

**К 100-ЛЕТИЮ УРАЛЬСКОГО  
ФЕДЕРАЛЬНОГО УНИВЕРСИТЕТА**

УДК 544.228

**ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КОБАЛЬТА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ  
СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ  $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$**

© 2020 г. А. Р. Гилев<sup>а</sup>, Е. А. Киселев<sup>а,\*</sup>, В. А. Черепанов<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620002 Екатеринбург, Россия

\*e-mail: eugene.kiselyov@urfu.ru

Поступила в редакцию 03.03.2020 г.

После доработки 25.03.2020 г.

Принята к публикации 14.04.2020 г.

Сложные оксиды  $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $y = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ) синтезированы по цитрат-нитратной технологии. Однофазность полученных образцов подтверждена методом рентгенофазового анализа (РФА). Все образцы имели структуру типа  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  с пространственной группой  $I4/mmm$ . Установлено, что введение кобальта в  $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$  приводит к расширению кислородных октаэдров в плоскости  $ab$  и их сжатию в направлении оси  $c$ , что способствует уменьшению микронапряжений в структуре. Увеличение концентрации кобальта приводит к постепенному повышению кислородной сверхстехиометрии, при этом содержание кислорода в  $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$  слабо зависит от температуры. Сделан вывод, что большая часть катионов кобальта в данных оксидах находится в степени окисления +3 во всем исследованном интервале температур. Результаты моделирования температурных зависимостей коэффициента Зеебека показали, что основная часть катионов  $\text{Ni}^{3+}$  в  $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$  находится в низкоспиновом состоянии в интервале 25–1000°C, при этом увеличение содержания кобальта приводит к немонотонному росту доли высокоспиновых  $\text{Ni}^{3+}$  (при  $T > 600^\circ\text{C}$ ). Допирование кобальтом  $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$  уменьшает общую электропроводность вследствие увеличения локализации электронных дырок на катионах 3d-металлов.

**Ключевые слова:** никелат лантана, кристаллическая структура, кислородная нестехиометрия, электропроводность

**DOI:** 10.31857/S0044453720120110

Смешанные электронно-ионные проводники на основе  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , со структурой типа  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ , могут найти применение в качестве катодных материалов среднетемпературных (600–800°C) твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) [1], перспективных катализаторов расщепления воды и кислородпроводящих мембран для процессов переработки углеводородов [2, 3]. Они характеризуются умеренными коэффициентами термического расширения (КТР) и достаточно высокой термодинамической стабильностью [4]. Смешанная проводимость в этих оксидах осуществляется за счет междоузельного кислорода в слоях  $\text{LaO}$  и электронных дырок в слоях  $\text{LaNiO}_3$ .

Частичное замещение никеля кобальтом в  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$  уже при небольших концентрациях допанта ( $y = 0.1$ ) существенно повышает скорость кислородного обмена и практически не влияет на кислородно-ионную проводимость, КТР и термодинамическую стабильность [4, 5]. Это важно, так как электрохимическая активность  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , напрямую связанная со скоростью поверхностного кислородного обмена, за-

метно уступает таковой для кобальт- и железосодержащих перовскитов при умеренных температурах (600–800°C) [1]. Однако растворимость кобальта в  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$  ограничена и не превышает  $y \approx 0.15$  при 1100°C на воздухе [6]. На данный момент наиболее изученным составом является  $\text{La}_2\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{4+\delta}$ , при этом систематические исследования влияния кобальта на физико-химические свойства  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  в литературе отсутствуют. Исследование фазовых равновесий в системе  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$  [6], указывает на то, что частичное замещение лантана стронцием позволяет значительно увеличить концентрацию кобальта в этих оксидах.

Поэтому целями данной работы являлись синтез образцов  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $x = 0.5, y = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ) и комплексный анализ влияния кобальта на кристаллическую структуру, кислородную нестехиометрию и транспортные свойства исследуемых оксидов.

**Таблица 1.** Уточненные методом Ритвелда параметры элементарной ячейки, длины связей Me–O и факторы сходимости для оксидов  $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$ 

Параметры	$y = 0$	$y = 0.1$	$y = 0.2$	$y = 0.3$	$y = 0.4$
$a = b, \text{Å}$	3.8121(1)	3.8155(1)	3.8207(1)	3.8255(1)	3.8278(1)
$c, \text{Å}$	12.7271(4)	12.6843(3)	12.6389(4)	12.5969(4)	12.5576(4)
$V, \text{Å}^3$	184.95(1)	184.66(1)	184.50(1)	184.35(1)	183.99(1)
$R_f, \%$	3.65	3.93	4.05	4.72	4.78
$R_{Br}, \%$	4.58	6.29	6.62	7.19	7.05
La/Sr–O1	2.598(1)	2.596(2)	2.591(2)	2.587(2)	2.584(2)
La/Sr–O2	2.732(2)	2.737(4)	2.733(3)	2.736(2)	2.735(2)
Ni/Co–O1	1.9060(1)	1.9077(0)	1.9104(1)	1.9127(1)	1.9139(0)
Ni/Co–O2	2.21(1)	2.23(2)	2.16(2)	2.16(2)	2.13(2)
$t$	0.77	0.75	0.79	0.79	0.80

