Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
Вятский государственный университет
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения
Российской академии наук

На правах рукописи



Бервицкая Ольга Сергеевна

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$

1.4.15. Химия твердого тела

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель
кандидат химических наук, доцент
Кузьмин Антон Валериевич

Новосибирск – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 4
Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 12
1.1. Оксиды со смешанной электронно-ионной проводимостью для электрохимических устройств 12
1.2. Особенности кристаллической структуры оксидов на основе $LaMO_3$ (M = Sc; Mn) 15
1.3. Дефектная структура оксидов на основе $LaMO_3$ (M = Sc; Mn) 20
1.4. Особенности переноса заряда в перовскитоподобных оксидах 25
1.4.1. Кислород-ионный транспорт 26
1.4.2. Механизмы переноса протонов 28
1.4.3. Электронные носители заряда 33
1.5. Постановка цели и задач исследования 35
Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ 37
2.1. Методы синтеза образцов 37
2.1.1. Твердофазный метод 37
2.1.2. Цитрат-нитратный метод 38
2.1.3. Метод соосаждения 38
2.2. Методы аттестации исследуемых оксидов 38
2.2.1. Метод рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа 38
2.2.2. Метод рентгенофлуорисцентного анализа 39
2.2.3. Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии 39
2.2.4. Метод растровой электронной микроскопии с рентгеновским энергодисперсионным микроанализом 42
2.2.5. Метод определения кажущейся плотности 42
2.3. Метод контактной дилатометрии 43
2.4. Метод синхронного термического анализа 44
2.5. Оценка химического взаимодействия исследуемых оксидов и их стабильности в атмосфере водорода 44
2.6. Метод измерения электропроводности на постоянном токе 45
2.6.1. Метод измерения электропроводности на постоянном токе при варьировании парциального давления кислорода в газовой фазе 46
2.7. Изготовление симметричных электрохимических ячеек 46
2.8. Метод импедансной спектроскопии 47

2.9. Изготовление единичных протонно-керамических топливных элементов 49
2.10. Метод измерения газоплотности 50
2.11. Метод вольтамперометрии единичных протонно-керамических топливных элементов 50
Глава 3. ОСОБЕННОСТИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ И СТРУКТУРЫ ОКСИДОВ $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$ 51
3.1. Расчет фактора толерантности Гольдшмидта 51
3.2. Влияние методов синтеза на параметры фазообразования 53
3.3. Влияние концентрации допанта на микроструктуру керамики 58
3.4. Особенности кристаллической структуры исследуемых оксидов 64
3.5. Термическое расширение и фазовые переходы 75
3.6. Стабильность $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$ в восстановительной среде 83
3.7. Заключение к третьей главе 84
Глава 4. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДОВ $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$ 86
4.1. Температурные зависимости электропроводности в различных газовых атмосферах 86
4.1.1. Температурные зависимости проводимости в атмосфере увлажненного водорода 93
4.1.2. Зависимость электропроводности от парциального давления кислорода 94
4.2. Электрохимические характеристики электродов в составе симметричных ячеек 100
4.3. Электрохимические характеристики модельных топливных элементов трубчатой геометрии 113
4.4. Заключение к четвертой главе 123
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 124
СПИСОКСОКРАЩЕИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ 126
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 127

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

В современном мире наблюдается устойчивая тенденция к переходу на альтернативные способы генерации энергии, среди которых важное место занимает электрохимическая энергетика. Переход на электрохимические источники энергии требует, в частности, снижения рабочих температур твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), работающих на широком спектре видов топлива, до 500-700 °C, что достигается применением протонпроводящих оксидов в качестве электролита. Скандат лантана, допированный стронцием, $La_{0,9}Sr_{0,1}ScO_{3-\delta}$ (LSS), является перспективным электролитным материалом для протон-керамических топливных элементов (ПКТЭ) благодаря химической стабильности и достаточно высокой протонной проводимости. Тем не менее, для электролитов LSS до настоящего времени предложен крайне ограниченный спектр катодных материалов, способных обеспечить высокую мощность и длительную стабильность работы ПКТЭ.

Перспективным решением является допирование B-подрешётки материалов LSS катионами переходных металлов, что позволяет получать однофазные материалы со смешанной электронно-ионной проводимостью, сохраняющие изотипную электролиту структуру, и, следовательно, обладающие высокой химической и термической совместимостью с LSS. Переменная степень окисления марганца (Mn^{3+}/Mn^{4+}) как допанта обеспечивает возможность повышения электронной (дырочной) проводимости при сохранении ионной составляющей. Формирование твёрдых растворов $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$ в широком диапазоне составов (x=0–1) открывает возможность целенаправленного управления соотношением ионной и электронной проводимостей в одном материале, что является ключевым условием создания эффективного катода для ПКТЭ.

Таким образом, систематическое исследование влияния уровня допирования ионами марганца на кристаллическую структуру, дефектную структуру, транспортные свойства и электрохимические характеристики

твёрдых растворов $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$ является актуальной фундаментальной и прикладной задачей.

Степень разработанности темы исследования

Несмотря на изученность LSS (в том числе с допантами Ti, Fe, Co, Ni, Mo) и наличие данных по $La_{0,8}Sr_{0,2}Sc_yMn_{1-y}O_{3\pm\delta}$ (y = 0,0 – 0,2), влияние уровня допирования Mn во всем диапазоне x= 0 – 1 ранее не исследовалось. В мировой практике крайне мало исследований, посвященных материалам с тройной (протонной, кислород-ионной и электронной) проводимостью на основе перовскитов. Для системы $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$ такие данные отсутствуют.

Кроме того, нет систематических электрохимических испытаний катодных материалов на основе LSS в симметричных ячейках и в составе трубчатых ТЭ. Настоящая работа направлена на восполнение указанных пробелов.

Целью данной работы является установление взаимосвязей между условиями синтеза, химическим составом, кристаллической структурой и функциональными свойствами твёрдых растворов $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$ (x = 0 – 1) и оценка их применимости в составе катодных материалов протон-керамических топливных элементов.

Для достижения поставленной цели были сформулированы и решены следующие **задачи**:

1. Разработка методик синтеза новых твердофазных материалов системы $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$. Выявление влияния условий синтеза на фазообразование и микроструктуру исследуемых материалов.

2. Синтез ряда новых твердофазных материалов $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$ (x = 0; 0,02; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0) и определение области их гомогенности.

3. Установление закономерностей влияния концентрации Mn на кристаллическую структуру, микроструктуру, термическое расширение оксидных материалов $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$.

4. Исследование химической стабильности исследуемых материалов в восстановительной атмосфере (водород) и в контакте с электролитом LSS при рабочих температурах ПКТЭ.

5. Изучение электропроводности исследуемых оксидов в зависимости от температуры, состава газовой фазы и парциального давления кислорода; выявление доминирующих механизмов проводимости в зависимости от содержания марганца в системе оксидов.

6. Исследование поляризационного сопротивления симметричных ячеек с катодами на основе исследуемых материалов в контакте с электролитом LSS в зависимости от температуры и влажности газовой фазы; демонстрация возможности использования материалов $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$ в составе ПКТЭ.

Научная новизна работы

1. Впервые в широком диапазоне составов ($x = 0 \div 1$) синтезированы и исследованы оксидные материалы системы $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$. Установлено образование непрерывного ряда твердых растворов со структурой типа перовскита. Для составов $x \geq 0,8$ впервые выявлены фазовые переходы. Показано смещение температуры фазового перехода в сторону более низких температур с ростом содержания Mn.

2. Впервые для данной оксидной системы выполнено прямое сравнительное исследование трех методов синтеза и показано, что цитрат-нитратный метод обеспечивает меньшую температуру формирования однофазных оксидов и высокую дисперсность синтезированного порошка.

3. Впервые установлено, что с увеличением содержания Mn общая проводимость материалов системы $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$ изменяется нелинейно, а тип доминирующих носителей заряда, предположительно, сменяется с ионного на электронный.

4. Впервые доказана высокая химическая и термическая совместимость оксидов LSSM с электролитом LSS, а также высокая стабильность в восстановительной атмосфере водорода оксидов системы LSSM, где $x \leq 0,4$.

5. Впервые проведено комплексное изучение оксидов системы $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$ в составе симметричных ячеек на основе электролита LSS и в модельных ПКТЭ трубчатой геометрии. Установлено, что поляризационное сопротивление электродных слоев изменяется нелинейно в зависимости от состава и снижается для LSSM40, LSSM60 и LSM с ростом влажности в интервале 500-600 °C, а серия сравнительных экспериментов в идентичных условиях позволила выявить влияние состава и архитектуры катода на мощностные характеристики элемента.

6. Впервые для оксидов системы LSSM выявлена корреляция между степенью наклона октаэдров BO_6, оценённой по минимальному расстоянию O–O соседних октаэдров, и поляризационным сопротивлением катодных материалов.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость заключается в установлении закономерности влияния концентрации марганца в $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$ на структурные характеристики, термическое расширение и электрохимические свойства оксидов. Работа создает теоретическую основу для направленного поиска электродных материалов для протон-керамических топливных элементов.

Практическая значимость определяется разработкой и оптимизацией методов синтеза и формирования керамики $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$. с заданной микроструктурой, а также комплексной оценкой их применимости в составе электрохимических устройств. Разработана серия химически и термически совместимых с электролитом LSS материалов, которые могут быть использованы в качестве функциональных слоёв протон-керамических топливных элементов на основе LSS.

Методология и методы исследования

Методология работы включала синтез оксидных материалов, а также комплексное исследование их структуры и физико-химических свойств. Синтез проведен твердофазным методом, соосаждением и цитрат-нитратным методом. Структура и фазовый состав охарактеризованы методом

рентгеновской дифракции. Микроструктура изучена с помощью сканирующей электронной микроскопии. Элементный состав определяли методом рентгено-флуоресцентного анализа и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Исследования термического расширения выполнены методом контактной дилатометрии. Измерения общей проводимости керамических образцов проводили четырехзондовым методом на постоянном токе Поляризационное сопротивление оксидов измерено методом импедансной спектроскопии. Для определения газоплотности образцов полуэлементов использовали метод натекания воздуха через образец в откаченное до форвакуума пространство. Для исследований единичных топливных элементов использовали метод вольтамперометрии.

Положения, выносимые на защиту:

1. Метод синтеза определяет морфологию порошков $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$, размер зёрен формируемой керамики, а также температуру образования однофазного оксида. Цитрат-нитратный метод обеспечивает меньшую температуру формирования однофазных оксидов и высокую дисперсность синтезированного порошка.

2. Предел растворимости марганца в системе $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$ не обнаружен. Образуется непрерывный ряд твёрдых растворов со структурой типа перовскита *Pnma,* с искажениями в виде наклонов кислородных октаэдров.

3. Исследуемые оксиды химически и термически совместимы с электролитом LSS. В составах с высоким содержанием Sc ($\geq 0,6$) и низким содержанием Mn фазовые переходы, характерные для LSM, не наблюдаются, а фазовая стабильность в восстановительной атмосфере водорода сохраняется.

4. Концентрационная зависимость общей электропроводности твёрдых растворов $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$ носит немонотонный характер с минимумом при x=0,10. Совокупность полученных данных свидетельствует о смене доминирующего типа проводимости с ионного на дырочный при увеличении содержания марганца.

