как в реакторе. Изотопный обмен начинался, когда открывали реактор и снова соединяли его с газовым контуром. Изотопный состав газовой фазы в течение всего времени эксперимента фиксировался при помощи квадрупольного масс-спектрометра.

На рисунке 3.27 представлены типичные временные зависимости долей $^{18}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ и $^{16}\text{O}_2$ в газовой фазе, полученные методом изотопного обмена с уравниванием изотопного состава газовой фазы для оксида

$\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$. С использованием этих данных была рассчитана доля изотопа кислорода ^{18}O (α) в газовой фазе (рисунок 3.27(б)).



(a)



(б)

Рисунок 3.27 – Зависимость долей $^{18}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ и $^{16}\text{O}_2$ в газовой фазе от времени (а); зависимость доли изотопа ^{18}O в газовой фазе от времени (б) для оксида $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$.

Экспериментальные данные были обработаны с использованием оригинального программного обеспечения [116] по модели Езина и др. [98], основанной на решении Клира и др. [99]. Обработка была проведена для двух участков кривой на рисунке 3.27(б). В результате были получены значения скорости межфазного обмена кислорода r_H , а также значения двух коэффициентов диффузии кислорода D_1 и D_2 . Данные метода изотопного обмена с уравниванием изотопного состава газовой фазы (рисунок 3.27(а)) при давлении кислорода 1.0 кПа были обработаны с использованием двух моделей: двухступенчатой модели обмена кислорода [95], а также статистической модели [91], и были рассчитаны значения скоростей диссоциативной адсорбции и инкорпорирования кислорода. Результаты обработки представлены на рисунке 3.28. Температурные зависимости скоростей диссоциативной адсорбции и инкорпорирования кислорода, полученные с использованием двухступенчатой модели нелинейны, а значение кажущейся энергии активации процесса диссоциативной адсорбции отрицательно. Это означает, что двухступенчатая модель обмена кислорода не может быть применена для описания кинетики обмена кислорода газовой фазы с оксидом $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$ в данных экспериментальных условиях.

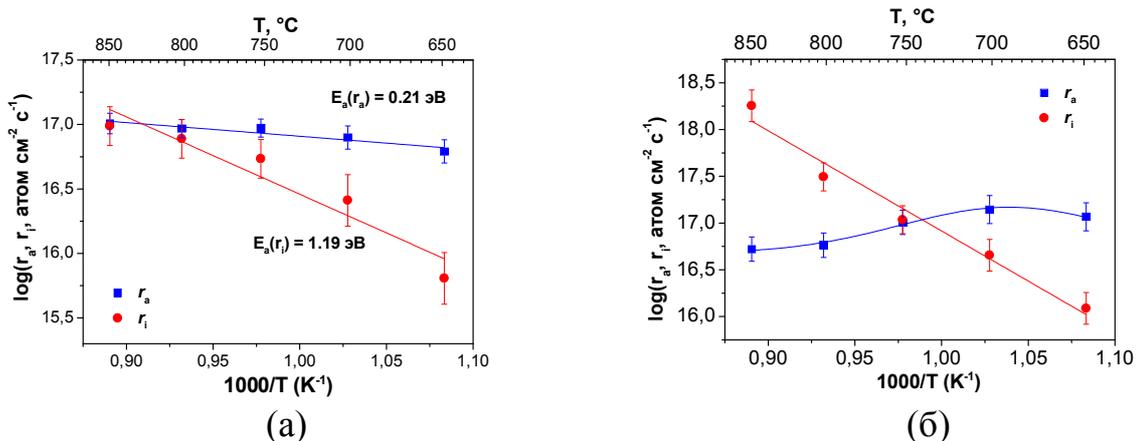


Рисунок 3.28 – Температурные зависимости средних значений скоростей диссоциативной адсорбции и инкорпорирования кислорода, рассчитанные с использованием (а) – статистической, (б) – двухступенчатой модели, 1.0 кПа.

На рисунке 3.29 показаны значения параметра неравноценности адсорбционных центров в зависимости от температуры.

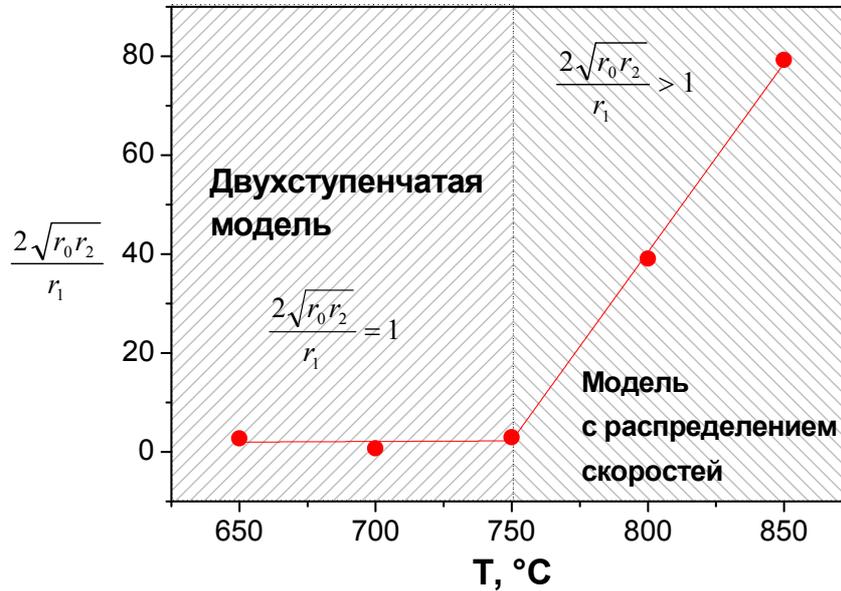


Рисунок 3.29 – Температурная зависимость параметра неоднородности адсорбционных центров.

Ниже 750 °C значение параметра близко к единице, и двухступенчатая модель может быть использована. Выше 750 °C наблюдается существенное отклонение значений параметра от единицы, что означает, что только статистическая модель может быть использована для расчета кинетических параметров.

Расчет значений параметра $\frac{2\sqrt{r_0 r_2}}{r_1}$, таким образом, позволяет верифицировать применимость двухступенчатой модели для конкретного образца и конкретных условий эксперимента, таких как температура и давление кислорода.

На рисунке 3.30 показаны типичные температурные зависимости концентрации $^{18}\text{O}_2$, $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ и $^{16}\text{O}_2$, полученные методом импульсного изотопного обмена на порошкообразном образце $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$. При температуре около 600 °C и давлении кислорода 5.1 кПа чуть более половины изначального содержания $^{18}\text{O}_2$ в объеме импульса конвертировано

в $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ и $^{16}\text{O}_2$. Значение смещается в сторону более высоких температур при повышении давления. Данные были обработаны по модели экспоненциальной кинетики, при этом учитывалась только стадия обмена кислорода с поверхностью оксида.