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез сложных оксидов  $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $y = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ) был осуществлен по цитрат-нитратной технологии. В качестве исходных веществ использовали реактивы:  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Acros Organics, 99%),  $\text{SrCO}_3$  (Aldrich,  $\geq 99.9\%$ ),  $\text{La}_2\text{O}_3$  (Уралредмет, 99.996%),  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (Вектон, “ч.д.а.”) и  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Вектон, “ч.д.а.”). Образующиеся в результате термического разложения цитратно-нитратных прекурсоров порошки отжигали не менее трех раз при  $1100^\circ\text{C}$  на воздухе в течение 8–10 ч, с промежуточным перетирированием в среде этилового спирта. Затем их прессовали в бруски под давлением 20 бар и спекали при  $1350^\circ\text{C}$  в течение 20 ч на воздухе. Относительная плотность керамических образцов составила  $\geq 95\%$ . Более подробно методика синтеза описана в работах [7, 8]. Фазовый состав и кристаллическая структура полученных сложных оксидов были исследованы методами рентгенофазового (РФА) и рентгеноструктурного (РСА) анализа. Съемку образцов проводили на порошковом рентгеновском дифрактометре Maxima XRD-7000 в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении при комнатной температуре. Обработка дифрактограмм была выполнена методом Ритвелда в программе Fullprof.

Кислородную нестехиометрию ( $\delta$ ) твердых растворов  $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$  исследовали как функцию температуры методом термогравиметрического анализа (ТГА) на термоанализаторе Netzsch STA 409 PC в диапазоне  $30\text{--}1100^\circ\text{C}$  на воздухе. Для достижения равновесия с газовой фазой образец выдерживали при фиксированной температуре в течение 12 ч, затем температуру понижали на  $100^\circ\text{C}$ , и далее процедуру повторяли. Абсолютное значение кислородной нестехиометрии было получено при помощи обратного дихроматометрического титрования с использованием избытка соли Мора в качестве восстановителя.

Общая электропроводность исследуемых оксидов была измерена четырехконтактным методом на постоянном токе в интервале температур  $30\text{--}1000^\circ\text{C}$  на воздухе. Равновесные точки были получены в режиме охлаждения с шагом  $50^\circ\text{C}$  и выдержкой при каждой температуре около 5 часов, необходимой для релаксации электропроводности. Одновременно с общей электропроводностью был измерен коэффициент Зеебека исследуемых оксидов при температурном градиенте вдоль образца  $10\text{--}15^\circ\text{C}$  (собственный градиент печи).

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

#### Кристаллическая структура

#### $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$

Результаты РФА показали, что все синтезированные образцы были однофазными и имели структуру типа  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  с пространственной группой  $I4/mmm$ . В качестве примера на рис. 1 представлена обработанная методом Ритвелда дифрактограмма для сложного оксида  $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{4+\delta}$ . Параметры элементарной ячейки, длины связей Me–O и факторы сходимости для исследуемых оксидов приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1 увеличение содержания кобальта в  $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$  приводит к увеличению параметра  $a$  и уменьшению параметра  $c$ . При этом происходит постепенное увеличение длины связи Ni/Co–O1 и уменьшение длин связей La/Sr–O1 и Ni/Co–O2, тогда как La/Sr–O2 остается практически неизменной. Анализ длин связей показывает, что основные изменения при допировании кобальтом происходят в перовскитном слое: кислородные полиэдры расширяются в плоскости  $ab$  и сжимаются в направлении оси  $c$ , что приводит к уменьшению объема октаэдров и толщины перовскитного слоя. В результате объем элементарной ячейки уменьшается с увеличением

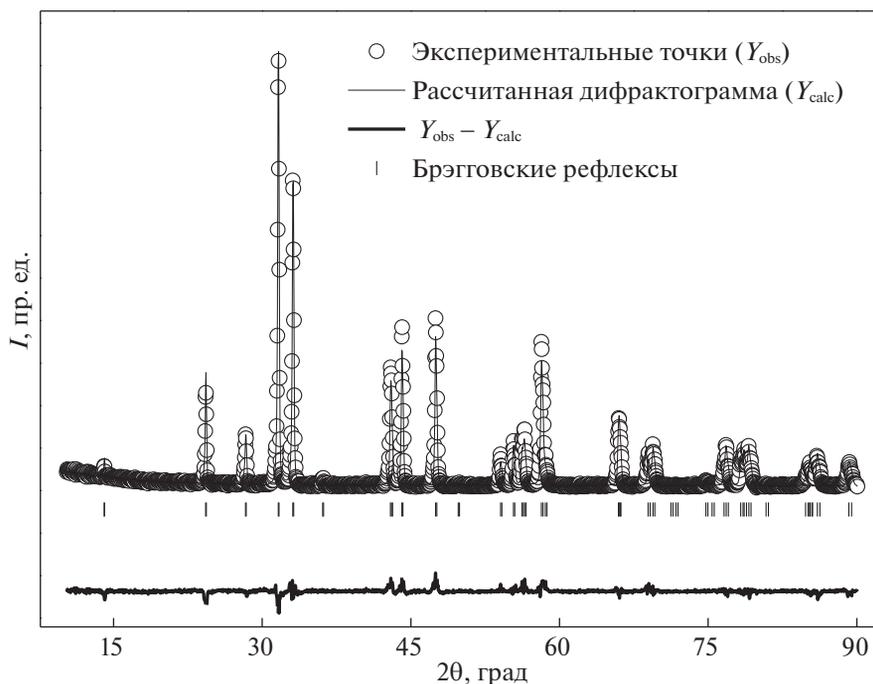


Рис. 1. Обработанная методом Ритвелда дифрактограмма сложного оксида  $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{4+\delta}$ .