5. Поляризационное сопротивление исследуемых оксидов в составе катодных симметричных ячеек коррелирует со степенью наклонов кислородных октаэдров. Пиковая удельная мощность единичного ПКТЭ трубчатой геометрии с функциональным катодным слоем LSSM40 вдвое превышает известные литературные данные для аналогичных систем.

Степень достоверности результатов

В работе использован комплекс современных, хорошо апробированных и надежных физико-химических методов исследования состава, структуры, микроструктуры и свойств материалов с применением высокоточных и поверенных приборов. Достоверность данных обеспечена точным соблюдением методик и воспроизводимостью результатов.

Апробация результатов

Основные результаты работы представлены и обсуждались на следующих конференциях: Электрохимические устройства: процессы, материалы, технологии: вторая Школа молодых ученых, г. Новосибирск (2022); Десятая Всероссийская конференция «Топливные элементы и энергоустановки на их основе», г. Черноголовка (2023); Третья школа молодых учёных Электрохимические устройства: процессы, материалы, технологии", г. Новосибирск (2023); Семнадцатое международное совещание "Фундаментальные и прикладные проблемы ионики твёрдого тела", г. Черноголовка (2024); IV Всероссийская с международным участием школа молодых учёных «Электрохимические устройства: процессы, материалы, технологии», г. Киров (2024); Synthesis of Electrode Materials: IX International School-Conference of Young Scientists, Moscow (2024); Двенадцатая Всероссийская конференция «Топливные элементы и энергоустановки на их основе», г. Черноголовка (2025); V Всероссийская с международным участием школа молодых ученых «Электрохимические устройства: процессы, материалы, технологии», г. Новосибирск (2025); XVIII Международная конференция «Фундаментальные и прикладные проблемы ионики твёрдого тела», г. Черноголовка (2026).

Личный вклад автора

Синтез образцов выполнен совместно со Строевой А.Ю. (ВятГУ) и Корякиной В.А. (ВятГУ). Аттестация фазового состава и микроструктуры НОЦ «Нанотехнологии» ВятГУ Ананченко Б.А. Изучение кристаллической структуры методом порошковой дифракции выполнено совместно с Гребеневым В.В. (ФИЦ «Кристаллография и фотоника»). Исследования электрохимических свойств проводились совместно с Воротниковым В.А. (ВятГУ) и Бобро М.С. (ВятГУ). Исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) выполнены совместно с Ф.Ф. Чаусовым, канд. хим. наук (Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, г. Ижевск). Постановка цели и задач, выбор объектов исследования, обсуждение и обобщение экспериментальных результатов выполнены совместно с научным руководителем А.В. Кузьминым, канд. хим. наук.

Объём и структура работы

Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения, списка литературы, содержащего 88 наименований. Работа изложена на 137 страницах, содержит 18 таблиц и 47 рисунков.

Благодарности

Автор диссертации выражает благодарность своему научному руководителю к.х.н. Кузьмину Антону Валериевичу за внимательное прочтение рукописи, ценные замечания и помощь в подготовке к защите

Автор благодарит к.х.н Строеву А.Ю., к.х.н. Воротникова В.А., к.х.н. Саетову Н.С., Корякину В.А., Иванова А.В., за помощь в постановке и проведении отдельных экспериментов, продуктивное обсуждение и моральную поддержку. Автор выражает благодарность сотрудникам ВятГУ и сотрудникам ИХТТМ СО РАН за помощь в подготовке документов к защите диссертации. Автор признателен к.х.н. Тропину Е.С, к.ф.м.н. Гребеневу В.В. и к.х.н. Плеханову М.С. за безвозмездные консультации и готовность делиться

опытом. Отдельную благодарность автор выражает своему любимому мужу Бобро М.С.

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Оксиды со смешанной электронно-ионной проводимостью для электрохимических устройств

Оксиды со структурой перовскита (общая формула ABO_3) благодаря возможности варьирования катионного состава обладают широким спектром функциональных свойств, включая смешанную ионно-электронную проводимость. Такие материалы находят широкое применение в различных электрохимических устройствах для получения высокочистого водорода, синтеза аммиака, а также в качестве электролитов и электродов протон-керамических топливных элементов [1–3].

Протон-керамические топливные элементы (ПКТЭ) являются разновидностью твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) – устройства, преобразующие энергию химической реакции в электрическую. Ключевым отличием ПКТЭ от ТОТЭ является наличие у ПКТЭ протон-проводящего оксидного электролита. Благодаря переносу протонов через электролит рабочая температура ПКТЭ может быть снижена до 500–700 °C по сравнению с 800–1000 °C для традиционных ТОТЭ на кислород-ионных электролитах. В настоящее время разработаны и подробно изучены протон-проводящие электролитные материалы. Большее внимание исследователей привлекают протон-проводящие оксиды типа $A^{2+}B^{4+}O_3$ на основе цератa и цирконата бария ($BaCeO_3$, $BaZrO_3$). Оксиды на основе цератa бария демонстрирует высокую протонную проводимость (~10^{-2} См/см при 600 °C), однако подвержен фазовым переходам и химически нестабилен в атмосферах, содержащих H_2O и CO_2 [4–6]. Цирконаты бария, напротив, обладают химической стабильностью, но их протонная проводимость ниже (~10^{-3} См/см при 600 °C), а для получения плотной керамики требуются высокие температуры спекания (>1600 °C) [7–10]. Альтернативой являются материалы на основе скандата лантана $LaScO_3$, допированного щёлочноземельными

элементами. Среди них состав $La_{0,9}Sr_{0,,1}ScO_{3-\delta}$ (LSS) имеет наиболее высокие характеристики по химической устойчивости, проводимости и подвижности протонов [11–15].

Однако, несмотря на перспективность LSS как электролита для ПКТЭ, в литературе практически отсутствуют сведения о катодных материалах, специально разработанных и оптимизированных для работы в паре именно с этим электролитом. Большинство исследований катодов для протон-керамических топливных элементов выполнено на основе электролитов $BaCeO_3$ и $BaZrO_3$, тогда как для LSS проблема выбора совместимого и эффективного катода остаётся открытой. Это обусловлено, с одной стороны, относительно недавним признанием LSS как перспективного электролита, а с другой – необходимостью одновременного обеспечения высокой электрохимической активности катода, его химической и термической совместимости с LSS, а также стабильности в условиях эксплуатации ПКТЭ.

Тем не менее, отдельные попытки применения различных катодных материалов в паре с электролитом на основе LSS предпринимались. В работе [16] электролит состава $La_{0,675}Sr_{0,325}Sc_{0,99}Al_{0,01}O_{3-\delta}$ был использован в электролит-поддерживающем топливном элементе планарной конструкции с Pt и $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$ (LSM) катодом. Мощность топливных ячеек зависела от материала катода и при 1000 °C составила 47 мВт см$^{-2}$ с катодом из Pt и 157 мВт см$^{-2}$ с катодом из LSM, однако столь высокая рабочая температура неприемлема для среднетемпературных ПКТЭ. Попытка модифицировать LSS переходными металлами и использовать полученные оксиды в качестве компонента композитных электродов была предпринята в работе [17]. Показано, что состав $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{0,9}Co_{0,1}O_{3-\delta}$ обладает наибольшей проводимостью среди исследованных. Топливный элемент с композитным катодом $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{0,9}Co_{0,1}O_{3-\delta} - LaFe_{0,6}Ni_{0,4}O_3$ при 800 °C показал максимальную удельную мощность 35,5 мВт см$^{-2}$, что значительно выше, чем для ячейки с электродами на основе чистого LSS (0,14 мВт см$^{-2}$ при той же

температуре). Однако авторы отмечают, что основным препятствием для достижения более высоких характеристик остаётся высокое омическое сопротивление электролита. Близкий результат (30 мВт см$^{-2}$) был получен в работе [18] для трубчатого топливного элемента на несущем электролите $La_{0,9}Sr_{0,1}ScO_{3-\delta}$ с аналогичными электродами. В недавнем исследовании [19] на подложке из $La_{0,9}Sr_{0,1}ScO_{3-\delta}$ были нанесены симметричные композитные электроды $Sr_{1,95}Fe_{1,4}Ni_{0,1}Mo_{0,5}O_{6-\delta}$ – $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{0,9}Co_{0,1}O_{3-\delta}$. В режиме топливного элемента при 800 °C получена мощность около 33 мВт см$^{-2}$, что сопоставимо с предыдущими результатами. Таким образом, анализ литературы показывает, что до настоящего времени для электролита LSS не предложено катодного материала, обеспечивающего высокую мощность при температурах 500–700 °C.

Одной из ключевых причин, затрудняющих поиск эффективного катода, является особенность катодного процесса в ПКТЭ, а именно образование воды на катоде, а не на аноде, как в кислород-проводящих ТОТЭ. Суммарная реакция восстановления кислорода может быть записана как:

$$H^+_{LSS} + O_2 + 4e^- \rightarrow 2H_2O \qquad (1.1.1)$$

В этой реакции участвуют три типа носителей заряда: ионы кислорода O^{2-}, протоны H^+ и электроны e^-, потому наиболее эффективным катодом будет материал, обладающий кислород-ионной, протонной и электронной проводимостью.

Существует два основных подхода к созданию эффективных катодных материалов для ПКТЭ. Первый заключается в механическом смешении ионного (часто материал электролита) и электронного проводников. В таком композите реакция восстановления кислорода протекает преимущественно на трёхфазной границе (электрод/электролит/газовая фаза), поскольку ионный и электронный перенос осуществляются в разных фазах, и лишь в точках их соприкосновения создаются условия для совместного участия всех носителей заряда. Увеличение эффективности композитов достигается за счёт увеличения протяжённости тройных границ, однако такой подход имеет

ограничения, связанные с микроструктурной неоднородностью и возможным рассогласованием термического расширения фаз [20–22]. Второй подход состоит в создании однофазного материала, обладающего одновременно кислород-ионной, протонной и электронной проводимостью, путем гетеровалентного замещения катионов сложных оксидов. Такой материал позволяет значительно расширить область электрохимической реакции от трехфазной границы (электрод/электролит/газ) до всего объёма электрода, снижая тем самым поляризационное сопротивление [23, 24]. Однако создание однофазного материала с тройной проводимостью остаётся сложной задачей, поскольку увеличение электронной проводимости часто сопровождается снижением ионной, и наоборот [25].

Особый интерес в этом контексте представляют твёрдые растворы системы $LaScO_3$–$LaMnO_3$, где Sc может быть частично замещён Mn. Базовый состав $La_{0,9}Sr_{0,1}ScO_{3-\delta}$ является протонным проводником с высокой химической стабильностью, а $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (LSM) – известным электронным проводником *p*-типа. Таким образом, варьируя соотношение Sc/Mn в ряду $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$, можно ожидать плавного изменения соотношения ионной (кислород-ионной и протонной) и электронной (дырочной) составляющих проводимости в одном материале. В работе [26] показано, что введение Sc в LSM увеличивает общую производительность топливного элемента, однако с понижением рабочей температуры ниже 850 °C увеличивается поляризационное сопротивление электрода, что свидетельствует о необходимости улучшения свойств данного материала для его применения в ПКТЭ.