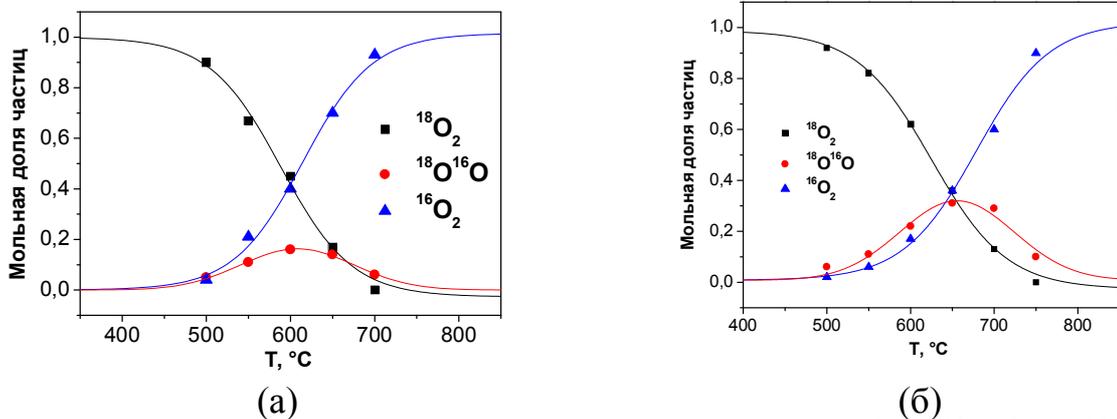


Рисунок 3.30 – Температурные зависимости долей $^{18}\text{O}_2$, $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ и $^{16}\text{O}_2$, полученные методом импульсного изотопного обмена при давлении кислорода: (а) – 5.1 кПа, (б) – 23.1 кПа.

На рисунке 3.31 приведены температурные зависимости скорости межфазного обмена кислорода, а также скоростей диссоциативной адсорбции и инкорпорирования кислорода. Скорости межфазного обмена и адсорбции увеличиваются с увеличением давления кислорода, а на изменение на скорости инкорпорирования кислорода давление влияет незначительно. При давлении кислорода 5.1 кПа диссоциативная адсорбция является скоростьюопределяющей стадией процесса обмена, в то время как при повышении температуры и давления кислорода значения скоростей адсорбции и инкорпорирования становятся сопоставимыми. Кажущаяся энергия активации процесса адсорбции уменьшается с ростом температуры, тогда как энергия активации процесса инкорпорирования меняется незначительно.

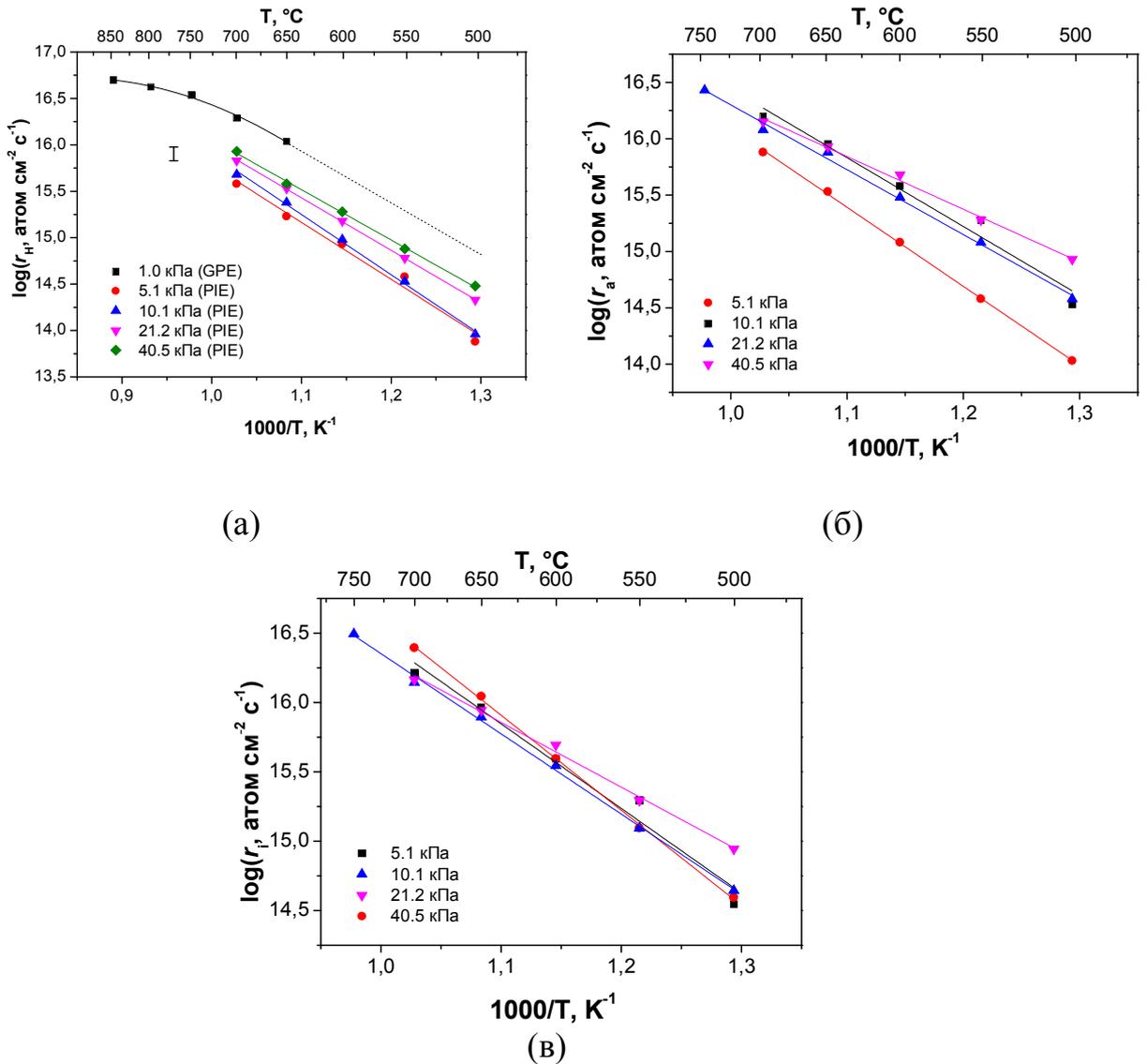
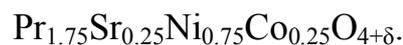


Рисунок 3.31 – Температурные зависимости: (а) – скорости межфазного обмена кислорода, полученные методами изотопного обмена с уравниванием изотопного состава газовой фазы (GPE) и импульсного изотопного обмена (PIE) при различных значениях парциального давления кислорода; (б) – скорости диссоциативной адсорбции кислорода, (в) – скорости инкорпорирования кислорода, полученные методом импульсного изотопного обмена при давлениях кислорода 5.1–40.5 кПа для оксида



На рисунке 3.31(а) приведены значения скорости межфазного обмена, полученные как методом импульсного обмена, так и методом изотопного обмена с уравниванием изотопного состава газовой фазы в зависимости от температуры и давления кислорода. При температурах ниже 750 °С между

двумя методами наблюдается хорошая сходимость в значениях кажущейся энергии активации (таблица 3.14).