ем содержания кобальта. Сравнение эффективных ионных радиусов  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$  и  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  позволяет предположить, что уменьшение объема элементарной ячейки обусловлено меньшим размером катионов кобальта ( $r(\text{Co}^{2+})_{\text{LS}}^{\text{VI}} = 0.65 \text{ \AA}$ ;  $r(\text{Co}^{3+})_{\text{LS}}^{\text{VI}} = 0.545 \text{ \AA}$ ) в сравнении с таковым для катионов никеля ( $r(\text{Ni}^{2+})_{\text{HS}}^{\text{VI}} = 0.69 \text{ \AA}$ ;  $r(\text{Ni}^{3+})_{\text{LS}}^{\text{VI}} = 0.56 \text{ \AA}$ ) [9]. Следует отметить, что уменьшение толщины перовскитного слоя при увеличении содержания кобальта в  $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$  приводит к повышению фактора толерантности Гольдшмидта ( $t$ ) от 0.77 ( $y=0$ ) до 0.8 ( $y=0.4$ ) и позволяет понизить микронапряжения в структуре.

#### Кислородная нестехиометрия $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$

На рис. 2 показаны температурные зависимости кислородной нестехиометрии ( $\delta$ ) и средней степени окисления  $3d$ -металлов ( $Z^+$ ) в исследуемых оксидах. Содержание кислорода в  $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{NiO}_4$  близко к 4 и не зависит от температуры в интервале 25–1100°C. Частичное замещение никеля кобальтом в  $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$  приводит к увеличению значений  $\delta$  и  $Z^+$  [4, 10, 11]. Основываясь на ранее опубликованных данных [12], и учитывая полученные значения  $Z^+$ , а также то, что кобальт обладает меньшей электроотрицательностью, чем никель можно предположить, что равновесие в реакции  $\text{Co}^{2+} + \text{Ni}^{3+} = \text{Co}^{3+} + \text{Ni}^{2+}$

смещено в правую сторону и при комнатной температуре подавляющее большинство катионов кобальта имеет степень окисления +3. Поэтому химические формулы исследуемых оксидов (при комнатной температуре) могут быть представлены в следующем виде:  $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}^{3+}\text{Ni}_{0.46}^{2+}\text{Ni}_{0.44}^{3+}\text{Co}_{0.1}^{3+}\text{O}_{4.02}^{2-}$ ,  $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}^{3+}\text{Ni}_{0.4}^{2+}\text{Ni}_{0.4}^{3+}\text{Co}_{0.2}^{3+}\text{O}_{4.05}^{2-}$ ,  $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}^{3+}\text{Ni}_{0.36}^{2+}\text{Ni}_{0.34}^{3+}\text{Co}_{0.3}^{3+}\text{O}_{4.07}^{2-}$ ,  $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}^{3+}\text{Ni}_{0.32}^{2+}\text{Ni}_{0.28}^{3+}\text{Co}_{0.4}^{3+}\text{O}_{4.09}^{2-}$ . Примечательно, что соотношение  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$  при комнатной температуре близко к 1 во всех исследованных оксидах. Суммарное содержание  $\text{Co}^{3+}$  и  $\text{Ni}^{3+}$  превышает содержание акцепторного допанта в А позиции  $\text{Sr}^{2+}$  ( $\text{Sr}'_{\text{La}}$ ) и избыточный положительный заряд  $\text{Co}^{3+}$  ( $\text{Co}'_{\text{Ni}}$ ) компенсируется, главным образом, отрицательно заряженным междуузельным кислородом ( $\text{O}''$ ), а не восстановлением  $\text{Ni}^{3+}$  в  $\text{Ni}^{2+}$ .

Кислородная нестехиометрия в  $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$  слабо зависит от температуры. Это приводит к тому, что исследуемые оксиды обладают заметной сверхстехиометрией по кислороду даже при высоких температурах. Следовательно, можно предположить, что большая часть катионов кобальта в исследуемых оксидах остается в степени окисления +3 и при высоких температурах.