1.2. Особенности кристаллической структуры оксидов на основе $LaMO_3$ (M = Sc; Mn)

Структура перовскита была описана впервые в 1945 году немецким кристаллографом Гельмутом Мейнером на основе рентгеноструктурного

анализа природного минерала состава $CaTiO_3$ [27]. Позднее было показано, что большое число соединений с общей формулой ABO_3 кристаллизуется в структурном типе перовскита, обладая теми или иными искажениями относительно идеальной кубической решётки.

В идеальной кубической структуре перовскита (пространственная группа *Pm*-3*m*) ионы A занимают центр куба (рис.1.1) и образуют с расположенными рядом анионами кислорода кубоктаэдры AO_8. Ионы B располагаются в вершинах куба и образуют с находящимися рядом кислородами октаэдры BO_6. Эти октаэдры соединяются вершинами через общие ионы O с образованием трехмерного каркаса. В структурах типа перовскита с искажениями (например, орторомбической) существует два структурных положения кислорода: O1 и O2, которые занимают положения Вайкоффа 4*c* и 8*d* соответственно. В случае объектов данной работы, позиции A-катионов, занимают катионы La (частично замещенные Sr), а позиции B-катионов занимают Sc (LSS) либо Mn (LSM). Координационные числа ионов A, B, O равны 12, 6, 6 соответственно.

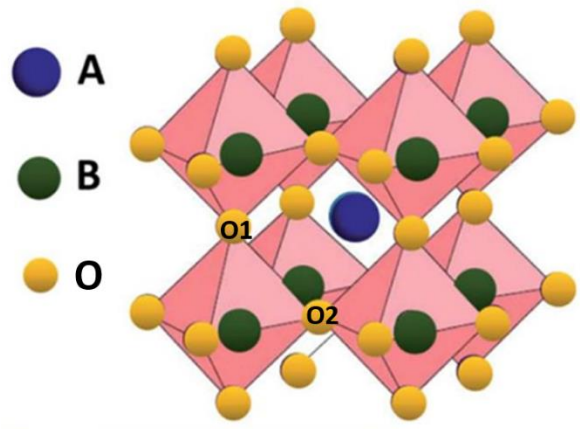


Рисунок 1.1 – Визуализация кристаллической структуры оксида со структурой перовскита [28]

Идеальная перовскитная структура имеет кубическую симметрию, а углы между соединенными по вершинам октаэдров B – O – B равны 180º. Однако, как оказалось позже, минерал $CaTiO_3$ хоть и был назван перовскитом

в честь российского ученого Перовского, идеальной структурой перовскита не обладает. Такой структуре соответствует оксид состава $SrTiO_3$ [29]. Минерал $CaTiO_3$ обладал структурными искажениями в виде вращений и наклонов октаэдров что отклоняло его структуру от идеальной кубической.

Для количественной оценки устойчивости и степени искажения перовскитной структуры Гольдшмидтом [30] был предложен фактор толерантности *t*:

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2} \cdot (r_B + r_X)}, \quad (1.1)$$

где, r_A, r_B, r_X – ионные радиусы A, B, X соответственно.

В основу фактора толерантности вошла геометрическая зависимость длинны связи в идеальной плотнейшей упаковке, в которой длина связи A – O, в $\sqrt{2}$ раз больше длинны *связи* B – O [31]. Структура перовскита может быть устойчивой в пределах значений фактора толерантности *t* = 0,75 – 1,05, а для идеального кубического типа перовскит *t* близится к 1. При значительных отклонениях от указанного интервала образуются другие структурные типы ABO_3, например на кальцит (*t*>1,2) или ильменит (*t*<0,75) [32].

Причиной отклонения от идеальной кубической структуры типа перовскит являются искажения октаэдров. Наиболее часто встречающиеся типы искажения октаэдров являются орторомбические и ромбоэдрические. Структуру ромбически искаженного перовскита имеют оксиды $LaScO_3$ [33], $LaMnO_3$ [34], а также оксиды содержащие крупные B-катионы, например, Ti, V, Cr, Fe. Кооперативное вращение октаэдров приводит к изменению длин связей и отклонению угла B – O – B от 180º. В кристаллической структуре $LaMnO_3$ установлено уменьшение угла между связанными по вершинам октаэдрами до 155º.

Материалы на основе манганита лантана находят широкое применение в качестве функциональных материалов для топливных элементов [35, 36], химических источников тока [37].

В зависимости от условий синтеза перовскитная структура $LaMnO_3$ может иметь следующие структурные модификации: кубическую *Pm*-3*m*, ромбоэдрическую *R*-3*c*, орторомбическую *Pnm*a и моноклинную $P112_1/a$ [38]. Структурная модификация при комнатной температуре соответствует определённому содержанию ионов Mn^{4+} в соотношении Mn^{4+}/Mn^{3+}: в ромбоэдрическом $LaMnO_3$ около 28 ат.% Mn^{4+}, в орторомбической содержание Mn^{4+} близится к нулю [39]. В работах [40, 41] сообщается о наличии фазового перехода в оксидах $LaMnO_3$, допированных Sr из орторомбической в ромбоэдрическую фазу. Пространственная группа стехиометрического $LaMnO_3$ является орторомбической *Pbnm* до температуры 750 К. Выше этой температуры наблюдается структурный фазовый переход, при котором симметрия решетки сохраняется, хотя решетка становится метрически кубической. Такой фазовый переход объясняют изменением доминирующх сил, влияющих на формирование структуры: до температуры 750 К преобладают стерические эффекты и эффект Яна-Теллера; при температурах выше вклад эффекта Яна-Теллера уменьшается и доминируют тепловые эффекты [34, 42].

Манганитам характерен эффект Яна-Теллера, суть которого заключается во взаимодействии кристаллического поля с $3d$ электронами ионов Mn^{3+}[34]. Эффект Яна-Теллера приводит к деформации октаэдров MnO_6 (рис.1.2.). В соединениях $AMnO_3$ угол наклона и спонтанная деформация октаэдров MnO_6 растет в ряду допирования A =La, Pr, Nd, Dy, Tb, Er [42] что говорит об увеличении эффекта Яна-Теллера в представленном ряду *A*-катионов.

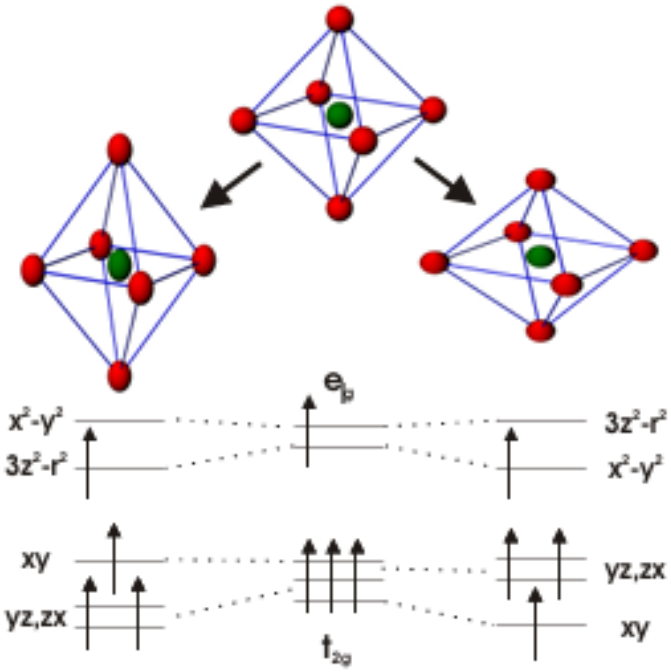


Рисунок 1.2. – Искажение октаэдров MnO_6 под действием эффекта Яна-Теллера

Известно что наличие и величина октаэдрических искажений в оксидах типа перовскита ABO_3 качественно связаны с фактором толерантности Гольд Шмидта [43]. Например, в работе [42] показано увеличение угла наклона октаэдров с уменьшением фактора толерантности. Для расчета фактора толерантности оксида типа перовскит ABO_3 используют ионные радиусы катионов в А-позиции с координационным числом (КЧ) 12, в В-позиции с КЧ = 6, для анионов кислорода КЧ = 2. Наличие катионов Mn^{4+} способствует стабилизации перовскитной фазы за счет меньшего ионного радиуса по сравнению с Mn^{3+} и, следовательно, росту фактора толерантности. Также Mn^{4+} не является Ян-Теллеровским катионом поскольку не имеет локализованных электронов на eg уровне. Октаэдры с катионом Mn^{4+} не искажаются под действием эффекта Яна-Теллера.

В отличии от $LaMnO_3$ фазовые переходы $LaScO_3$ находятся за пределами рабочих температур топливных элементов: орторомбическая структура сохраняется примерно до 1993 К, тетрагональная образуется примерно при

2223 К. Кубическая структура $LaScO_3$ существует до точки плавления около 2573 К [44].

Сведения о кристаллической структуре твёрдых растворов $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$ в литературе крайне ограничены. Исходя из ионных радиусов катионов ($r(Sc^{3+})$ = 0,745 Å, $r(Mn^{3+})$ = 0,645 Å, $r(Mn^{4+})$ = 0,53 Å), можно ожидать монотонного уменьшения параметров элементарной ячейки при увеличении содержания марганца. Однако из-за возможного изменения кислородной нестехиометрии и соотношения Mn^{4+}/Mn^{3+} реальная зависимость может быть сложнее. Кроме того, неясно, сохраняется ли орторомбическая симметрия во всём диапазоне составов или происходит переход в ромбоэдрическую фазу, как в *Sr*-допированных манганитах. Для установления этих закономерностей необходимы прямые структурные исследования, которые выполнены в настоящей работе (глава 3).

Таким образом, кристаллическая структура крайних составов — $La_{0,9}Sr_{0,1}ScO_{3-\delta}$ (орторомбическая *Pnma*) и $La_{0,9}Sr_{0,1}MnO_{3\pm\delta}$ (ромбоэдрическая или орторомбическая в зависимости от содержания Mn^{4+}) – достаточно хорошо изучена. Однако систематические данные о структуре промежуточных твёрдых растворов $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$ во всём диапазоне *x* отсутствуют. Поскольку структурные параметры определяют дефектность и транспортные свойства материалов, их установление является одной из задач настоящей работы.