Таблица 3.14 – Кажущиеся энергии активации параметров, характеризующих обмен кислорода газовой фазы с оксидом $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$, эВ

P_{O_2} , кПа	T, °C	r_{H}	r_{a}	r_{i}	D_1	D_2	метод
5.1	500–700	1.24	1.27	1.29	–	–	PIE
10.1		1.37	1.39	1.30	–	–	
40.5		1.13	1.30	0.92	–	–	
21.2	500–750	1.13	1.15	1.11	–	–	
1.0	750–850	0.37	0.21	1.19	0.73	1.06	GPE
	650–750	1.15					

Энергия активации скорости межфазного обмена уменьшается при повышении температуры выше 750 °C. Принимая, что скорость межфазного обмена возрастает с увеличением давления кислорода, кажется удивительным, что значения, полученные методом изотопного обмена с уравниванием изотопного состава газовой фазы при более низком давлении, превосходят значения r_{H} , полученные методом импульсного изотопного обмена даже при самых высоких давлениях. Наблюдаемое отличие довольно сложно связать с погрешностью определения площади поверхности плотного образца никелита празеодима, доступной для обмена. Более вероятная, на наш взгляд, причина заключается в разных режимах предварительной обработки образцов перед изотопным обменом: в методе изотопного обмена с уравниванием изотопного состава газовой фазы образец подвергают предварительному обжигу при температуре 850 °C. Поверхность образца, таким образом, является деградированной. Также следует принимать во внимание влияние границ зерен в плотной керамике $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$. Отличается и предыстория образцов: для измерений методом импульсного изотопного обмена использовался порошкообразный материал после синтеза при 1200 °C, тогда как для изотопного обмена с уравниванием изотопного состава газовой фазы использовался образец керамики, спеченной при более высокой температуре в 1450 °C. Для

исследования химического состава поверхности материалов использовался метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (рисунок 3.22 и таблица 3.13). Как было отмечено в п. 3.2.3, в поверхностном слое керамики $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$, спеченной при 1450 °С, обнаружено большее содержание никеля. Мы полагаем, что его присутствие на поверхности может оказывать влияние на скорость межфазного обмена кислорода.

3.2.6 Особенности диффузии кислорода в оксиде $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$

Для исследования диффузии кислорода использовался плотный образец керамики $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$. Коэффициент диффузии кислорода (D , $\text{см}^2\text{с}^{-1}$) был рассчитан из данных, полученных методом изотопного обмена с уравниванием изотопного состава газовой фазы в интервале температур 600–850 °С и давлений кислорода 1.0–5.1 кПа.

Экспериментальные данные представляют собой сложный кинетический профиль изотопного обмена кислорода, включающий в себя стадию обмена кислорода с поверхностью оксида, а также как минимум два релаксационных процесса, связанных с диффузией кислорода в объеме оксида (рисунок 3.32). Некоторые из этих процессов могли быть зарегистрированы по причине того, что на момент эксперимента образец не достиг равновесия с газовой фазой. Для выяснения влияния степени достижения равновесия на кинетику обмена с кислородом газовой фазы и выявления физических причин наблюдаемых процессов были проведены испытания при длительных выдержках.

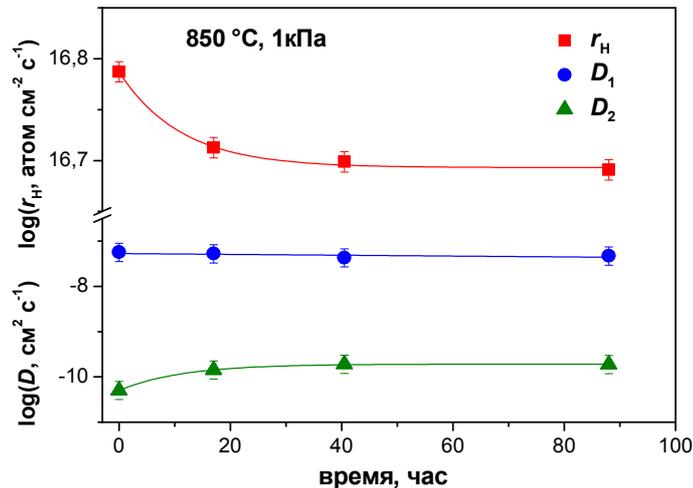


Рисунок 3.32 – Временные зависимости скорости межфазного обмена кислорода и двух коэффициентов диффузии кислорода, полученные методом изотопного обмена с уравниванием изотопного состава газовой фазы для оксида $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$.

Для этого свежеприготовленный образец помещали в реактор, нагревали до заданных условий и выдерживали при этих условиях, не приводя образец в равновесие и производя периодические измерения. Результаты этих измерений показали, что скорость межфазного обмена кислорода, а также коэффициент медленной диффузии кислорода (D_2) изменялись при длительной выдержке и достигали плато (рисунок 3.32). Значения коэффициента быстрой диффузии не менялись со временем. Значения эффективной энергии активации двух процессов диффузии показаны на рисунке 3.33.

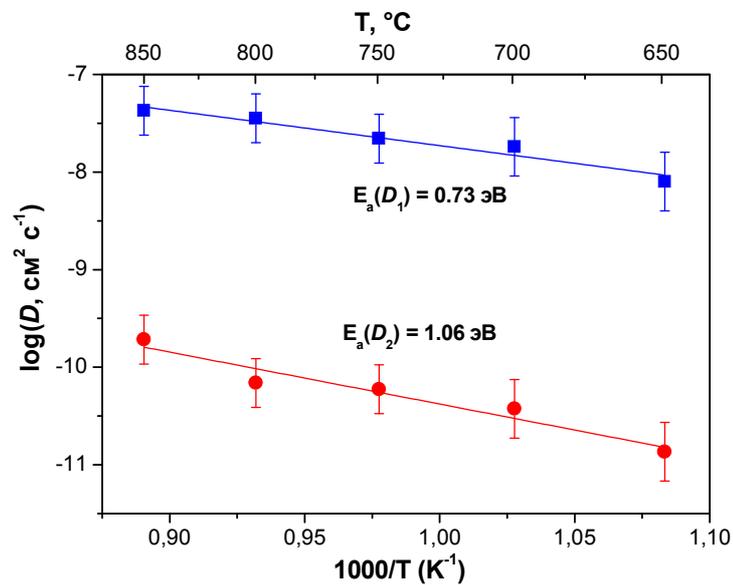


Рисунок 3.33 – Температурные зависимости двух коэффициентов диффузии; коэффициенты получены методом изотопного обмена с уравниванием газовой фазы, $P_{O_2} = 1.0$ кПа.

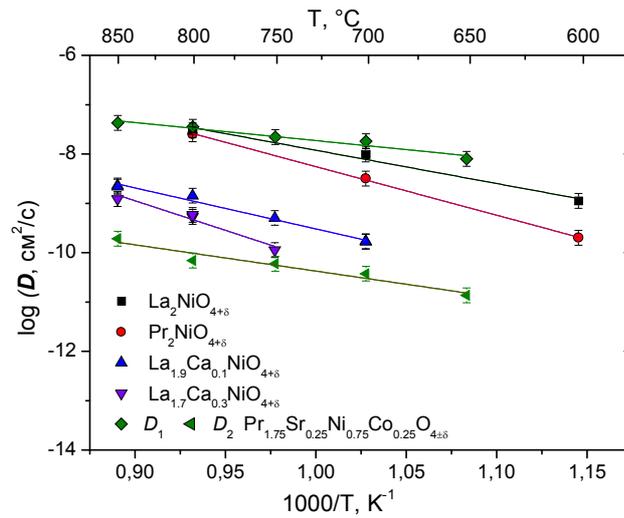
В литературе для измерения кинетических параметров никелитов использовался кинетический метод изотопного перехода в условиях стационарного состояния системы (SSITKA). В основе процедуры обработки данных лежало предположение об аррениусовском типе кинетики. Однако, согласно полученным нами экспериментальным данным (см. рисунок 3.25, температурная зависимость скорости межфазного обмена имеет не аррениусовский вид), это предположение не верно и для $Pr_2NiO_{4+\delta}$. Более того, авторы [117] предположили существование дополнительного

медленного канала диффузии в $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, исходя из наблюдения отдельного пика на кривой термопрограммированного изотопного обмена. Авторы заявляют, что канал быстрой диффузии реализуется через совместный механизм, в то время как медленный канал обусловлен диффузией кислорода в перовскитных слоях и сложным транспортным поведением междоузельного кислорода вблизи к позициям допантов. Однако мы полагаем, что невозможно однозначно определить маршрут быстрой и медленной диффузии.