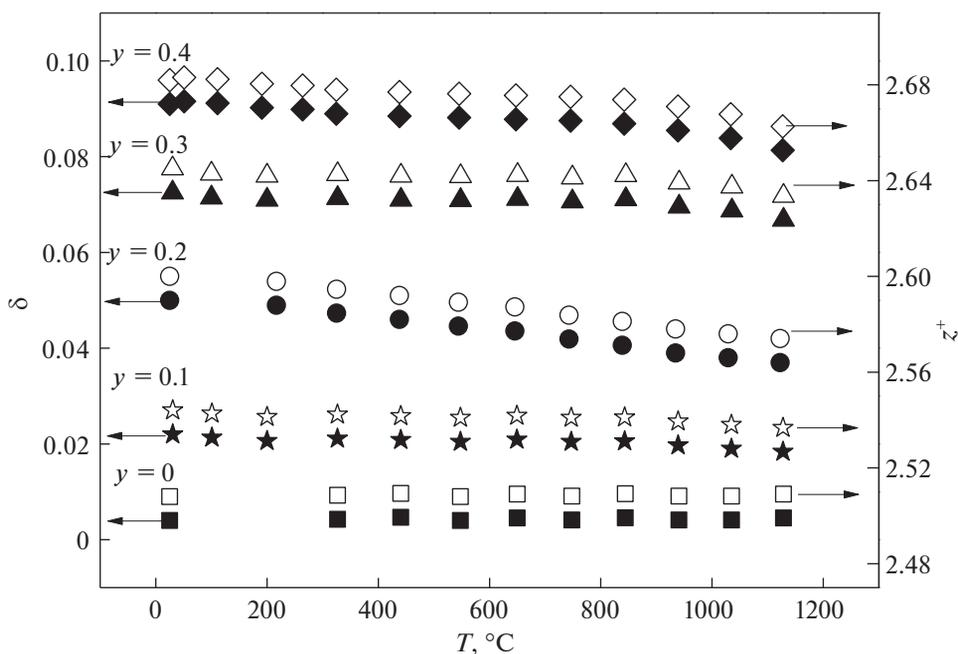


Рис. 2. Температурные зависимости кислородной нестехиометрии и средней степени окисления 3d-металлов для  $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$  на воздухе.

*Общая электропроводность и коэффициент Зеебека  $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$*

На рис. 3 показаны температурные зависимости общей электропроводности ( $\sigma$ ) и коэффициента Зеебека ( $S$ ) для исследуемых оксидов на воздухе. Электропроводность  $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{NiO}_4$  возрастает в интервале температур 25–400°C, после чего остается практически неизменной вплоть до 1000°C. Допирование кобальтом приводит к понижению электропроводности, при этом полупроводниковый тип проводимости наблюдается во всем исследованном интервале температур. Коэффициент Зеебека в  $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$  проходит через минимум при повышении температуры. Введение кобальта приводит к смещению минимума в область более высоких температур и повышает значения  $S$  при прочих равных условиях.

Производные  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  рассматриваются как проводники  $p$ -типа, электронно-дырочная проводимость в которых осуществляется по прыжковому механизму поляронами малого радиуса [4, 12, 13]. Кроме того, электронная составляющая проводимости в этих соединениях на несколько порядков превышает кислородно-ионную и получаемые данные по общей электропроводности в первом приближении можно рассматривать как электронно-дырочную проводимость [4, 11]. Уменьшение электропроводности, либо замедление ее роста при повышении температуры зачастую связывают с выделением кислорода из образца в газовую фазу при повышении температуры, что сопровождается уменьшением концентрации

электронных дырок [13, 14]. Однако в данном случае содержание кислорода практически не зависит от температуры для всех исследованных составов  $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$ . Как будет показано ниже, наблюдаемые изменения на температурных зависимостях электропроводности и коэффициента Зеебека могут быть обусловлены переходом части катионов  $\text{Ni}^{3+}$  из низко- в высокоспиновое состояние при повышении температуры, что приводит к существенному уменьшению подвижности электронных дырок. Уменьшение электропроводности и рост коэффициента Зеебека при допировании кобальтом могут быть вызваны тем, что катионы  $\text{Co}^{3+}$  в данных соединениях выступают как “ловушки” электронных дырок и, таким образом, понижают концентрацию подвижных носителей заряда [4, 11].

В предположении прыжкового механизма проводимости температурные зависимости электропроводности и коэффициента Зеебека могут быть описаны следующими выражениями [15]:

$$\sigma = \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{E_\sigma}{RT}\right), \quad (1)$$

$$S = \frac{k}{|e|} \left( \frac{Q_+}{RT} + B \right), \quad (2)$$

где  $A$  – независимая от температуры константа,  $E_\sigma$  – энергия активации электропроводности,  $B = \ln[(1-p)/p]$  – константа,  $Q_+$  – теплота переноса, или другими словами, энергия, необходимая

для образования носителя заряда (в данном случае полярона).

Как видно из уравнений (1) и (2) энергии  $E_{\sigma}$  и  $Q_{+}$  могут быть определены из экспериментальных данных, представленных в координатах  $\ln(\sigma T) = f(1/T)$  и  $S = f(1/T)$ , соответственно (см. рис. 3). Разница  $E_{\sigma} - Q_{+}$  равна энергии прыжка полярона  $W_H$ , которая в случае прыжкового механизма должна быть существенно больше нуля [15, 16]. Следует отметить, что такое определение энергетических параметров транспорта корректно лишь в случае, если концентрация подвижных носителей заряда (в данном случае электронных дырок  $p$ ) остается постоянной в рассматриваемом интервале температур. Для исследуемых оксидов это условие достигается только при низких температурах. Поэтому значения  $E_{\sigma}$ ,  $Q_{+}$  и  $W_H$  были определены в интервале температур 25–350°C (как показано на рис. 3). Результаты расчетов представлены в табл. 2.

Как видно из табл. 2 значения  $W_H$  значительно больше нуля, что подтверждает предположение о прыжковом механизме проводимости. Увеличение содержания кобальта в  $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$  приводит к возрастанию энергетических параметров транспорта, при этом увеличивается как теплота переноса, так и энергия необходимая для осуществления перескока из одной позиции в другую. Среди возможных причин такого увеличения могут быть: удлинение связи Ni/Co–O1 (т.е. увеличение расстояния для перескока), а также меньшая электроотрицательность кобальта в сравнении с никелем, в результате чего он выступает в качестве “ловушки” электронной дырки.