1.3. Дефектная структура оксидов на основе $LaMO_3$ (M = Sc; Mn)

Оксидам на основе $LaMnO_3$ свойственен избыток по кислороду, что редко встречается у оксидов типа перовскита. Плотноупакованная перовскитная решётка не позволяет внедряться дополнительному кислороду в междоузлия. В работе [45], методом дифракции нейтронов, авторы показали,

что избыток кислорода компенсируется образованием дефекта Шоттки – пары катионных вакансий по уравнению:

$$\frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow O_O^x + \frac{1}{3}V_{La}''' + \frac{1}{3}V_{Mn}''' + 2h^{\bullet}\ , \qquad (1.2)$$

где $h^{\bullet}$– дырки, локализованные на окисленном Mn^{4+}, V_{La}''' – вакансии La, V_{Mn}''' – вакансии Mn. Таким образом, для недопированного манганита лантана корректная запись формулы, которая учитывала бы стехиометрию манганита лантана имеет вид $La_{1-x}Mn_{1-x}O_3$, где x= δ/(3+δ), а δ – избыток кислорода

Собственные дефекты в $La_{1-x}Mn_{1-x}O_3$ представить следующим квазихимическим равновесием:

$$null = V_{La}'''+V_{Mn}'''+Mn_{Mn}^{\bullet}\ , \qquad (1.3)$$

где $Mn_{Mn}^{\bullet}$ – катионы Mn^{4+}. Введение Sr в подрешетку La как в $La_{1-x}Mn_{1-x}O_3$ и в $LaScO_3$ приводит к образованию акцепторных дефектов Sr_{La}' и кислородных вакансий $V_O^{\bullet\bullet}$ по уравнению:

$$SrO(-LaO_{1,5}) \rightarrow Sr_{La}' + \frac{1}{2}V_O^{\bullet\bullet} + O_O^{\times} \qquad (1.4)$$

При взаимодействии кислородной вакансии с кислородом газовой фазы образуются дырочные дефекты:

$$\frac{1}{2}O_2 + V_O^{\bullet\bullet} \leftrightarrow O_O^{\times} + 2h^{\bullet}\ , \qquad (1.5)$$

которые в Sr-допированном $La_{1-x}Mn_{1-x}O_3$ локализуются на ионах марганца:

$$Mn_{Mn}^x + h^{\bullet} \leftrightarrow Mn_{Mn}^{\bullet}, \qquad (1.6)$$

где Mn_{Mn}^{x} – катионы Mn^{3+}, а для $La_{1-x}Sr_xScO_{3-\delta}$ локализуются на кислородных узлах:

$$V_O^{\bullet\bullet} + \frac{1}{2}O_2 + O_O^{\times} \rightarrow 2O_O^{\bullet}\ , \qquad (1.7)$$

где $O_O^{\times}$ – ионы кислорода в регулярных позициях, $O_O^{\bullet}$ – дырки, локализованные на кислороде. Принимая во внимание влияние кислорода и акцепторного допанта, концентрация дырочных дефектов определяется как:

$$[h^{\bullet}] = [Mn_{Mn}^{\bullet}] = [Sr_{La}'] + 2\delta = x + 2\delta, \qquad (1.8)$$

где x – мольная доля Sr, δ – избыточный кислород, который может быть определён методом термогравиметрии. Таким образов, введение акцепторной

добавки в оксид $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ приводит к формированию кислородных вакансий, и окислению Mn^{3+} до Mn^{4+}[46].

При замещении скандия марганцем в твёрдых растворах $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$ должны сочетаться оба механизма дефектообразования: с одной стороны, сохраняется тенденция к образованию кислородных вакансий за счёт акцепторного допирования Sr, с другой – введение Mn привносит дырочные дефекты, способные компенсировать заряд катионных вакансий и обеспечивать электронную проводимость. Поэтому концентрация и соотношение различных типов дефектов в этих материалах будут сильно зависеть от содержания марганца и парциального давления кислорода.

В окислительной атмосфере константа равновесия (окисления) реакции 1.4 имеет вид [47]:

$$K_{OX}\, P(O_2)^{\frac{3}{2}} = [V_{La}'''][V_{Mn}'''][h^{\bullet}]^6 \qquad (1.9)$$

Объединение уравнений 1.3.2 и 1.3.8 дает зависимость концентрации дырочных дефектов от парциального давления кислорода [47]:

$$[V_{La}'''] = [V_{Mn}'''] = \frac{1}{6}\,[h^{\bullet}] = P(O_2)^{\frac{3}{16}} \qquad (1.10)$$

Данное уравнение хорошо описывает зависимость концентрации избыточного кислорода δ от pO_2 (рис.1.3а). Тем не менее, в работах [48, 49] показано, что проводимость $LaMnO_3$ достигает значения ~10^2 См/см и практически не зависит от pO_2 (рис.1.3б).

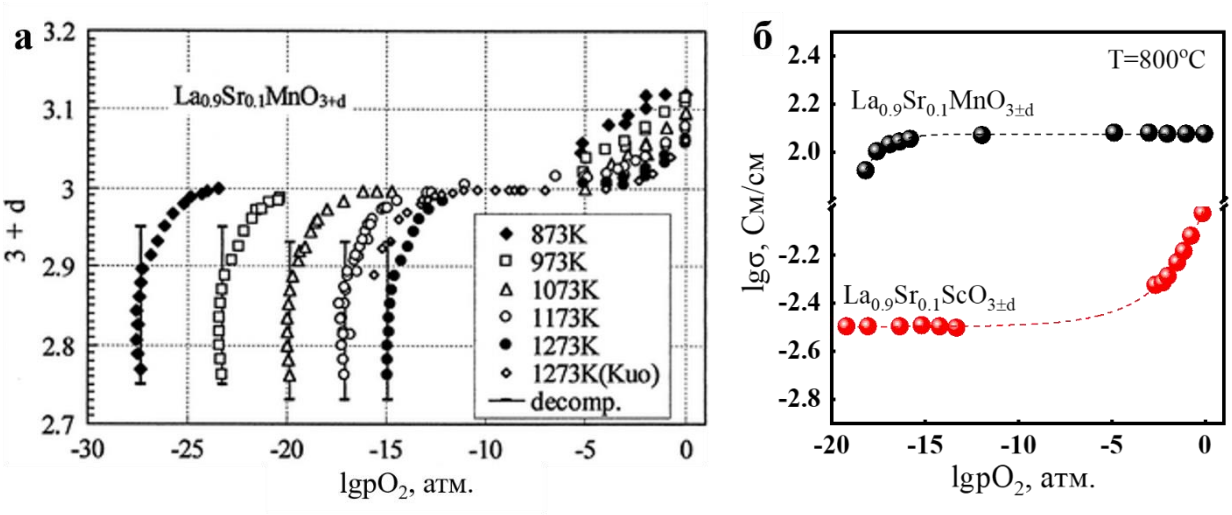


Рисунок 1.3 – (а) Нестехиометрия по кислороду $La_{0,9}Sr_{0,1}MnO_{3\pm\delta}$ как функция от pO_2 [49]; (б) Зависимости электропроводности оксидов $La_{0,9}Sr_{0,1}MnO_{3\pm\delta}$ и $La_{0,9}Sr_{0,1}ScO_{3-\delta}$ pO_2 при 800 °C

На рисунке 1.3б показано что электропроводность оксидов скандата и манганита лантана имеет разный характер зависимости от парциального давления кислорода.

При снижении pO_2 в оксиде $La_{0,9}Sr_{0,1}ScO_{3-\delta}$ растет концентрация кислородных вакансий, которые становятся преобладающими точечными дефектами в области низких парциальных давлений кислорода [50]. Для $La_{0,9}Sr_{0,1}ScO_{3-\delta}$ наблюдается резкое снижение электропроводности со снижением pO_2 > 10^{-5} атм., что связывают со снижением дырочной проводимости согласно уравнению [51]:

$$[h^{\bullet}] = (K_p \cdot [O_O^{\times}]^{-1} \cdot [V_O^{\bullet\bullet}] \cdot pO_2^{1/2})^{1/2} \quad (1.11)$$

Таким образом, концентрация дырочных дефектов в LSS пропорциональна степени ¼ парциального давления кислорода.

При достаточно низкой активности кислорода концентрация кислородных вакансий становится постоянной и не зависит от pO_2 и на кривой зависимости проводимости от парциального давления кислорода для LSS наблюдается плато, соответствующее преимущественно ионной проводимости.

Для $La_{0,9}Sr_{0,1}MnO_{3\pm\delta}$ реакция образования кислородных вакансий может быть записана как:

$$2Mn_{Mn}^{\bullet} + O_O^{\times} = 2Mn_{Mn}^{\times} + V_O^{\bullet\bullet} + \frac{1}{2}O_2 \quad (1.12)$$

Принимая во внимание уравнение 1.3.7 константу равновесия для уравнения 1.12 можно записать как:

$$K = \frac{(1-x+2\delta)^2(\delta)P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{(x-2\delta)^2(3-\delta)}, \quad (1.13)$$

что после упрощения даёт:

$$K = \frac{\delta P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{(x-2\delta)^2} \quad (1.14)$$

Электрическая проводимость оксида определяется выражением:

$$\sigma = e\mu p \quad , \quad (1.15)$$

где e – заряд электрона, μ – подвижность, а p – концентрация носителей заряда. Решение уравнения 1.14 и объединение его с 1.15, приводит к зависимости проводимости от pO_2:

$$\sigma = e\frac{\mu}{4K}P_{O_2}^{\frac{1}{2}}\left[\left(8xKP_{O_2}^{-\frac{1}{2}} + 1\right)^{\frac{1}{2}} - 1\right] \quad (1.16)$$

В области высокой активности кислорода x стремится к нулю. На фоне высокой концентрации катионных вакансий, характерных для манганита лантана, стронций не оказывает существенного влияния на кислородную стехиометрию, а компенсация выхода кислорода из кристаллической решетки компенсируется уменьшением количества катионных вакансий V_{La}''', V_{Mn}'''. В этой области pO_2 проводимость определяется только подвижностью и концентрацией носителей заряда и практически не зависит от парциального давления кислорода.

В области низкой активности кислорода концентрация кислородных вакансий становится постоянной, и уравнение (1.16) принимает вид:

$$\sigma = e\mu\left(\frac{x}{2K}\right)^{\frac{1}{2}}P_{O_2}^{\frac{1}{4}} \quad (1.17)$$

При pO_2 <10^{-15} атм электропроводность $La_{0,9}Sr_{0,1}MnO_{3\pm\delta}$ значительно снижается в соответствии с уравнением 1.17. Согласно квазифизическому уравнению 1.12, в условиях когда концентрация кислородных вакансий постоянна ($V_O^{\bullet\bullet} = const$), концентрация электронных дырок $Mn_{Mn}^{\bullet}$ пропорциональна $pO_2^{(¼)}$. Нескомпенисированый положительный заряд кислородных вакансий $V_O^{\bullet\bullet}$ уравновешивается восстановлением Mn до более низкой степени окисления. Только в этой области наблюдается снижение проводимости с уменьшении pO_2.

В сильно восстановительных условиях проводимость резко падает. В работе [52] падение проводимости объясняют распадом фазы манганита лантана в ходе восстановления марганца до Mn^{2+}.

Таким образом, ключевое различие в дефектных структурах LSS и LSM состоит в том, какие именно дефекты участвуют в компенсации заряда и где локализуются электронные дырки. В LSS при допировании Sr образуются кислородные вакансии, а дырки, возникающие при взаимодействии кислородных вакансий с кислородом газовой фазы, локализуются на кислородной подрешётке. Поэтому концентрация дырок и проводимость LSS напрямую зависят от pO_2. В LSM, напротив, дырки преимущественно локализованы на катионах марганца, а кислородная нестехиометрия компенсируется катионными вакансиями. Это приводит к тому, что в широкой области pO_2 концентрация носителей заряда остаётся практически постоянной, и проводимость LSM слабо зависит от парциального давления кислорода [49].

1.4. Особенности переноса заряда в перовскитоподобных оксидах

В оксидах со структурой перовскита ABO_3 в зависимости от состава, температуры и парциального давления кислорода возможен перенос заряда несколькими типами носителей: ионами кислорода O^{2-} по кислородным вакансиям, протонами H^+ , а также электронными носителями (электронами e' и дырками $h^{\bullet}$). Преобладание того или иного типа проводимости определяется

дефектной структурой материала, рассмотренной в разделе 1.3, и в конечном счёте определяет функциональные свойства оксида в электрохимических устройствах. Поскольку для создания эффективного катодного материала с тройной проводимостью необходимо одновременное сочетание кислород-ионного, протонного и электронного переноса, далее целесообразно подробно рассмотреть механизмы каждого из указанных типов проводимости и факторы, влияющие на их величину.