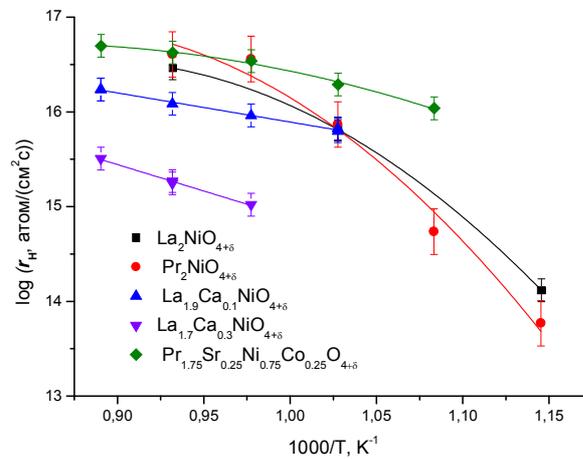
Мы можем предложить несколько возможных объяснений существования двух диффузионных процессов в оксиде $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$. Они могут быть связаны с различиями в кристаллографической ориентации зерен в поликристалле, с существованием нескольких маршрутов диффузии кислорода (в объеме зерна / по границам зерен), с наличием разных механизмов диффузии (вакансионного / междоузельного) либо с неоднородностью микроструктуры поликристаллического образца, обнаруженной методом дифракции обратнорассеянных электронов.

Так как оксид $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$ потенциально может использоваться в качестве материала катода электрохимических устройств, интересно сравнить его значения скорости межфазного обмена кислорода и диффузии кислорода с родственными материалами со структурой Раддлесдена–Поппера. На рисунке 3.34 приведено сравнение значений коэффициентов диффузии кислорода и скоростей межфазного обмена кислорода для всех исследованных в данной работе оксидов.

Видно, что $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$ обладает одними из самых высоких значений как коэффициента диффузии кислорода, так и скорости межфазного обмена кислорода, особенно в интервале температур 500–700 °С.



(a)



(б)

Рисунок 3.34 – Сравнение значений коэффициентов диффузии кислорода (а) и скоростей межфазного обмена кислорода (б) для различных исследованных оксидов.

Замещение части лантанида на щелочноземельный элемент приводит к увеличению скорости межфазного обмена кислорода в случае оксидов на основе никелита празеодима (приблизительно на порядок величины в интервале температур 650–700 °C) и к значительному ее уменьшению в случае никелитов лантана (приблизительно на 1.5 порядка величины в интервале температур 750–800 °C).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам работы сделаны следующие выводы:

1. Показано, что при допировании никелитов лантана кальцием скорость диссоциативной адсорбции кислорода уменьшается в пределах половины порядка величины, а скорость инкорпорирования кислорода уменьшается на два порядка в интервале температур 600–800 °С при давлении 1.0 кПа; скоростьюопределяющей стадией процесса обмена кислорода газовой фазы с оксидом $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ является диссоциативная адсорбция кислорода.
2. Установлено отсутствие ионов никеля во *внешнем*, непосредственно контактирующем с газовой фазой, слое поликристаллических образцов $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0; 0.1; 0.3$). Поверхность оксидов терминирована центрами La–O, а сегрегация катионов кальция на поверхности блокирует эти центры, на которых происходит адсорбция кислорода, что приводит к уменьшению скорости диссоциативной адсорбции кислорода.
3. Показано, что доля никеля в зарядовом состоянии 3+ в приповерхностном слое оксидов уменьшается с увеличением содержания кальция, что коррелирует с уменьшением вероятности инкорпорирования атомов кислорода. Это указывает на уменьшение доли вакансий кислорода на поверхности в оксидах $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ с ростом x , что существенно затрудняет процесс инкорпорирования кислорода, требующий наличия кислородных вакансий на поверхности оксида.
4. Впервые обнаружено *фазовое расслоение* на уровне микроструктуры при допировании никелита лантана кальцием: в поликристаллических образцах присутствуют зерна одного структурного типа, но с различными параметрами элементарной ячейки.
5. Для оксида $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ при давлении кислорода 0.71 кПа и в интервале температуры 600–800 °С на зависимости скорости межфазного обмена кислорода в аррениусовских координатах наблюдается излом: при температуре ниже 700 °С инкорпорирование кислорода является

скоростью определяющей стадией процесса обмена, в то время как выше 700 °С скорость процесса обмена определяется скоростью диссоциативной адсорбции кислорода, что объясняется различием в энергиях активации этих процессов.

6. Для оксида $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$ меняется соотношение вкладов стадий обмена: в интервале температур 650–750 °С диссоциативная адсорбция является скоростью определяющей стадией процесса, при температурах 750–850 °С скорости стадий адсорбции и инкорпорирования кислорода становятся сопоставимыми.

7. Обнаружено, что для оксида $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$ при давлении кислорода 1.0 кПа в интервале температуры 650–850 °С существуют два релаксационных процесса, связанные с диффузией кислорода в объем. Значения этих коэффициентов диффузии кислорода различаются на два порядка величины.

Перспективы дальнейшей разработки темы исследований. В рамках продолжения настоящей работы будут проведены исследования поверхности оксидов методом спектроскопии рассеяния ионов малой энергии в интервале температур 400 – 600 °С и оценено влияние температуры на элементный состав внешнего слоя. Интерес представляет исследование влияния структуры поверхности на кинетику обмена с кислородом газовой фазы никелитов лантана и празеодима, допированных переходными металлами по В-подрешетке.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Amow, G. Recent developments in Ruddlesden–Popper nickelate systems for solid oxide fuel cell cathodes / G. Amow, S. J. Skinner // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2006. – V. 10. – P. 538–546.
2. Escudero, M. J. A kinetic study of oxygen reduction reaction on La_2NiO_4 cathodes by means of impedance spectroscopy / M. J. Escudero, A. Aguadero, J. A. Alonso, L. Daza // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2007. – V. 611. – P. 107–116.
3. Advances in layered cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells / A. Tarancon, M. Burriel, J. Santiso, S. J. Skinner, J. A. Kilner // *Journal of materials chemistry*. – 2010. – V. 20. – P. 3799–3813.
4. Montenegro Hernandez, A. $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ as cathode for SOFC: Reactivity study with YSZ and CGO electrolytes / A. Montenegro Hernandez, L. Moggi, A. Caneiro // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2010. – V. 35. – P. 6031–6036.
5. Laguna-Bercero, M. A. Recent Advances in high temperature electrolysis using solid oxide fuel cells: A review / M. A. Laguna-Bercero // *Journal of Power Sources*. – 2012. – V. 203. – P. 4–16.
6. Woolley, R. J. Novel $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ and $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$ composites for solid oxide fuel cell cathodes / R. J. Woolley, S. J. Skinner // *Journal of Power Sources*. – 2013. – V. 243. – P. 790–795.
7. Kilner, J. A. Materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells / J. A. Kilner, M. Burriel // *Annual Review of Materials Research*. – 2014. – V. 44. – P. 365–393.
8. Advanced symmetric solid oxide fuel cell with an infiltrated K_2NiF_4 -type La_2NiO_4 electrode / G. Yang, C. Su, R. Ran, M. O. Tade, Z. Shao // *Energy&Fuels*. – 2014. – V. 28. – P. 356–362.
9. Electrochemical evaluation of $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ as a cathode material for solid oxide fuel cells / K. Zhao, Y. Wang, M. Chen, Q. Xu, B. Kim, D. Huang // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2014. – V. 39. – P. 7120–7130.