Для комплексного анализа полученных температурных зависимостей была использована модель для описания коэффициента Зеебека, учитывающая спиновое состояние катионов  $\text{Ni}^{3+}$ . Подробно данная модель была рассмотрена в работах [7, 8]. В основе модели лежит предположение, что между катионами  $\text{Ni}^{3+}$  в низкоспиновом (LS) и высокоспиновом (HS) состояниях существует равновесие  $(\text{Ni}^{3+})_{\text{LS}} \leftrightarrow (\text{Ni}^{3+})_{\text{HS}}$ , которое характеризуется константой равновесия  $K$  и изменением энтальпии соответствующего процесса  $\Delta H$ :

$$K = \frac{p_{\text{HS}}}{p_{\text{LS}}} = K_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right), \quad (3)$$

где  $p_{\text{LS}}$  и  $p_{\text{HS}}$  – концентрации электронных дырок, которые при локализации на  $\text{Ni}^{2+}$  образуют катионы  $\text{Ni}^{3+}$  в низкоспиновом (LS) и высокоспиновом (HS) состоянии, соответственно;  $K_0$  – константа равновесия при бесконечно большом значении температуры  $T$ .

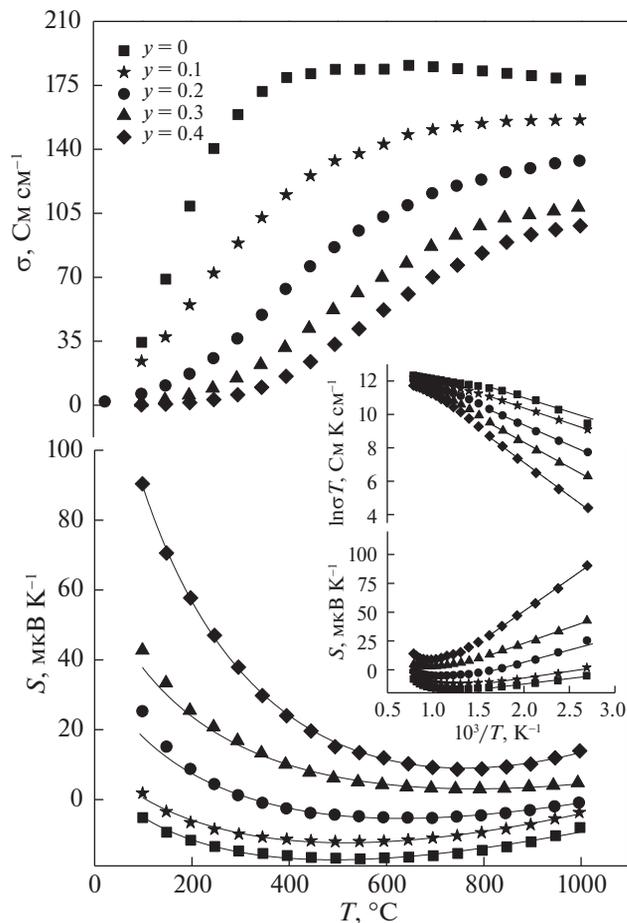


Рис. 3. Температурные зависимости общей электропроводности (а) и коэффициента Зеебека (б) сложных оксидов  $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$  на воздухе.

При этом сумма  $p_{\text{LS}}$  и  $p_{\text{HS}}$  равна общей концентрации электронных дырок  $p$ , которая может быть рассчитана из условия электронейтральности (4), с учетом данных по кислородной нестехиометрии. Принимая  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  за идеальное со-

Таблица 2. Энергетические параметры электронно-дырочного транспорта для сложных оксидов  $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$

$y$	$E_{\sigma}$ , кДж моль <sup>-1</sup>	$Q_{+}$ , кДж моль <sup>-1</sup>	$W_H$ , кДж моль <sup>-1</sup>
0	14.2 ± 1	0.92 ± 0.06	13.3 ± 1
0.1	15.4 ± 0.2	1.1 ± 0.1	14.3 ± 0.22
0.2	17.7 ± 0.5	2.05 ± 0.2	15.65 ± 0.5
0.3	25 ± 0.7	2.72 ± 0.2	22.28 ± 0.73
0.4	32.73 ± 0.8	5.36 ± 0.1	27.37 ± 0.81

**Таблица 3.** Результирующие параметры аппроксимации зависимостей  $S = f(T)$ 

$y$	$Q_+$ , кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta H$ , кДж моль <sup>-1</sup>	$K_0$	$-\Delta W$ , кДж моль <sup>-1</sup>	$y'$
0	1.17	19.8	1.21	29.3	—
0.1	1.17	21.1	1.27	31.4	0.099
0.2	1.95	26.2	1.12	33.1	0.197
0.3	2.76	19.2	1.12	35.5	0.294
0.4	5.73	19.8	1.75	35.8	0.318

стояние, условие электронейтральности для твердых растворов  $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$  может быть записано следующим образом:

$$[\text{Ni}_{\text{Ni}}^{\bullet}] + [\text{Co}_{\text{Ni}}^{\bullet}] = [\text{Sr}_{\text{La}}'] + 2[\text{O}_i''], \quad (4)$$