1.4.1. Кислород-ионный транспорт

В оксидах типа перовскит ABO_3 частичное замещение A или B-катионов на катионы с меньшей степенью окисления приводит к возникновению кислородных вакансий в кристаллической решетке, необходимых для поддержания электронейтральности кристалла. Кислородные вакансии облегчают миграцию кислород-ионов что приводит к росту кислород-ионной проводимости. Впервые влияние допантов на кислород-ионную проводимость было описано в литературе для оксидов на основе $CaTiO_3$ [53].

Величина ионной проводимости оксидов LSM и LSS обусловлена концентрацией кислородных вакансий. Для обоих оксидов дополнительные кислородные вакансии возникают при замене La^{3+} на Sr^{2+} (уравнение 1.3.3). Для оксида LSM, кроме того, вакансии могут образовываться при частичном восстановлении Mn^{4+} до Mn^{3+} а также при термически индуцированной реакции разложения Mn^{3+} до Mn^{2+} [54]

В работе [55] проведены измерения скорости диффузии кислорода в материале $La_{1-x}Sr_xMnO_{3\pm\delta}$ в зависимости от температуры, pO_2 и концентрации Sr методом изотопного обмена. Показано что скорость диффузии кислорода растет с ростом температуры и со снижением парциального давления кислорода. Для состава $La_{0,9}Sr_{0,1}MnO_{3\pm\delta}$ коэффициент диффузии при 1000 ºС составляет $10^{-12} – 10^{-11}$ см^2/с что в три раза меньше кобальтина лантана демонстрирующего высокую каталитическую активность по отношению к процессу восстановлена кислорода на катоде. Тем

не менее, энергии активации кислородного транспорта близки, 278 и 270 кДж/моль соответственно. Показано, что ионы кислорода в объёме оксида $La_{0,9}Sr_{0,1}MnO_{3\pm\delta}$ диффундируют по вакансионному механизму. Тем не менее, рассчитанная кислород-ионная проводимость для материала $La_{0,9}Sr_{0,1}MnO_{3\pm\delta}$ при 1000 °C очень мала $2{,}09\times10^{-6}$ См/см. Авторами [56] методом поляризации Гебба-Вагнера была определена кислород-ионная проводимость для $La_{0,9}Sr_{0,1}MnO_{3\pm\delta}$ которая равна $5{,}9\times10^{-8}$ См/см при 800 °C. С ростом содержания *Sr* ионная проводимость растет до $1{,}7\times10^{-4}$ См/см при 800 °C для состава $La_{0,65}Sr_{0,35}MnO_3$ [54].

В отличие от LSM, коэффициент диффузии оксидов на основе $LaScO_3$ находится в пределах 10^{-8} – 10^{-7} см^2/с [57], а кислород-ионная проводимость значительно выше. При 800 °C в сухом водороде общая проводимость (которая становится чисто кислород-ионной) составляет порядка 6-8 $\times10^{-3}$ См/см [58, 59]

Кислород-ионная проводимость демонстрирует однозначную линейную корреляцию с термическим расширением (рис. 1.4) указывающую на доминирующую роль влияния кислородных вакансий на электропроводность и термическое расширение. Дефицит кислорода в анионной подрешётке для нейтральности заряда компенсируется дефектами внутри катионной подрешётки, представляющими дефицит заряда, что приводит к потере электростатических сил притяжения, увеличивая термическое расширение.

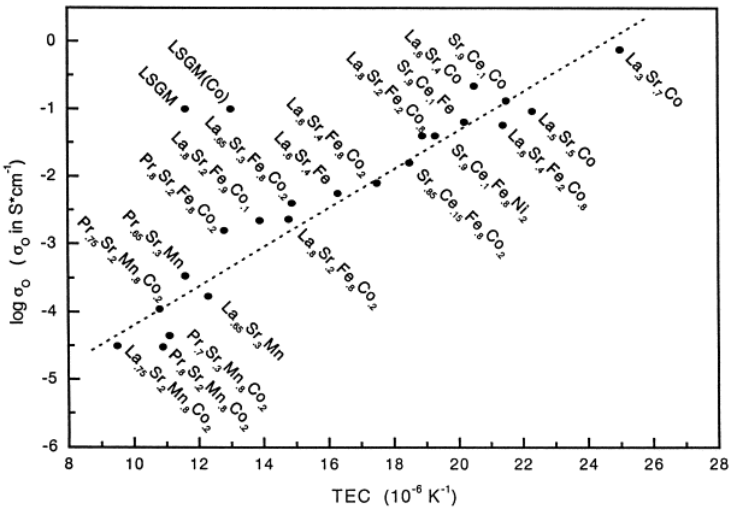


Рисунок 1.4 – Корреляция между коэффициентом термического расширения (30–1000 °C) и ионной проводимостью σ_O (800 °C, воздух) для перовскитоподобных оксидов [54]

1.4.2. Механизмы переноса протонов

Оксиды типа перовскит ABO_3 также хорошо известны как базовая структура для протонного транспорта. Формирование протонных дефектов в акцепторно допированных оксидах типа перовскита происходит в результате экзотермической реакции гидратации по реакции [60, 61]:

$$H_2O + V_O^{\bullet\bullet} + O_O^{\times} = 2OH_o^{\bullet}, \quad (1.18)$$

где, согласно символике Крёгера-Винка, $V_O^{\bullet\bullet}$ соответствует вакансиям кислорода; $O_O^{\times}$ кислороду в решетке оксида; $OH_o^{\bullet}$ протонному дефекту локализованному вблизи позиции кислорода.

В соответствии с законом действующих масс, константу равновесия K_H реакции гидратации 1.18 можно записать:

$$K_H = \frac{[OH_o^{\bullet}]^2}{[O_O^{\times}][V_O^{\bullet\bullet}]pH_2O}, \quad (1.19)$$

Таким образом, из уравнения видно, что концентрация протонных дефектов будет зависеть от количества кислородный вакансий и парциального давления паров воды. Было принято считать, что концентрация протонных дефектов прямо пропорциональна концентрации кислородных вакансий, которая задается количеством введённых акцепторных примесей. Однако, в

работах [60] показано, что не все кислородные вакансии в кристаллической решетке могут участвовать в протонном транспорте. Для материала $SrCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ концентрация протонных дефектов достигает всего одну треть от концентрации кислородных вакансий. Это объясняют неэквивалентностью кислородных вакансий, образующихся в разных кристаллографических позициях O1 и O2. В работе [33] показано что протонные дефекты в гидратированном оксиде $La_{0,8}Sr_{0,2}ScO_{3-\delta}$ локализуются преимущественно в позиции кислорода O1 (4*c*).

Сам по себе протон водорода H^+ как отдельная частица в кристаллической решетке существовать не может и локализуется вблизи кислорода через образование водородной связи. На сегодняшний день выделяют несколько возможных механизмов протонного транспорта в оксидах типа перовскит. Наиболее широко распространённым является механизм Гроттгуса [8], включающий в себя стадии активационного перескока протона от одного атома кислорода к другому и переориентации (вращении) протонного дефекта в кристаллической решетке. Переориентационное движение протонного дефекта осуществляется посредством процесса вращательной диффузии протона вокруг иона кислорода что облегчает последующий прыжок. Причем перескок может осуществляется как с разрывом водородной связи H – O так и без разрыва. В случае перескока протона между двумя ионами кислорода без разрыва связи o – H…O ↔ O…H – O механизм транспорта называется туннельным (рис.1.5).

Энергия активации таких перескоков составляет около 0,5 ± 0,1 эВ и зависит от степени искажения кристаллической решетки: чем больше отклонение от идеальной кубической решетки, тем ближе атомы кислорода друг к другу и тем легче осуществляется перескок протона водорода.

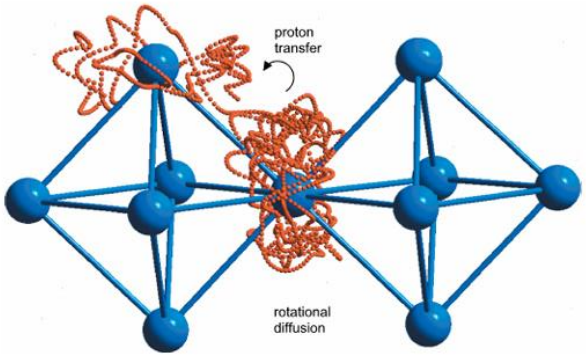


Рисунок 1.5 – Механизм протонного транспорта, показывающий стадии вращения и перескока протона [8]

Искажения октаэдров в кристаллической решетке вносят значительный вклад в скорость протонного транспорта. При наклонах октаэдров сокращаются расстояния между соседними кислородами, по которым могут реализовываться быстрые маршруты диффузии протонов. В зависимости от размеров ионного радиуса B-катиона и степени искажения кристаллической решетки формируются либо одномерные маршруты (рис.1.6а), либо трехмерные (рис.1.6б). Вид маршрута движения протона можно предположить на основании длин связей O – O между октаэдрами и внутри октаэдров. Для титаната кальция [62] были описаны 1D зигзагообразные маршруты проводимости вдоль оси b кристаллической решетки. Введение скандия приводит к образованию более развитых 3D маршрутов что способствует увеличению подвижности протонов. В работе [12] показана смена маршрута протонного транспорта с 3D на 1D с уменьшением ионного радиуса B-катиона в ряду оксидов $La_{0,9}Sr_{0,1}ScO_{3-\delta}$, $La_{0,9}Sr_{0,1}InO_{3-\delta}$, $La_{0,9}Sr_{0,1}LuO_{3-\delta}$, что приводит к снижению подвижности протонов и, следовательно, протонной проводимости.

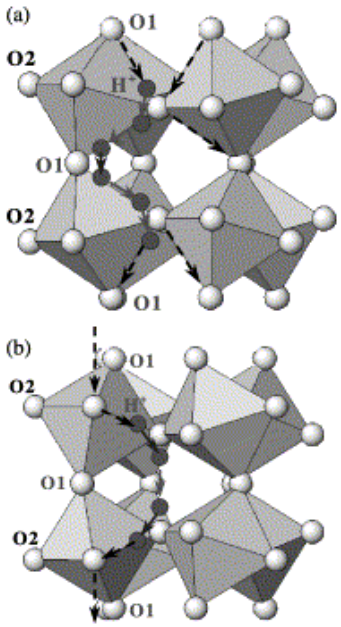


Рисунок 1.6 – Маршруты движения протонов в оксидах типа перовскита: (а) одномерный; (б) трехмерный [12]

В оксидах на основе манганитов лантана впервые в 2019 году в работе [63] показана возможность протонного транспорта в увлажненном воздухе в оксидах типа перовскит $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (x = 0,1; 0,2; 0,3), причем концентрация протонных дефектов растет с ростом содержания Sr и достигает максимального значения при x = 0,3 при температуре около 400 °С.