10. Guan, B. Oxygen reduction reaction kinetics in Sr-doped $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ Ruddlesden-Popper phase as cathode for solid oxide fuel cells / B. Guan, W. Li, H. Zhang, X. Liu // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2015. – V. 162. – P. F707–F712.
11. Engineering complex, layered metal oxides: high performance nickelate oxide nanostructures for oxygen exchange and reduction / X. Ma, J. Carneiro, X. Gu, H. Qin, H. Xin, K. Sun, E. Nikolla // *ACS Catalysis*. – 2015. – V. 7. – P. 4013–4019.
12. $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ infiltrated into gadolinium doped ceria as novel solid oxide fuel cell cathodes: electrochemical performance and impedance modeling/ C. Nicollet, A. Flura, V. Vibhu, A. Rougier, J. M. Bassat, J. C. Grenier // *Journal of Power Sources*. – 2015. – V. 294. – P. 473–482.
13. Kinetics of oxygen surface exchange on epitaxial Ruddlesden-Popper phases and correlation to first-principles descriptors / Y. Lee, D. Lee, X. Wang, H. Lee, D. Morgan, Y. Shao-Horn // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2016. – V. 2. – P. 244–249.
14. A perspective on low-temperature solid oxide fuel cells / Z. Gao, L. V. Mogni, E. C. Miller, J. G. Railsback, S. A. Barnett // *Energy & Environmental Science*. – 2016. – V. 9. – P. 1602–1644.
15. Carneiro, J. S. A. Optimizing cathode materials for intermediate solid oxide fuel cells (SOFCs): Oxygen reduction on nanostructured lanthanum nickelate oxides / J. S. A. Carneiro, R. A. Brocca, M. Lucena, E. Nicolla // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2017. – V. 200. – P. 106–113.
16. The intercalation of molecular oxygen on LaO terminated surfaces of $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ / T. Akbay, A. Staykov, J. Druce, H. Tellez, T. Ishihara, J. A. Kilner // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2016. – V. 4. – P. 13113–13124.
17. Balz, D. Die Struktur des kaliumnickelfluorids, K_2NiF_4 / D. Balz, K. Plieth // *Z ELEKTROCHEM*. – 1955. – V. 6. – P. 545.
18. Ruddlesden, S. N. New compounds of the K_2NiF_4 type / S. N. Ruddlesden, P. Popper // *Acta Cryst*. – 1957. – V. 10. – P. 538–539.

19. Ruddlesden, S. N. The compound $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ and its structure / S. N. Ruddlesden, P. Popper // *Acta Cryst.* – 1958. – V. 11. – P. 54–55.
20. Tamura, H. Phase diagram of $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($0 \leq \delta \leq 0.18$) I. Phases at room temperature and phases above $\delta = 0.15$ / H. Tamura, A. Hayashi, Y. Ueda // *Physica C.* – 1993. – V. 216. – P. 83–88.
21. Rice, D. E. An X-ray diffraction study of the oxygen content phase diagram of $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ / D. E. Rice, D. J. Buttrey // *Journal of solid state chemistry.* – 1993. – V. 105. – P. 197–210.
22. Structure of the interstitial oxygen defect in $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ / J. D. Jorgensen, B. Dabrowski, P. Shiyou, D. R. Richards, D. J. Hinks // *Physical review B.* – 1989. – V. 40. – P. 2187–2199.
23. Rodriguez-Carvajal, J. Neutron diffraction study on structural and magnetic properties of $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ / J. Rodriguez-Carvajal, M. T. Fernandez-Diaz, J. L. Martinez // *Journal of physics: condensed matter.* – 1991. – V. 3. – P. 3215–3234.
24. Oxygen intercalation, stage ordering, and phase separation in $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ with $0.05 \leq \delta \leq 0.11$ / J.M. Tranquada, Y. Kong, J. E. Lorenzo, D. J. Buttrey, D. E. Rice, V. Sachan // *Physical review B.* – 1994. – V. 50. – P. 6340–6352.
25. Low-temperature structural phase transition in $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ / G. Burnes, F. H. Dacol, D. E. Rice, D. J. Buttrey, M.K. Crawford // *Physical review B.* – 1990. – V. 42. – P. 10777–10780.
26. Skinner, S. J. Characterization of $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ using in-situ high temperature neutron powder diffraction / S. J. Skinner // *Solid state sciences.* – 2003. – V. 5. – P. 419–426.
27. Oxygen excess in layered lanthanide nickelates / D. J. Buttrey, P. Ganguly, J. M. Honig, C. N. R. Rao, R. R. Schartman, G. N. Subbana // *Journal of Solid State Chemistry.* – 1988. – V. 74. – P. 233–238.
28. Choisnet, J. A re-investigation of the crystal structure of La_2NiO_4 : non-stoichiometry and "LaO" layers / J. Choisnet, J. M. Bassat, H. Pilliere, P. Odier // *Solid State Column.* – 1988. – V. 66. – P. 1245–1249.

29. Metha, A. Structure of $\text{La}_2\text{NiO}_{4.18}$ / A. Metha, P. J. Heaney // *Physical review B*. – 1994. – V. 49. – P. 563–571.
30. Lorenzo, J. E. Neutron-diffraction studies on the time dependence of the oxygen ordering in $\text{La}_2\text{NiO}_{4.105}$ / J. E. Lorenzo, J. M. Tranquada, D. J. Buttrey, V. Sachan // *Physical review B*. – 1995. – V. 51. – P. 3176–3180.
31. Electrochemical oxygen intercalation in $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ crystals / S. Bhavaraju, J. F. DiCarlo, D. P. Scarfe, A. J. Jakobson, D. J. Buttrey // *Solid State Ionics*. – 1996. – V. 86–88. – P. 825–831.
32. Tamura, H. Phase diagram of $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($0 \leq \delta \leq 0.18$) II. Thermodynamics of excess oxygen, phase transition ($0.06 \leq \delta \leq 0.11$) and phase segregation ($0.03 \leq \delta \leq 0.06$) / H. Tamura, A. Hayashi, Y. Ueda // *Physica C*. – 1996. – V. 258. – P. 61–71.
33. Sayagues, M. J. Modulated structure of $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ as a mechanism of oxygen excess accommodation / M. J. Sayagues, M. Vallet-Regi, J. L. Hutchison, J. M. Gonzalez-Co Sayagues Calbet // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1996. – V. 125. – P. 133–139.
34. Neutron diffraction studies of stoichiometric and oxygen intercalated La_2NiO_4 single crystals / W. Paulus, A. Cousson, G. Dhalenne, J. Berthon, A. Revcolevschi, S. Hosoya, W. Treutmann, G. Heger, R. Le. Toquin // *Solid State Sciences*. – 2002. – V. 4. – P. 565–573.
35. Crystal chemistry and physical properties of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($0 \leq x \leq 1.6$) / Y. Takeda, R. Kanno, M. Sakano, O. Yamamoto, M. Takana, Y. Bando, H. Akinaga, K. Takita, B. Goodenough // *Material research bulletin*. – 1990. – V. 25. – P. 293–306.
36. Ruck, K. Structural and electrical properties of $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.4$) with regard to the oxygen content δ / K. Ruck, G. Krabbes, I. Vogel // *Materials Research Bulletin*. – 1999. – V. 34. – P. 1689–1697.
37. Shen, Y. Preparation and electrical properties of Ca-doped $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ cathode materials for IT-SOFC / Y. Shen, H. Zhao, X. Liu, N. Xu // *Physical chemistry chemical physics*. – 2010. – V. 12. – P. 15124–15131.

