

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕЩЕНИЯ САМАРИЕМ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА $Nd_2NiO_{4+\delta}$ Паюсова Е.А.⁽¹⁾, Цвинкинберг В.А.⁽²⁾, Филонова Е.А.⁽¹⁾, Пикалова Е.Ю.^(1,2)⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Сложные оксиды на основе $Ln_2NiO_{4+\delta}$ ($Ln = La, Nd, Pr$) рассматриваются как перспективные материалы для создания воздушных электродов среднетемпературных твердооксидных топливных элементов и твердооксидных электролитических ячеек. За счет высокой термической стабильности и эффективного кислородного обмена материалы на основе замещенного $Nd_2NiO_{4+\delta}$ (NNO) обеспечивают по сравнению с аналогами высокую электрохимическую активность. В настоящем исследовании синтез порошковых образцов NNO, $Nd_{1.9}Sm_{0.1}NiO_{4+\delta}$ (NSNO01), $Nd_{1.8}Sm_{0.2}NiO_{4+\delta}$ (NSNO02), $Nd_{1.7}Sm_{0.3}NiO_{4+\delta}$ (NSNO03) проводили по цитрат-нитратной технологии. Отжиги шихты проводили в три 6-часовых стадии при 600, 1000, 1100 °С с промежуточными перетирами в среде этилового спирта. Образцы для исследования электропроводности и термического расширения получали прессованием порошков в виде штапиков с дальнейшим спеканием при 1400 °С. Фазовый состав полученных образцов контролировали рентгенографически. Уточнение структурных параметров однофазных образцов проводили методом Ритвелда в рамках орторомбической пр. гр. *Fmmm*. Среднюю степень окисления никеля (и абсолютное содержание кислорода) при комнатной температуре определяли методом йодометрического титрования. Температурные зависимости общей электропроводности керамических образцов в диапазоне 200–900 °С получали четырехконтактным методом, линейного удлинения - дилатометрическим. Установлено, что ряд твердых растворов $Nd_{2-x}Sm_xNiO_{4+\delta}$ при температуре отжига 1100 °С ограничен составом $x=0.2$. Получение составов с большим содержанием самария (NSNO03) требует повышения температур отжига. Показано, что с увеличением замещения неодима на самарий параметры и объемы элементарной ячейки твердых растворов $Nd_{2-x}Sm_xNiO_{4+\delta}$ уменьшаются в соответствии с размерным фактором ($r(Nd^{+3}_{IX}) > r(Sm^{+3}_{IX})$). По данным йодометрии значение средней степени окисления никеля в NNO–NSNO03 составило 2.56–2.58, что подтвердило наличие сверхстехиометрического содержания кислорода во всех образцах. Максимальное значение электропроводности, равное 130 См/см, достигнуто для NSNO01 при 450 °С. Показано, что при дальнейшем увеличении допанта наблюдается понижение электропроводности. Полученные средние значения ТКЛР для составов NSNO01 и NSNO02 ($12.9 \times 10^{-6} K^{-1}$ в режиме нагревания и $11.7 \times 10^{-6} K^{-1}$ в режиме охлаждения) близки к ТКЛР для электролитов на основе диоксида церия. Sm-замещенный NNO показывает как более высокую проводимость, так и лучшую совместимость по термомеханическим свойствам с электролитами по сравнению с базовым составом NNO.