Оксиды на основе манганита лантана не рассматривались как материалы способные обладать протонной проводимостью. Способность к гидратации оксидов $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ объясняют [63] взаимодействием кислородных вакансий с молекулами воды, как и в протон-проводящих оксидах типа перовскит:

$$O_O^{\times} + V_O^{\bullet\bullet} + H_2O(g) \leftrightarrow 2OH_O^{\bullet} \quad (1.20)$$

В $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ установлено равновесие между вакансиями кислорода и кислородом газовой фазы:

$$V_O^{\bullet\bullet} + 1/2O_2 \rightarrow O_O^{\times} + 2h^{\bullet}, \quad (1.21)$$

где $h^{\bullet}$ – электронная дырка. Если дырочные дефекты локализованы на уровне O2p, как например в случае оксида LSS, уравнение 1.21 переписывается с учетом кислородной дырки ($O_O^{\bullet}$):

$$V_O^{\bullet\bullet} + 1/2O_2 + O_O^{\times} \rightarrow 2O_O^{\bullet} \quad (1.22)$$

Протоны и дырочные носители находятся в равновесии в соответствии с уравнением:

$$H_2O + 2O_O^{\bullet} \rightarrow 2OH_O^{\bullet} + 1/2O_2 \quad (1.23)$$

Объединение уравнений 1.4.5 и 1.4.6 дает уравнение 1.4.3. В случае LSM связь между $V_O^{\bullet\bullet}$ и O_2 включает изменение валентности ионов Mn, поэтому уравнение 1.21 модифицируется следующим образом:

$$V_O^{\bullet\bullet} + \frac{1}{2}O_2 + O_O^{\times} + 2Mn_{Mn}^{\times} \rightarrow 2O_O^{\times} + 2Mn_{Mn}^{\bullet} \quad (1.24)$$

Комбинирование уравнений 1.22 и 1.24 приводит к реакции гидратации, опосредованной окислением марганца:

$$Mn_{Mn}^{\times} + V_O^{\bullet\bullet} + O_O^{\bullet} + H_2O \leftrightarrow Mn_{Mn}^{\bullet} + 2OH_O^{\bullet} \quad (1.25)$$

Уравнение 1.25 предполагает, что для образования протонного дефекта в оксиде LSM должны присутствовать дырки, локализованные на кислороде. Как сообщалось [64, 65] в оксидах $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ могут образовываться дырочные дефекты на кислороде кристаллической решетки за счет сильной гибридизации Mn3d−O2p.

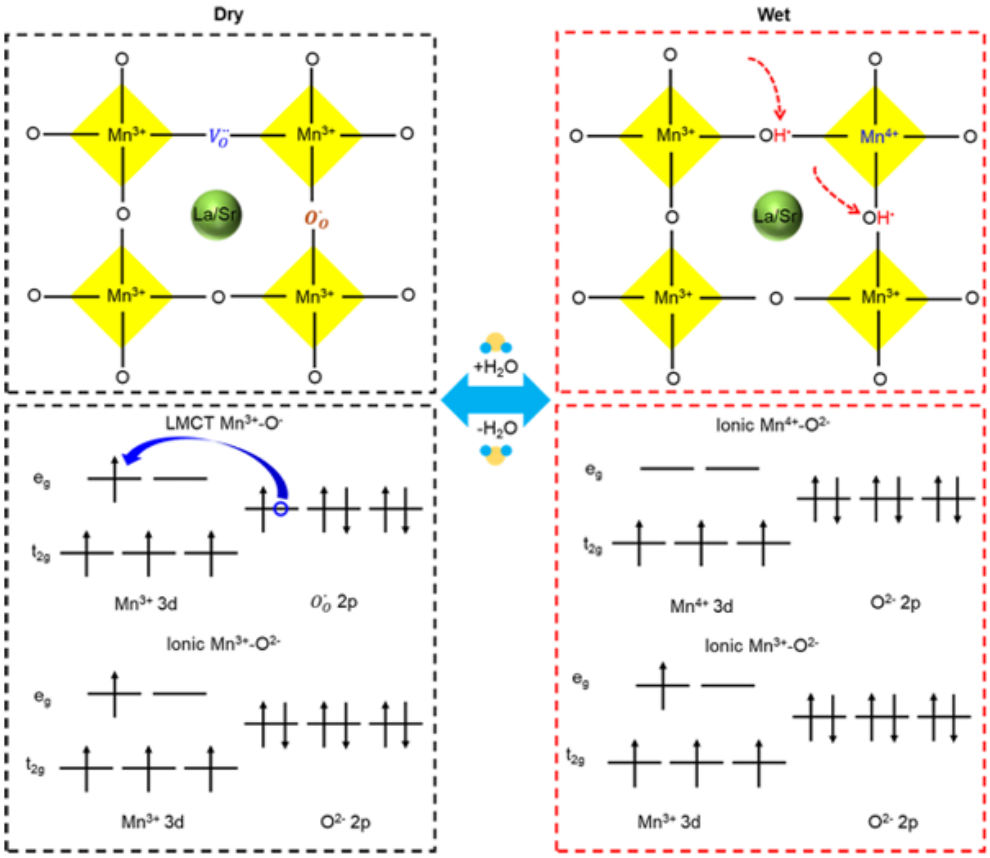


Рисунок 1.7 – Механизм реакции гидратации/дегидратации для оксидов $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ [63]

Схематическая модель реакции гидратации/дегидратации оксидов $La_{1-x}Sr_xMnO_3$показана на рисунке 1.7. Предполагается что дырочные дефекты локализуются на кислороде кристаллической решетки. Протонные дефекты встраиваются на место дырки вызывая окисление соседних катионов марганца с Mn^{3+} до Mn^{4+}, одновременно увеличивая локальное координационное число вокруг катионов Mn. Таким образом, конфигурация $Mn^{3+}-O^{-}$ превращается в $Mn^{4+}-O^{2-}$.

1.4.3. Электронные носители заряда

В основе электропроводности $LaMnO_3$ лежит механизм двойного обмена (рисунок1.8), или по-другому его называют механизмом Зенера, в честь фамилии ученого который впервые показал подобный вид транспорта заряда для оксидов со структурой перовскита [66]. Кристаллическое поле, создаваемое кислородными октаэдрами, расщепляет $3d$ – орбиталь иона марганца на верхний подуровень e_g и нижний t_{2g}.

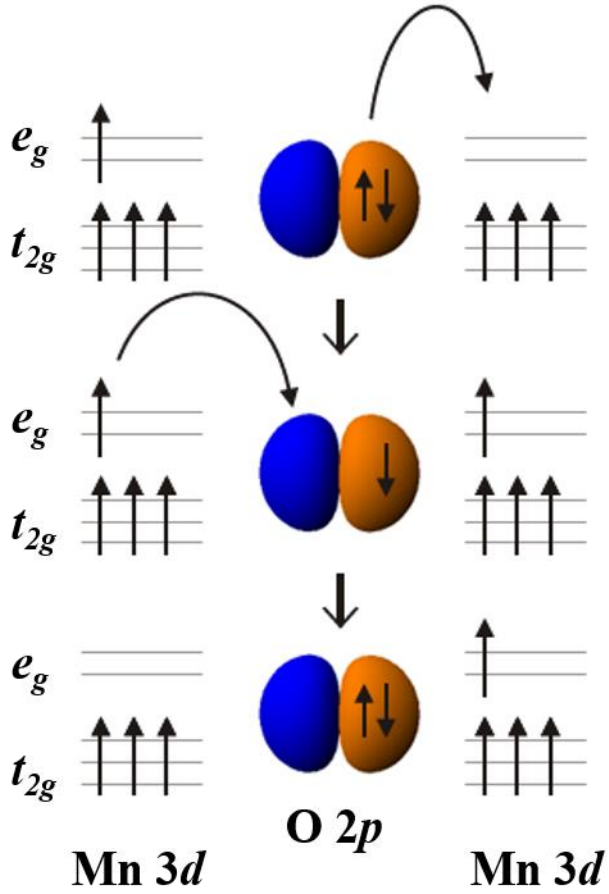


Рисунок 1.8 – Механизм двойного обмена

Подвижные электроны на e_g подуровне (или e_g дырки) туннелируют через кислородные $2p$-орбитали которые сильно гибридизованы с $3d$-орбиталями марганца. Движение электрона/дырки осуществляется по цепочке $Mn^{+3}(e_g) – O(2p) – Mn^{+4}(e_g)$. На первом этапе электрон туннелирует с $2p$ уровня кислорода на свободный e_g подуровень иона Mn^{+4}. Далее электрон с подуровня e_g иона Mn^{+3} туннелирует на свободное место на $2p$ уровне кислорода. Таким образом происходит перенос электрона/дырки от одного иона марганца к другому через общий кислород. По этой причине, проводимость e_g электронов/дырок зависит от особенностей связи Mn – O – Mn и отклонения углов связи от 180º в кристаллической решетке [65]. Например, проводимость в ромбической фазе оксида $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x \approx 0{,}17$) выше по сравнению с проводимостью орторомбической фазы, при этом искажения углов в ромбической фазе меньше чем в орторомбической [41].

Поскольку механизм двойного обмена реализуется при наличии свободных и заполненных e_g подуровней, величина проводимости зависит от соотношения Mn^{3+}/Mn^{4+} и зависит от акцепторного допирования La-подрешетки. Так, например в работе [49] показано, что наибольшей проводимостью обладает оксид $La_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$, $\sigma \approx 450$ См/см при 800 °C, с соотношением Mn^{3+}:Mn^{4+} = 50:50 ат. % и электронным типом проводимости. Для [Sr] = 0,1 общая проводимость составляет ~140; 56; 25 См/см при 800, 700, 600 °C соответственно, а тип проводимости соответствует дырочному. Увеличение содержания Sr > 0,5 приводит к снижению проводимости.

1.5. Постановка цели и задач исследования

Таким образом, анализ литературы показал, что для перспективного электролита LSS до сих пор не предложено эффективных катодных материалов, обладающих тройной (кислород-ионной, протонной и электронной) проводимостью, необходимой для работы ПКТЭ при 500–700 °C. Твёрдые растворы $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$, объединяющие свойства протонного проводника LSS и электронного проводника LSM, рассматриваются как основа для создания эффективных катодов, однако систематические данные об их структуре, дефектности и транспортных свойствах отсутствуют.

Исходя из этого, **целью** настоящей работы является установление взаимосвязей между условиями синтеза, химическим составом, кристаллической структурой и функциональными свойствами твёрдых растворов $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$ (x = 0 – 1) и оценка их применимости в составе катодных материалов протон-керамических топливных элементов.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие **задачи**:

1. Разработка методик синтеза новых твердофазных материалов системы $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$. Выявление влияния условий синтеза на фазообразование и микроструктуру исследуемых материалов.

2. Синтез ряда новых твердофазных материалов $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$ (x = 0; 0,02; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0) и определение области их гомогенности.

3. Установление закономерностей влияния концентрации Mn на кристаллическую структуру, микроструктуру, термическое расширение оксидных материалов $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$.

4. Исследование химической стабильности исследуемых материалов в восстановительной атмосфере (водород) и в контакте с электролитом LSS при рабочих температурах ПКТЭ.

5. Изучение электропроводности исследуемых оксидов в зависимости от температуры, состава газовой фазы и парциального давления кислорода; выявление доминирующих механизмов проводимости в зависимости от содержания марганца в системе оксидов.