38. Shan, Y. J. Article / Y. J. Shan, I. S. Kim, H. Kawaji, M. Itoh, T. Nakamura // Rep. Res. Lab. Eng. Mater., TokyoInst. Technol. – 1992. – V. 17. – P. 127.
39. Tolochko, S. P. Article / S. P. Tolochko, I. F. Kononyuk, S. F. Strelchik, E. A. Korzyuk // Vesti Akadem. Navuk BSSR. – 1984. – V. 4. – P. 67 .
40. Tang, J. P. Comparison of the crystal chemistry and electrical properties of $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{NiO}_4$ (A = Ca, Sr, and Ba) / J. P. Tang, R. I. Dass, A. Manthiram // Materials Research Bulletin . – 2000. – V. 35. – P. 411–424.
41. Meng, J. Article / J. Meng, Y. Ren, Y. Pan // Yingyong Huaxue. – 1993. – V. 10 (3). – P. 39.
42. Austin, A. B. Structural, magnetic, and electrical properties of $\text{Nd}_{2-x}\text{Ba}_x\text{NiO}_4$ / A. B. Austin, L. G. Carriero, J. V. Marzik // Materials Research Bulletin. – 1989. – V. 24. – P. 639–646.
43. Takeda, Y. Crystal chemistry and transport properties of $\text{Nd}_{2-x}\text{A}_x\text{NiO}_4$ (A = Ca, Sr, or Ba, $0 \leq x \leq 1.4$) / Y. Takeda, M. Nishijima, R. Kanno, O. Yamamoto // Journal of Solid State Chemistry. – 1992. – V. 96. – P. 72–83.
44. Gilev, A. R. Effect of calcium and copper/iron co-doping on defect-induced properties of La_2NiO_4 -based materials / A. R. Gilev, E. A. Kiselev, D. M. Zakharov, V. A. Cherepanov // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – V. 753. – P. 491–501.
45. Influence of oxygen on structural transitions in $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ / C. Allancon, A. Gonthier-Vassal, J. M. Bassat, J. P. Loup, P. Odier // Solid State Ionics. – 1994. – V. 74. – P. 239–248.
46. Structural and magnetic phase transitions in Pr_2NiO_4 / M. T. J. Rodriguez-Carvajal , J. L. Martinez, G. Fillion, F. Fernandez, R. Saes-Puche // Condensed Matter. – 1991. – V. 82. – P. 275–282.
47. Chen, S. C. Investigations on the structural, electrical and magnetic properties of Substituted Ln_2NiO_4 (Ln = Pr, Sm, Gd) / S. C. Chen, K. V. Ramanujachary, M. Greenblatt // Journal of solid state chemistry. – 1993. – V. 105. – P. 444–457.
48. Tuning the high-temperature properties of $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ by simultaneous Pr- and Ni- cations replacement / S. Ya Istomin,

- O. M. Karakulina, M. G. Rozova, S. M. Kazakov, A. A. Gippius, E. V. Antipov, I.A. Bobrikov, A. A. Tsirlin, A. Michau, J. J. Biendicho, G. Svensson // RSC Advances. – 2016. – V. 6. – P. 33951–33958.
49. Истомина, С. Я. Катодные материалы на основе перовскитоподобных оксидов переходных металлов для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов / С. Я. Истомина, Е. В. Антипов // Успехи Химии. – 2013. – V. 82. – P. 686–700.
50. Nakamura, T. Oxygen nonstoichiometry and defect equilibrium in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ / T. Nakamura, K. Yashiro, K. Sato, J. Mizusaki // Solid State Ionics. – 2009. – V. 180. – P. 368–376.
51. Kim H.-S. Effect of acceptor size and hole degeneracy on oxygen nonstoichiometry of $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ / H.-S. Kim, H.-I. Yoo // Solid State Ionics. – 2013. – V. 232. – P. 129–137.
52. Gauquelin, N. Impact of the structural anisotropy of $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ on high temperature surface modifications and diffusion of oxygen / PhD thesis. Aachen University, 2010.
53. Xie, W. Oxygen point defect chemistry in Ruddlesden-Popper oxides $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{MO}_{4+\delta}$ (M = Co, Ni, Cu) / W. Xie, Y. -L. Shao-Horn, D. Morgan // The journal of physical chemistry letters. – 2016. – V. 7. – P. 1939–1944.
54. Oxygen nonstoichiometry in $\text{La}_2\text{Ni}(\text{M})\text{O}_{4+\delta}$ (M = Cu, Co) under oxidizing conditions / E. N. Naumovich, M. V. Patrakeevev, V. V. Kharton, A. A. Yaremchenko, D. I. Logvinovich, F. M. B. Marques // Solid State Sciences. – 2005. – V. 7. – P. 1353–1362.
55. Ananyev, M. V. Influence of strontium content on the oxygen surface exchange kinetics and oxygen diffusion in oxides / M. V. Ananyev, N. M. Porotnikova, E. Kh. Kurumchin // Solid State Ionics. – 2019. – V. 341. – P. 115052.
56. Oxygen isotope exchange and diffusion in $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (Ln = Pr, Sm, Gd) with double perovskite structure / M. V. Ananyev, V. A. Eremin, D. S. Tsvetkov, N. M. Porotnikova, A. S. Farlenkov, A. Yu. Zuev, A. V. Fetisov, E. Kh. Kurumchin // Solid State Ionics. – 2017. – V. 304. – P. 96–106.

57. Влияние акцепторного замещения в оксидах $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) на кинетику взаимодействия с кислородом газовой фазы / Н. М. Поротникова, М. В. Ананьев, В. А. Еремин, Н. Г. Молчанова, Э. Х. Курумчин // *Электрохимия*. – 2016. – Т. 52. – № 8. – С. 803–809.
58. Cation size mismatch and charge interactions drive dopant segregations at the surfaces of manganite perovskites / W. Lee, J. W. Han, Y. Chen, Z. Cai, B. Yildiz // *Journal of the American Chemical Society*. – 2013. – V. 21. – P. 7909–7925.
59. Oxygen isotope exchange in doped lanthanum zirconates / A. S. Farlenkov, A. V. Khodimchuk, V. A. Eremin, E. S. Tropin, A. V. Fetisov, N. A. Shevyrev, I. I. Leonidov, M. V. Ananyev // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2018. – V. 268. – P. 45–54.
60. Oxygen isotope exchange in doped calcium and barium zirconates / A. S. Farlenkov, M. V. Ananyev, V. A. Eremin, N. M. Porotnikova, E. Kh. Kurumchin, B.-T. Melekh // *Solid State Ionics*. – 2016. – V. 290. – P. 108–115.
61. Skinner, S. J. Oxygen diffusion and surface exchange in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ / S. J. Skinner, J. A. Kilner // *Solid State Ionics*. – 2000. – V. 135. – P. 709–712.
62. Strontium influence on the oxygen electrocatalysis of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4\pm\delta}$ ($0.0 \leq x_{\text{Sr}} \leq 1.0$) thin films / D. Lee, Y-L. Lee, A. Grimaud, W. T. Hong, M. D. Biegalsky, D. Morgan, Y. Shao-Horn // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2014. – V. 2. – P. 6480–6487.
63. Skinner, S. J. A comparison of the transport properties of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$ where ($0 < x < 0.2$) and ($0 < y < 0.2$) / S. J. Skinner, J. A. Kilner // *Ionics*. – 1999. – V. 5. – P. 171–174.
64. Kilner, J. A. Mass transport in $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$ oxides with the K_2NiF_4 structure / J. A. Kilner, C. K. M. Shaw // *Solid State Ionics*. – 2002. – V. 154–155. – P. 523–527.