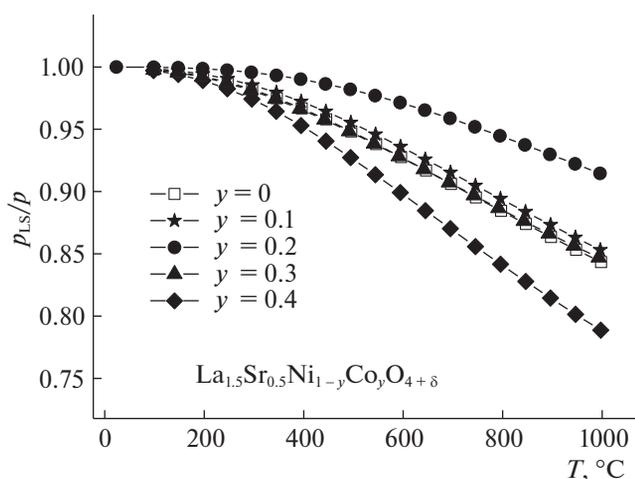
где  $[\text{Ni}_{\text{Ni}}^{\bullet}] = p$  — концентрация подвижных электронных дырок,  $[\text{Co}_{\text{Ni}}^{\bullet}]$  — концентрация катионов  $\text{Co}^{3+}$ ,  $[\text{Sr}_{\text{La}}'] = 0.5$  — содержание стронция в оксиде,  $[\text{O}_i''] = \delta$  — концентрация междоузельного кислорода.

Следует отметить, что электронные дырки, локализованные на катионах  $\text{Co}^{2+}$  с образованием  $\text{Co}^{3+}$ , в первом приближении не участвуют в переносе заряда согласно литературным данным [4, 14].

Тогда наблюдаемые температурные зависимости электропроводности и коэффициента Зеебека представляют собой сумму вкладов:

$$\sigma = \sigma_{\text{LS}} + \sigma_{\text{HS}}, \quad (5)$$

$$S = t_{\text{LS}}S_{\text{LS}} + t_{\text{HS}}S_{\text{HS}}, \quad (6)$$

**Рис. 4.** Температурные зависимости доли катионов  $\text{Ni}^{3+}$  в низкоспиновом состоянии для  $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$  на воздухе.

где  $\sigma_{\text{LS}}$  и  $\sigma_{\text{HS}}$  — парциальные проводимости,  $S_{\text{LS}}$  и  $S_{\text{HS}}$  — парциальные коэффициенты Зеебека,  $t_{\text{LS}}$  и  $t_{\text{HS}}$  — числа переноса электронных дырок, локализованных на катионах  $\text{Ni}^{2+}$  с образованием  $\text{Ni}^{3+}$  в низкоспиновом (LS) и высокоспиновом (HS) состояниях соответственно.

Парциальные коэффициенты Зеебека в выражении (6) определяются формулой Хайкса, учитывающей фактор спинового вырождения [7, 15]. Выражения для чисел переноса могут быть получены из отношения парциальной проводимости к общей электропроводности, как показано в работе [7]. В предположении прыжкового механизма подвижность электронных дырок определяется следующим выражением:

$$\mu_{\text{LS/HS}} = \frac{\mu_0}{T} \exp\left(-\frac{W_{\text{LS/HS}}}{RT}\right), \quad (7)$$

где  $\mu_0$  — подвижность электронных дырок при бесконечно большом значении температуры  $T$ ;  $W_{\text{LS}}$  и  $W_{\text{HS}}$  — энергии прыжка полярона.

Тогда отношение подвижностей может быть записано в следующем виде:

$$L = \frac{\mu_{\text{HS}}}{\mu_{\text{LS}}} = \exp\left(\frac{\Delta W}{RT}\right), \quad (8)$$

где  $\Delta W = W_{\text{LS}} - W_{\text{HS}}$ .

В качестве модельной функции используется выражение (6). Параметрами фитинга выступают:  $K_0$ ,  $\Delta H$ ,  $Q_+$  и  $\Delta W$ . Для проверки предположения о том, что большинство ионов кобальта имеет степень окисления +3, концентрация  $\text{Co}^{3+}$  входящая в уравнение (4), также уточняется в процессе фитинга (обозначается далее как  $y'$ ). Результаты фитинга зависимостей  $S = f(T)$  представлены в табл. 3 и на рис. 3 в виде сплошных линий.

Как видно из рис. 3 предложенная модель удовлетворительно описывает экспериментальные данные. Значения  $y'$  указывают на то, что большая часть катионов кобальта в  $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$  находится в степени окисления +3. Для составов  $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{4+\delta}$ ,  $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$ ,  $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{4+\delta}$  доля  $\text{Co}^{2+}$  не превышает 3%. Существенное содержание катионов  $\text{Co}^{2+}$  ( $\approx 20\%$ ) наблюдается только в  $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_{4+\delta}$ . Согласно полученным данным по кислородной нестехиометрии, предполагается, что установленные соотношения концентраций  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$  остаются практически неизменными в исследованном интервале температур.

Конечные параметры фитинга (см. табл. 3) позволяют рассчитать концентрации  $p_{\text{LS}}$  и  $p_{\text{HS}}$ , используя уравнение (3). Результаты расчетов представлены на рис. 4 в виде температурных зависимостей доли катионов  $\text{Ni}^{3+}$  в низкоспиновом состоянии ( $p_{\text{LS}}/p$ ).