6. Исследование поляризационного сопротивления симметричных ячеек с катодами на основе исследуемых материалов в контакте с электролитом LSS в зависимости от температуры и влажности газовой фазы; демонстрация возможности использования материалов $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$ в составе ПКТЭ.

Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Методы синтеза образцов

Синтез исследуемых оксидов $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$ (x = 0; 0,02; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1) (далее LSSM2, LSSM5, LSSM10 и так далее до LSM) осуществляли тремя способами: твердофазным методом (**LSSM-ТФ**), методом соосаждения (**LSSM-СО**) и цитрат-нитратным методом (**LSSM-ЦН**). В качестве реактивов использовали оксид лантана La_2O_3 (ос.ч., ОАО «Завод редких металлов», Новосибирск, Россия), оксид скандия Sc_2O_3 (х.ч., ООО «Завод редких металлов», Новосибирск, Россия), карбонат стронция $SrCO_3$ (х.ч., ОАО «Акрон», Великий Новгород, Россия) и оксид марганца MnO_2 (ч, ООО «Унихим», Санкт-Петербург, Россия). Карбонат стронция и оксид марганца предварительно осушали при 120 °С 12 ч в сушильном шкафу. Для оксидов предварительно определяли коэффициенты потери массы при высокотемпературном прокаливании. В методе соосаждения применяли сульфат марганца $MnSO_45H_2O$ (х.ч., ООО «Унихим», Санкт-Петербург, Россия).

Из полученных порошков изготавливали образцы в виде таблеток различного диаметра (6 и 14 мм) толщиной ~2-3 мм, прямоугольных параллелепипедов длиной 12-15 мм с помощью лабораторного одноосного гидравлического пресса Lab Tools ПЛГ–20 в стальных пресс-формах под давлением 2тс/см^2.

2.1.1. Твердофазный метод

Стехиометрические количества La_2O_3, Sc_2O_3, MnO_2, $SrCO_3$ по катионам оксида LSSM подвергали совместному помолу в планетарной шаровой мельнице Retsch PM100 со скоростью 400 об/мин 40 минут с добавлением изопропилового спирта, материал барабана и помольные шары из стабилизированного диоксида циркония. Далее порошок сушили и отжигали при варьировании температуры в пределах 1200 – 1400°С и времени выдержки в течение 2-22 часов соответственно, как в виде порошка, так и в спрессованном виде.

2.1.2. Цитрат-нитратный метод

Стехиометрические количества La_2O_3, Sc_2O_3, MnO_2, $SrCO_3$ по катионам оксида LSSM переводили в раствор нитратов при кипячении с азотной кислотой. Далее в раствор добавляли лимонную кислоту при соотношении 3:1 на массу оксида. Раствор выпаривали раствор до инициирования реакции горения. Полученный порошок отжигали при температуре 1200°C в течение 2 часов.

2.1.3. Метод соосаждения

Стехиометрические количества La_2O_3, Sc_2O_3, $SrCO_3$ переводили в раствор нитратов при кипячении с азотной кислотой. После полного растворения оксидов в стакан добавляли навеску $MnSO_4 \cdot 5H_2O$. Полученный раствор подавали из бюретки со скоростью 0,2 мл/с в раствор NH_4OH при постоянном перемешивании. Полученную суспензию отстаивали и фильтровали. Осадок промывали дистиллированной водой. Далее порошок сушили и отжигали при варьировании температуры в пределах 1200 – 1300°C и времени выдержки в течение 2-7 часов соответственно.

2.2. Методы аттестации исследуемых оксидов

2.2.1. Метод рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа

Рентгенофазовый анализ (**РФА**) порошков, полученных при растирании спеченных керамических образцов, проводили на дифрактометре XRD-6000 (Shimadzu, Япония) в CuKα- излучении в диапазоне углов 2θ от 20° до 80° со скоростью сканирования 1°/мин и шаг сканирования 0,02° при комнатной температуре в воздушной атмосфере. Время выдержки в каждой точке составляло 2*c*. Для определения фазового состава порошков использована база данных PDF ICDD.

Теоретический объем элементарной ячейки исследуемых материалов рассчитывали по формуле (2.1):

$$V_{\text{теор}} = 4 \cdot a^3, \tag{2.1}$$

где a – параметр псевдокубической ячейки, определяемый для $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$ по формуле (2.2):

Псевдокубический параметр определяли по формуле (2.2):

$$a = \frac{A}{\sqrt{2}} \cdot (r_A + r_O) + B \cdot (r_B + r_O) + C, \quad (2.2)$$

где A, B, C – эмпирические параметры, равные 0,816, 1.437, -0,59067, соответственно; r_A, r_B – ионные радиусы катионов A и B катионов, где r_A рассчитывали по формуле (2.3):

$$r_A = 0{,}9 \cdot r_{La} + 0{,}1 \cdot r_{Sr,} \quad (2.3)$$

а r_B рассчитывали по формуле (2.4):

$$r_{\mathrm{B}} = (1 - x) \cdot r_{Sc} + x \cdot r_{Mn,} \quad (2.4)$$

где $r_{La}, r_{Sr}, r_{Sc}, r_{Mn}$ – ионные радиусы катионов La^{3+} (1,36 Å, КЧ=12), Sr^{2+} (1,44 Å, КЧ=12), Sc^{3+} (0,75 Å, КЧ=6), Mn^{3+} и Mn^{4+} (0,645 Å и 0,58 Å, КЧ=6) соответственно; $r_O -$ средний ионный радиус аниона O^{2-} по Шеннону, равный 1,38 Å [67].

Структурные параметры были оценены с использованием уточняющего анализа по методу Ритвельда [68] с помощью программного обеспечения GSASII [69]. Структурные уточнения проводили без разделения степени окисления марганца. Заселенности позиций по кислороду O1 и O2 были зафиксированы на основании литературных данных [70]. Заселенности катионных позиций принимали равными формульным значениям. Соответствия между экспериментальными данными и предложенными моделями составляли Rp <5,0% и Rwp <5,0% для всех оксидов.

2.2.2. Метод рентгенофлуорисцентного анализа

Качественный и количественный анализ образцов проводили методом рентгенофлуоресцентного анализа на энергодисперсионном спектрометре EDX-720P (Shimadzu, Япония) в режиме вакуумирования.

2.2.3. Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

Упрощённая схема использованного в работе рентгеновского фотоэлектронного спектрометра ЭМС-3 с аппаратурой для продувки рабочей

камеры прибора инертными газами особой чистоты и держателя образца представлена на рис. 2.1.

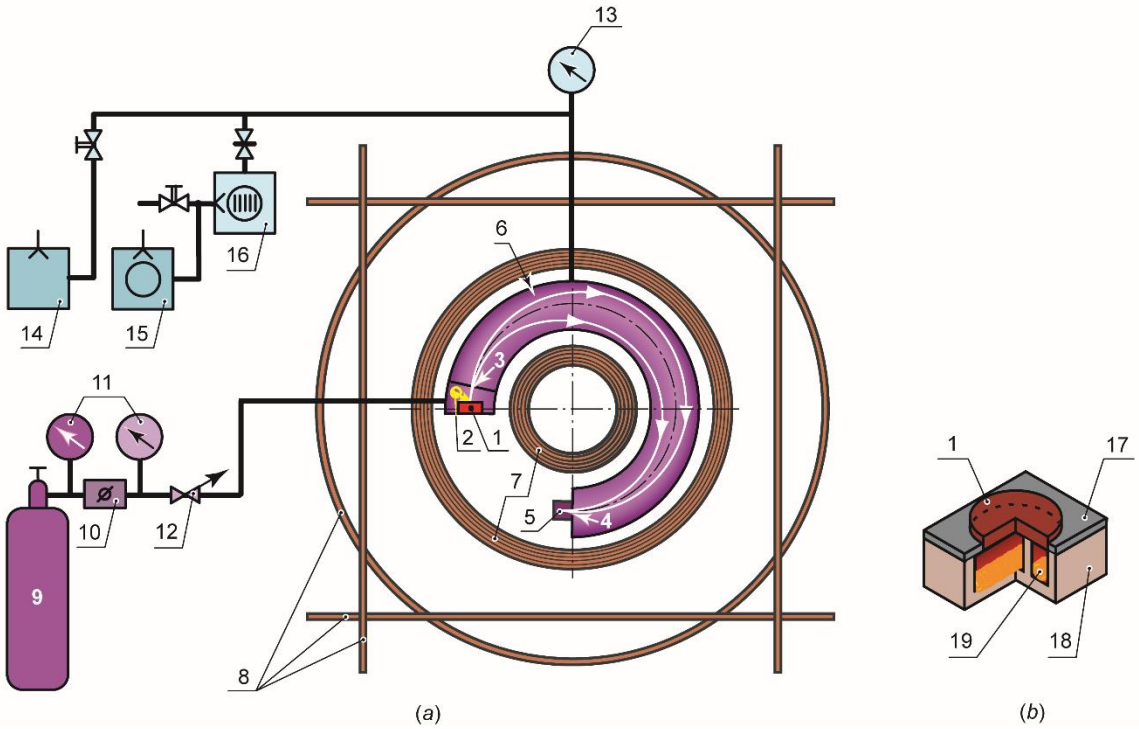


Рисунок 2.1 – Упрощённая схема спектрометра ЭМС-3 (*a*) и держателя образца твёрдого электролита (*b*): 1 – исследуемый образец; 2 – рентгеновская трубка; 3 – входная щель энергоанализатора; 4 – выходная щель энергоанализатора; 5 – детектор электронов; 6 – вакуумная рабочая камера; 7 – фокусирующие катушки энергоанализатора; 8 – катушки компенсации внешних магнитных полей; 9 – баллоны с аргоном особой чистоты; 10 – редуктор; 11 – манометры; 12 – регулируемый натекатель; 13 – вакуумметр; 14, 15 – форвакуумные насосы; 16 – турбомолекулярный насос; 17 – пластина-эталон из высокочистого графита; 18 – керамический корпус держателя образца; 19 – танталовая нагревательная спираль

Исследования проводили на образцах твёрдого электролита в форме диска 1 диаметром 10 и толщиной 2 мм. Рабочую поверхность исследуемого образца зачищали алмазным шлифовальным бруском и промывали этиловым спиртом. Подготовленный образец помещали в отверстие графитовой

пластины 17, обеспечивающей контакт с массой прибора и служащей эталоном для калибровки шкалы энергии связи E_B (максимум интенсивности пика C1*s*-фотоэлектронов графита принимали за 284.5 эВ). Пластину с образцом устанавливали на керамический корпус 18 с помещённой в его пазах танталовой спиралью, выполненной с возможностью резистивного нагрева постоянным током. Держатель с образцом устанавливали в рабочую камеру прибора с рентгеновской трубкой 2 с алюминиевым анодом, охлаждаемым проточной водой, при анодном напряжении 11 кВ и токе анода 25 мА. Электронно-оптическая система спектрометра, включающая входную 3 и выходную 4 щели и детектор электронов 5, смонтирована в бронзовой вакуумной камере 6. Фокусировка электронов с заданной кинетической энергией обеспечивается катушками 7, а компенсация внешних магнитных полей и аберраций электронно-оптической системы – катушками 8.