65. Oxygen transport in the $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$ system / C. N. Munnings, S. J. Skinner, G. Amow, P. S. Whitfield, I. J. Davidson // *Solid State Ionics*. – 2005. – V. 176. – P. 1895–1901.
66. Oxygen transport properties of $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ mixed conducting oxides / E. Boehm, J. -M. Bassat, M. C. Steil, P. Dordor, F. Mauvy, J. -C. Grenier // *Solid State Ionics*. – 2003. – V. 5. – P. 973–981.
67. Anisotropic ionic transport properties in $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ single crystals / J. M. Bassat, P. Odier, A. Villesuzanne, C. Marin, M. Pouchard // *Solid State Ionics*. – 2004. – V. 167. – P. 341–347.
68. Anisotropic oxygen diffusion properties in epitaxial thin films of $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ / M. Burriel, G. Garcia, J. Santiso, J. A. Kilner, R. J. Chater, S. J. Skinner // *Journal of materials chemistry*. – 2008. – V. 18. – P. 416–422.
69. Read, M. S. D. Defect chemistry of $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{4+\delta}$ (M = Mn, Fe, Co, Cu): relevance to catalytic behavior / M. S. D. Read, M. Islam, F. King, F. E. Hancock // *Journal of Physical Chemistry B*. – 1999. – V. 103. – P. 1558–1562.
70. Oxygen diffusion and transport properties in non-stoichiometric $\text{Ln}_{2-x}\text{NiO}_{4+\delta}$ / E. Boehm, J. M. Bassat, P. Dordor, F. Mauvy, J. C. Grenier, Ph. Stevens // *Solid State Ionics*. – 2005. – V. 176. – P. 2717–2725.
71. Anisotropic oxygen diffusion properties in $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ and $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ / J. M. Bassat, M. Burriel, O. Vahyudi, R. Castaing, M. Ceretti, P. Veber, I. Weill, A. Villesuzanne, J. C. Grenier, W. Paulus, J. A. Kilner // *Journal of physical chemistry C*. – 2013. – V. 117. – P. 26466–26472.
72. Mixed conductivity and oxygen permeability of doped $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ -based oxides / T. Ishihara, S. Miyoshi, T. Furuno, O. Sanguanruang, H. Matsumoto // *Solid State Ionics*. – 2006. – V. 177. – P. 3087–3091.
73. Electrical conductivity and oxygen diffusivity in Cu- and Gd- doped Pr_2NiO_4 / J. Hyodo, K. Tominaga, Y-W. Yu, S. Ida, T. Ishihara // *Solid State Ionics*. – 2014. – V. 256. – P. 5–10.

74. Gu, X-K. Design of Ruddlesden-Popper oxides with optimal surface oxygen exchange properties for oxygen reduction and evolution / X-K. Gu, E. Nokolla // *ACS Catalysis*. – 2017. – V. 7. – P. 5912–5920.
75. Surface termination and subsurface restructuring of perovskite-based solid oxide electrode materials / J. Druce, H. Tellez, M. Burriel, M. D. Sharp, L. J. Fawcett, C. N. Cook, D. S. McPhail, T. Ishihara, H. H. Brongersma, J. A. Kilner // *Energy & Environmental Science*. – 2014. – V. 7. – P. 3593–3599.
76. Dully, H. Surface segregation and restructuring of colossal-magneto-resistant manganese perovskites $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$ / H. Dully, P. A. Dowben, S. H. Liou, E. W. Plummer // *Physical Review B*. – 2000. – V. 62. – P. 629–632.
77. Druce, J. Surface composition of perovskite-type materials studied by Low Energy Ion Scattering / J. Druce, T. Ishihara, J. A. Kilner // *Solid State Ionics*. – 2014. – V. 262. – P. 893–896.
78. Study of oxygen ion transport in acceptor doped samarium cobalt oxide / I. C. Fullarton, J. P. Jacobs, H. E. van Bentem, J. A. Kilner, H. H. Brongersma, P. J. Scanlon, B. C. H. Steele // *Ionics*. – 1995. – V. 1. – P. 51–58.
79. Viitanen, M. M. Silica poisoning of oxygen membranes / M. M. Viitanen, R. G. v. Welzenis, H. H. Brongersma, F. P. F. van Berkel // *Solid State Ionics*. – 2002. – V. 150. – P. 223–228.
80. Relation between cation segregation and electrochemical oxygen reduction kinetics of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ thin film electrodes / M. Kubicek, A. Limbeck, T. Fromling, H. Hutter, J. Fleig // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2011. – V. 158. – P. B727–B734.
81. In situ characterization of strontium surface segregation in epitaxial $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ thin films as a function of oxygen partial pressure / T. T. Fister, D. D. Fong, J. A. Eastman, P. M. Baldo, M. J. Highland, P. H. Fuoss, K. R. Balasubramaniam, J. C. Meador, P. A. Salvador // *Applied Physics Letters*. – 2008. – V. 93. – P. 15904-1–15904-3.

82. Surface electronic structure transitions at high temperature on perovskite oxides: the case of strained $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ thin films / Z. Cai, Y. Kuru, J. W. Han, Y. Chen, B. Yildiz // *Journal of the American Chemical Society*. – 2011. – V. 133. – P. 17696–17704.
83. Absence of Ni on the outer surface of Sr doped $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ single crystals / M. Burriel, S. Wilkins, J. P. Hill, M. A. Munoz-Marquez, H. H. Brongersma, J. A. Kilner, M. P. Ryan, S. J. Skinner // *Energy&Environmental Science*. – 2014. – V. 7. – P. 311–316.
84. Gilev, A. R. Synthesis, oxygen nonstoichiometry and total conductivity of $(\text{La}, \text{Sr})_2(\text{Mn}, \text{Ni})\text{O}_{4\pm\delta}$ / A. R. Gilev, E. A. Kiselev, V. A. Cherepanov // *Solid State Ionics*. – 2015. – V. 279. – P. 53–59.
85. Biersack, J. P. Sputtering studies with the Monte Carlo program TRIM.SP / J. P. Biersack, W. Eckstein // *Applied Physics A*. – 1984. – V. 34. – P. 73–94.
86. Barnard, J. A. Exchange reactions of oxides / J. A. Barnard, E. R. S. Winter, H. V. A. Briscoe // *Journal of Chemical Society*. – 1954. – P. 1517–1521.
87. Boreskov, G. K. The catalysis of isotopic exchange in molecular oxygen / G. K. Boreskov // *Advances of Catalysis*. – 1964. – V. 15. – P. 285.
88. Boreskov, G. K. Catalysis of isotope exchange in molecular oxygen and its application to the study of catalysis / G. K. Boreskov, L. A. Kasatkina // *Russian Chemical Reviews*. – 1968. – V. 37. – P. 613–628.
89. Музыкантов, В. С. Кинетика изотопного обмена в системе молекулярный кислород твердый окисел / В. С. Музыкантов, В. В. Поповский, Г. К. Боресков // *Кинетика и катализ*. – 1964. – V. 4. – P. 624–629.
90. Klier, K. Exchange reactions of oxygen between oxygen between oxygen molecules and solid oxides / K. Klier, J. Novakova, P. Jiru // *Journal of Catalysis*. – 1963. – V. 2. – P. 479–484.
91. Oxygen isotope exchange in $\text{La}_2\text{NiO}_{4\pm\delta}$ / M. V. Ananyev, E. S. Tropin, V. A. Eremin, A. S. Farlenkov, A. S. Smirnov, A. A. Kolchugin, N. M. Porotnoova, A. V. Khodimchuk, A. V. Berenov, E. Kh. Kurumchin // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2016. – V. 18. – P. 9102–9111.