Полученные зависимости  $p_{LS}/p$  показывают, что практически все катионы  $Ni^{3+}$  в  $La_{1.5}Sr_{0.5}Ni_{1-y}Co_yO_{4+\delta}$  находятся в низкоспиновом состоянии при комнатной температуре. Повышение температуры приводит к переходу части  $Ni^{3+}$  в высокоспиновое состояние. Из графика также видно, что допирование кобальтом сначала препятствует, а затем, начиная с  $y = 0.2$ , наоборот, способствует появлению высокоспиновых  $Ni^{3+}$  при повышении температуры. Как отмечалось ранее в работе [17], одним из основных факторов, влияющих на долю катионов  $Ni^{3+}$  в высокоспиновом состоянии при высоких температурах в этих соединениях является размерный фактор. Было показано, что введение допантов с большим радиусом, например замещение никеля железом или марганцем, приводило к увеличению объема элементарной ячейки и доли катионов  $Ni^{3+}$  в высокоспиновом состоянии. Такая взаимосвязь объясняется тем, что увеличение объема элементарной ячейки приводит к расширению кислородных полиэдров и ослаблению кристаллического поля, что способствует переходу в высокоспиновое состояние с большим радиусом. В случае с кобальтом ситуация более сложная, так как с одной стороны происходит удлинение связи Ni/Co—O1, а с другой стороны уменьшение длины связи Ni/Co—O2. Вероятно, при небольших концентрациях кобальта сжатие элементарной ячейки в направлении  $c$  играет основную роль и препятствует рассматриваемому переходу. В результате, при высоких температурах доля высокоспиновых  $Ni^{3+}$  в  $La_{1.5}Sr_{0.5}Ni_{0.8}Co_{0.2}O_{4+\delta}$  приблизительно на 10% меньше в сравнении с таковой для  $La_{1.5}Sr_{0.5}NiO_{4+\delta}$ . Начиная с  $y = 0.2$ , из-за удлинения связи Ni/Co—O1, доля высокоспиновых  $Ni^{3+}$  начинает возрастать и при  $y = 0.4$  достигает приблизительно 20% при высоких температурах.

Используя параметры фитинга, представленные в табл. 4, можно также рассчитать подвижность электронных дырок, которые локализируются на катионах  $Ni^{2+}$  с образованием  $Ni^{3+}$  в низкоспиновом ( $\mu_{LS}$ ) и высокоспиновом ( $\mu_{HS}$ ) состояниях. Для этого необходимо определить среднюю подвижность  $\mu_h$  при помощи следующего выражения:

$$\sigma = \frac{ze p \mu_h}{V}, \quad (9)$$

где  $z$  — число формульных единиц в элементарной ячейке оксида,  $e$  — абсолютный заряд электрона,  $V$  — объем элементарной ячейки.

Подставляя выражение (9) и (7) в (5), а также учитывая тот факт, что  $p = p_{LS} + p_{HS}$ , можно получить следующую модельную функцию [18]:

$$\mu_h T = \mu_0 \exp\left(-\frac{W_{LS}}{RT}\right) \left(\frac{1 + LK}{1 + K}\right), \quad (10)$$

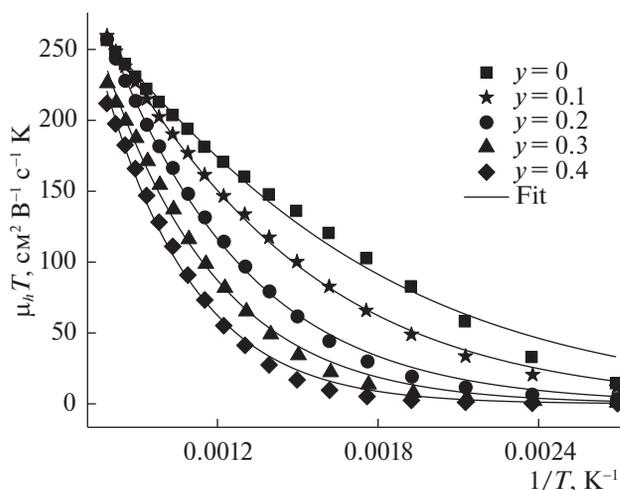
**Таблица 4.** Результирующие параметры фитинга зависимостей  $\mu_h T = f(1/T)$

$y$	$\mu_0$ , см <sup>2</sup> В <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>	$W_{LS}$ , кДж моль <sup>-1</sup>	$W_{HS}$ , кДж моль <sup>-1</sup>
0	744.4	9.6	38.9
0.1	1022.6	12.9	44.3
0.2	1496.2	17.5	50.6
0.3	2220.3	22.0	57.5
0.4	3976.5	28.1	63.9

Уточняемыми параметрами в данном случае выступают  $\mu_0$  и  $W_{LS}$ . Результаты фитинга представлены на рис. 5 и в табл. 4.

Из рис. 5 видно, что модельные кривые хорошо согласуются с экспериментальными точками. Значения  $\mu_{LS}$  и  $\mu_{HS}$  могут быть рассчитаны с помощью уравнения (7), после подстановки параметров из табл. 4. Результаты расчетов представлены на рис. 6. Из графика видно, что подвижность электронных дырок в  $La_{1.5}Sr_{0.5}Ni_{1-y}Co_yO_{4+\delta}$  при умеренных и высоких температурах уменьшается более чем на порядок при переходе катиона  $Ni^{3+}$  из низкоспинового в высокоспиновое состояние. Таким образом, увеличение доли высокоспиновых  $Ni^{3+}$  при повышении температуры будет уменьшать среднюю подвижность электронных дырок и замедлять рост электропроводности.

Можно также отметить, что значения  $\mu_{LS}$  для  $La_{1.5}Sr_{0.5}NiO_{4+\delta}$  и  $La_{1.5}Sr_{0.5}Ni_{0.9}Co_{0.1}O_{4+\delta}$  существенно замедляют свой рост при высоких температурах. Такое поведение подвижности не характерно для прыжкового механизма [15]. На приме-



**Рис. 5.** Результаты фитинга зависимостей  $\mu_h T = f(1/T)$  для  $La_{1.5}Sr_{0.5}Ni_{1-y}Co_yO_{4+\delta}$ .

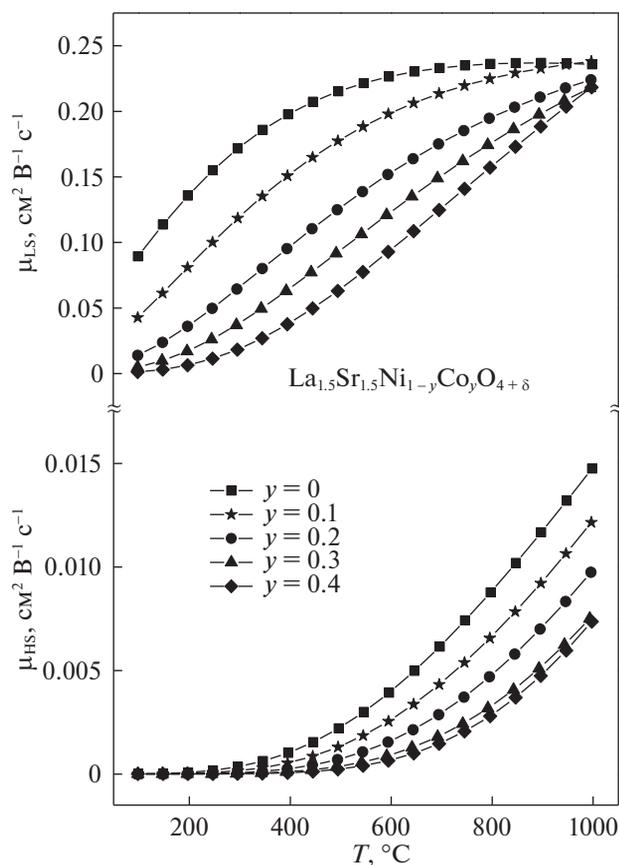


Рис. 6. Температурные зависимости подвижностей  $\mu_{LS}$  и  $\mu_{HS}$  в  $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$ .

ре  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{4+\delta}$  ранее было показано [18], что механизм проводимости может быть смешанным из-за присутствия катионов  $\text{Ni}^{3+}$  в разных спиновых состояниях. При этом в случае с низкоспиновым  $\text{Ni}^{3+}$  электронные дырки ведут себя как квази-делокализованные, а в случае с высокоспиновым  $\text{Ni}^{3+}$  — как локализованные. В первом случае механизм может быть описан с точки зрения зонной теории проводимости, а во втором случае прыжковым механизмом. Интересно отметить, что при увеличении содержания кобальта температурные зависимости подвижно-

стей  $\mu_{LS}$  и  $\mu_{HS}$  становятся похожи, указывая на увеличение локализации подвижных носителей заряда и переходу от смешанного к прыжковому механизму.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект 19-03-00753 А.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shao Z., Tade M.O. Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2016. 266 p.
2. Forslund R.P., Hardin W.G., Rong X. et al. // Nat. Commun. 2018. V. 9. P. 3150.
3. Zhu D.C., Xu X.Y., Feng S.J. et al. // Catal. Today. 2003. V. 82. P. 151.
4. Yaremchenko A.A., Kharton V.V., Patrakeev M.V. et al. // J. Mater. Chem. 2003. V. 13. P. 1136.
5. Kilner J.A., Shaw C.K.M. // Solid State Ionics. 2002. V. 154–155. P. 523.
6. Gavrilova L.Ya., Aksenova T.V., Bannykh L.A. et al. // J. Struct. Chem. 2003. V. 44. P. 248.
7. Gilev A.R., Kiselev E.A., Cherepanov V.A. // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 72905.
8. Gilev A.R., Kiselev E.A., Zakharov D.M. et al. // J. Alloys Compd. 2018. V. 753. P. 491.
9. Shannon R.D. // Acta Cryst. 1976. V. A32. P. 751.
10. Naumovich E.N., Kharton V.V. // J. Mol. Struct. 2010. V. 946. P. 57.
11. Klante T., Efimov K., Cusenza S. et al. // J. Solid State Chem. 2011. V. 184. P. 3310.
12. El Shinawi H., Greaves C. // J. Mater. Chem. 2010. V. 20. P. 504.
13. Bassat J.M., Odier P., Loup J.P. // J. Solid State Chem. 1994. V. 119. P. 124.
14. Nishiyama S., Sakaguchi D., Hattori T. // Solid State Commun. 1995. V. 94. P. 279.
15. Austin I.G., Mott N.F. // Adv. Phys. 1969. V. 18. P. 41.
16. Wang S., Li K., Chen Z. et al. // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. P. 575.
17. Cherepanov V.A., Gilev A.R., Kiselev E.A. // Pure Appl. Chem. 2019. V. 91. P. 911.
18. Gilev A.R., Kiselev E.A., Zakharov D.M. et al. // Solid State Sci. 2017. V. 72. P. 134.