92. A novel pulse isotopic exchange technique for rapid determination of the oxygen surface exchange rate of oxide ion conductors / H. J. M. Bouwmeester, C. Song, J. Zhu, J. Yi, M. van Sint Annaland, B. A. Boukamp // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2009. – V. 11. – P. 9640–9643.
93. Музыкантов, В. С. Определение типов гомомолекулярного обмена кислорода на окислах / В. С. Музыкантов, Г. И. Панов, Г. К. Боресков // *Кинетика и Катализ*. – 1973. – Т. 14. – С. 948–955.
94. Музыкантов, В. С. Кинетика изотопного обмена в системе молекулярный кислород твердый окисел / В. С. Музыкантов, В. В. Поповский, Г. К. Боресков // *Кинетика и Катализ*. – 1964. – Т. 5. – С. 624–629.
95. Den Otter, M. W. Theory of oxygen isotope exchange / M. W. den Otter, H. J. M. Bouwmeester, B. A. Boukamp // *Solid State Ionics*. – 2001. – V. 139. – P. 89–94.
96. Yoo, C.-Y. Oxygen surface exchange kinetics of $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ mixed conducting oxides / C.-Y. Yoo, H. J. M. Bouwmeester // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2012. – V. 14. – P. 11759–11765.
97. Ананьев, М. В. Изотопный обмен газообразных кислорода и водорода с оксидными электрохимическими материалами : дис. ... докт. хим. наук / Максим Васильевич Ананьев. – Екатеринбург, 2016. – 391 с.
98. The types of surface exchange and diffusion of oxygen in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_{3-\delta}$ / A. N. Ezin, E. Kh. Kurumchin, I. V. Murygin, V. I. Tsidilkovski, G. K. Vdovin // *Solid State Ionics*. – 1998. – V. 112. – P. 117–122.
99. Klier, K. Theory of exchange reactions between fluids and solids with tracer diffusion in the solid / K. Klier, E. Kucera // *Journal of physical chemistry of solids*. – 1966. – V. 27. – P. 1087–1095.
100. Surface defect chemistry and oxygen exchange kinetics in $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ / E. S. Tropin, M. V. Ananyev, A. S. Farlenkov, A. V. Khodimchuk, A. V. Berenov, A. V. Fetisov, V. A. Eremin,

- A. A. Kolchugin // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2018. – V. 262. – P. 199–213.
101. Structural, electrical and electrochemical properties of calcium-doped lanthanum nickelate / A. A. Kolchugin, E. Yu. Pikalova, N. M. Bogdanovich, D. I. Bronin, S. M. Pikalov, S. V. Plaksin, M. V. Ananyev, V. A. Eremin // *Solid State Ionics*. – 2016. – V. 288. – P. 48–53.
102. Electrochemical characterization and quantified surface termination obtained by low-energy ion scattering and X-ray photoelectron spectroscopy of orthorhombic and rhombohedral LaMnO_3 powders / E. Symianakis, D. Malko, E. Ahmad, A. S. Mamede, J. F. Paul, N. Harrison, A. Kucernak // *Journal of physical chemistry C*. – 2015. – V. 199. – P. 12209–12217.
103. Surface chemistry of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ thin films and its impact on the oxygen surface exchange resistance / M. G. Rupp, H. Tellez, J. Druce, A. Limbeck, T. Ishihara, J. A. Kilner, J. Fleig // *Journal of materials chemistry A*. – 2015. – V. 3. – P. 22759–22769.
104. Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R. D. Shannon // *Acta Crystallographica*. – 1976. – V. A 32. – P. 751–767.
105. Brongersma, H. H. Surface composition analysis by low-energy ion scattering / H. H. Brongersma, M. Draxler, M. de Ridder, P. Bauer // *Surface Science Reports*. – 2007. – V. 62. – P. 63–109.
106. Oxygen tracer diffusion and surface exchange kinetics in $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ / A. V. Berenov, A. Atkinson, J. A. Kilner, E. Bucher, W. Sitte // *Solid State Ionics*. – 2010. – V. 181. – P. 819–826.
107. Effect of oxygen nonstoichiometry on kinetics of oxygen exchange and diffusion in lanthanum-strontium manganites / N. M. Bershitskaya, M. V. Ananyev, E. Kh. Kurumchin, A. L. Gavrilyuk, A. A. Pankratov // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2013. – V. 49 (10). – P. 1076–1088.

108. Influence of crystal orientation and annealing on the oxygen diffusion and surface exchange of $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ / M. Burriel, H. Tellez, R. J. Chater, R. Castaing, P. Veber, M. Zaghrioui, T. Ishihara, J. A. Kilner, J. M. Bassat // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2016. – V. 32. – P. 17927–17938.
109. Oxygen isotope exchange in praseodymium nickelate / N. M. Porotnikova, A. V. Khodimchuk, M. V. Ananyev, V. A. Eremin, E. S. Tropin, A. S. Farlenkov, E. Yu. Pikalova, A. V. Fetisov // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2018. – V. 22. – P. 2115–2126.
110. Oxygen surface exchange and diffusion in $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$ / E. S. Tropin, M. V. Ananyev, N. M. Porotnikova, A. V. Khodimchuk, S. Saher, A. S. Farlenkov, E. Kh. Kurumchin, D. Shepel, E. V. Antipov, S. Ya. Istomin, H. J. M. Bouwmeester // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2019. – V. 21. – P. 4779–4790.
111. Praseodymium 3*d* and 4*d*-corephotoemission spectra of Pr_2O_3 / H. Ogasawara, A. Kotani, R. Potze, G. A. Savatzky, B. T. Thole // *Physical Review B*. – 1991. – V. 44. – P. 5465–5469.
112. J. F. Moulder, W. F. Strickle, P. E. Sobol, F. D. Bomben. *Hanhbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. ULVAC-PHI, Inc., Chigasaki, 1995, p. 261.
113. Doveren, H. van. XPS spectra of Ca, Sr, Ba and their oxides / H. van Doveren, J. A. T. Verhoeven // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. – 1980. – V. 21. – P. 265–273.
114. Odier, P. Oxygen exchange in $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ at high temperature and direct formation of $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-x}$ / P. Odier, Ch. Allancon, J. M. Bassat // *Journal of solid state chemistry*. – 2000. – V. 153. – P. 381–385.
115. Structure and reactivity with oxygen of $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$: an in situ synchrotron X-ray powder diffraction study / T. Broux, C. Prestipino, M. Bahout, S. Paofai, E. Elkaim, V. Vibhu, J.C. Grenier, A. Rougier, J.M. Bassat, O. Hernandez // *Dalton Transactions*. – .2016 – V. 45. – P. 3024–3033.

116. Ананьев, М. В. Свидетельство авторской регистрации программного средства «IEPro» № 2011614003. 2011. ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург.
117. Structure, transport properties and electrochemical behavior of the layered lanthanide nickelates doped with calcium / E. Yu. Pikalova, A.A. Kolchugin, V.A. Sadykov, E. M. Sadovskaya, E. A. Filonova, N.F. Ereemey, N.M. Bogdanovich // International Journal of Hydrogen Energy. – 2018. – V. 43. – P. 17373–17386.