Система подачи аргона особой чистоты включает расходный баллон 9, редуктор 10 с контрольными манометрами 11 и регулируемый натекатель 12. Вакуумметр 13 служит для контроля давления газа в рабочей камере спектрометра. Откачка рабочей камеры обеспечивается вакуумно-откачной станцией, включающей форвакуумные насосы 14 и 15 и турбомолекулярный насос 16.

Давление аргона особой чистоты в рабочей камере прибора поддерживали равным 10^{-2} Па при непрерывной продувке и откачке газа для удаления летучих продуктов, выделяемых образцами при нагревании. Регистрацию спектров фотоэлектронов образцов твёрдого электролита осуществляли при температуре 100, 200, 400, 600 и 800 °C. При каждом значении температуры образца регистрировали обзорный спектр образца, спектры остовных уровней C1*s*, La4*d*, La3*d*, Mn3*s*, Mn2*p*, O1*s*, Sc3*p*, Sr3*d* и спектр валентной полосы (E_B = 0–50 эВ).

Математическую обработку результатов эксперимента, вычитание фона по Ширли [16] и разложение полученных спектров на базисные компоненты, проводили с использованием программы Fityk 0,9.8.

2.2.4. Метод растровой электронной микроскопии с рентгеновским энергодисперсионным микроанализом

Анализ поверхности и поперечного сечения, спеченных керамических образцов, проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием микроскопа JSM-6510 LV (JEOL, Япония) в режимах вторичных (SE) и обратно-рассеянных (BSE) электронов. Элементный анализ поперечного сечения проводили при помощи системы рентгеновского энергодисперсионного микроанализа с безазотным детектором INCA Energy 350/X–max 80 (Oxford Instruments, Великобритания) с активной площадью кристалла 80 мм2 и спектральным разрешением не менее 129 эВ. Предел обнаружения для большинства элементов равен 0,05 ÷ 0,1 мас.%, точность определения состава ± 1 ÷ 2 %.

Измерение размеров частиц и зерен проводили в программе ImageJ с использованием калибровки по масштабной линейке. Погрешность измерений обусловлена разрешением микрофотографий и составляет не более 0,03 мкм.

Поперечное сечение образцов исследовали на шлифах, изготовленных путем заливки под вакуумом керамических образцов в эпоксидную смолу с последующей шлифовкой и полировкой с использованием алмазных суспензий.

Перед проведением исследования методом РЭМ на изучаемые материалы напылением наносили тонкие (~10 нм) платиновые покрытия с использованием системы Q150T ES (Quorum Technologies, Великобритания).

2.2.5. Метод определения кажущейся плотности

Фактическая пористость исследуемых образцов была определена методом гидростатического взвешивания в керосине [ГОСТ 2409-2014 «Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения»; ГОСТ 15139-69 Методы определения плотности (объемной массы):

$$\rho_{\text{эксп}} = \frac{\rho_{\text{кер}} \cdot m_1}{(m_2 - m_3)}, \quad (2.5)$$

где $\rho_{\text{кер}}$ – плотность керосина, m_1 – масса сухого образца, m_2 – масса образца, пропитанного керосином, m_3 – масса образца, взвешенного в керосине.

Относительную плотность керамических образцов определяли через следующее соотношение (2.6):

$$\rho = \frac{\rho_{\text{эксп}}}{\rho_{\text{теор}}}, \quad (2.6)$$

где $\rho_{\text{теор}}$ – теоретическая (или рентгенографическая) плотность.

Взвешивание образцов проводили на электронных аналитических весах AND GR–200 с точностью определения массы до 10^{-4} г.

Теоретическую (или рентгенографическую) плотность вычисляли по формуле (2.15):

$$\rho_{\text{теор}} = \frac{M \cdot z}{V \cdot N_A}, \quad (2.7)$$

где M – сумма атомных масс атомов в элементарной ячейке, z – число структурных единиц в ячейке; N_A – число Авогадро, V – объём элементарной ячейки, определенный методом рентгеновской дифракции.

2.3. Метод контактной дилатометрии

Изменение линейных размеров образца в зависимости от температуры замеряли при помощи цифрового измерителя «Tesatronic TT-80» (TESA, Швейцария) с собственным высокоточным измерительным щупом TESA GT 21HP (диапазон измерений ±150 мкм, разрешающая способность 10 нм). Температуру в ячейке контролировали с помощью хромель-алюмелевой термопары (тип К), расположенной вблизи образца. Перед экспериментом проводили калибровку ячейки с целью учета собственного расширения несущей кварцевой части ячейки. Измерение относительного линейного термического расширения было выполнено в диапазоне от 50°C до 800°C с постоянной скоростью нагрева/охлаждения 2°C/мин в условиях осушенного воздуха (pH_2O <0,1 кПа). Для создания осушенной атмосферы, воздух циркулировали через колонку с цеолитами.

Коэффициент термического расширения (КТР) определяли по углу наклона температурных зависимостей относительного расширения на линейных участках в координатах $\Delta L / L_o - T(°C)$. Погрешность определения ТКЛР ±0,2 $К^{-1}$.

2.4. Метод синхронного термического анализа

Синхронный термический анализ (СТА) проводи в атмосфере аргона марки «ос. ч. 6.0» с использованием термоанализатора STA Jupiter 449 F3 (Netzsch, Германия) в динамическом режиме до 850 °С со скоростью нагрева 10°С/мин и охлаждения 30°С/мин. Образцы имели одинаковую фракцию 40<d<60 мкм которую формировали пропуская размолотые плотные образцы керамики через сита с соответствующим размером ячейки. Вес образцов для анализа составлял ~15 мг. Сьемка кривых потери массы и тепловых эффектов проходила в платиновых тиглях в атмосфере аргона со скоростью потока 30 мл/мин.

2.5. Оценка химического взаимодействия исследуемых оксидов и их стабильности в атмосфере водорода

Для оценки химического взаимодействия, порошки электролитного материала LSS (отожженного на 1200 °С) и оксидов LSSM80 и LSM смешивали в соотношении 40:60 масс. % соответственно в среде изопропилового спирта в течение 1 ч в планетарной мельнице PM100 (Retch, Германия) в стальном барабане с футеровкой из диоксида циркония, с помольными телами из диоксида циркония. Полученную смесь прессовали и отжигали при 850°С 24 ч. После отжига проводили рентгеноструктурный анализ размолотых образцов.

Для оценки химической стабильности образцов в атмосфере водорода плотно спеченные образцы керамики выдерживали в атмосфере водорода при 900ºС в течение 5 ч. После охлаждения в атмосфере водорода и размола подвергались рентгеноструктурному анализу.

2.6. Метод измерения электропроводности на постоянном токе

Измерения общей проводимости керамических образцов проводили четырехзондовым методом на постоянном токе с использованием автоматического цифрового измерителя RM3545-02 (Hioki, Япония). В качестве потенциаловых электродов использовали платиновую проволоку диаметром 0,3 мм, в качестве токовых электродов – платиновый мелкодисперсный порошок, припеченный к торцам образцов. Температурные зависимости электропроводности измеряли при циркулировании в замкутом контре печи в осушенного воздуха ($pH_2O \leq 0{,}1$ кПа) и увлажненного воздуха ($pH_2O = 2.8$ кПа), а также в восстановительной атмосфере водорода. Значения сопротивления снимали в режиме охлаждения от 900 °С до 400 °С, с шагом 20 – 50 °С и изотермической выдержкой в каждой точке.

Осушенную атмосферу ($pH_2O<0{,}1$ кПа) достигали путем пропускания газа через цеолитные осушители, которые предварительно прокаливали при температуре 300 °С в течение 24 часов. Требуемую влажность газа, циркулирующего в измерительных схемах, устанавливали с помощью термостатируемого сосуда с водой определенной температуры и, соответственно, парциального давления водяного пара. Восстановительную атмосферу в газовом контуре создавали при помощи генератора водорода ЦветХром-6АВ (Россия) (чистота водорода 99,999%).

Расчет удельной проводимости проводили по уравнению:

$$\sigma_{уд} = \frac{l}{S \cdot R} \quad , \tag{2.8}$$

где l – расстояние между «потенциаловыми» электродами образца, S – площадь поперечного сечения образца.

Эффективную энергию активации $E_{акт}$ рассчитывали по углу наклона температурной зависимости проводимости в координатах Аррениуса по формуле:

$$\sigma = A\exp(-Ea/kT) \tag{2.9}$$

2.6.1. Метод измерения электропроводности на постоянном токе при варьировании парциального давления кислорода в газовой фазе

Для изучения электрических свойств образцов при изменении парциального давления кислорода (pO_2) использовали изолированная система, состоящая из измерительной ячейки и блока управления pO_2. Систему герметизировали с помощью вакуумных трубок и герметичных соединений. Циркуляцию газа заданной влажности осуществляли с постоянной скоростью. Концентрацию кислорода в газовом контуре регулировали с помощью электрохимического кислородного насоса на основе иттрий-стабилизированного оксида циркония (ZrO_2 + 10 мол. % Y_2O_3, далее – YSZ), который управлялся блоком регулятора тока насоса «ЭКОН-РК» (Россия). Контроль парциального давления кислорода у образцов осуществляли при помощи потенциометрического кислородного датчика на основе YSZ.

Регулятор ЭКОН-РК позволял изменять и поддерживать значения pO_2 в диапазоне от 0,21 до 10^{-20} атм. с экспериментальной погрешностью поддержания ЭДС сенсора ±0,1 мВ. Измерения проводили в условиях постоянных температур в диапазоне 500 – 700 °С с шагом 100 °С и давлении кислорода с выдержкой от 1 до 3 часов в зависимости от скорости выхода системы в равновесное состояние.

Управление температурой в камере печи осуществляли программируемым регулятором температуры «Термодат-14» (Россия) с точностью ±1°С. Контроль температуры непосредственно у образца проводили с помощью термопары ПП, подключенной к прибору «Овен» ТРМ200,

2.7. Изготовление симметричных электрохимических ячеек

Для создания симметричных ячеек с электролит-поддерживающей конструкцией использовали таблетки из порошка $La_{0,9}Sr_{0,1}ScO_{3-\delta}$ (LSS) который был получен твердофазным методом. Стехиометрические количества La_2O_3, Sc_2O_3 и $SrCO_3$ по составу оксида LSS подвергали совместному помолу в планетарной шаровой мельнице PM100 (Retsch, Германия) со скоростью 400

об/мин в течение 40 мин с добавлением изопропилового спирта (материал барабана и помольные шары из стабилизированного диоксида циркония). Далее порошок сушили и отжигали в прессованном виде при 1450°С в течение 5 ч. После термообработки прессовки растирали и полученный порошок повторно ставили на помол с добавлением 0,5 мас. % Co_3O_4 в качестве спекающей добавки. Затем порошок сушили и формовали таблетки толщиной ~1 мм и диаметром 10 мм. Образцы спекали при 1650 °С в течение 3 ч в засыпке аналогичного состава. Геометрическая плотность полученных электролитных подложек после спекания составляла 96–97% от теоретической. Поверхность всех образцов предварительно зашлифовывали с использованием абразивной бумаги с зернистостью Р2000 для лучшего сцепления с наносимым далее слоем катода.

Для нанесения электродных слоев на электролитную подложку были приготовлены суспензии с порошками катодных материалов, с содержанием керамической фазы и полимерного связующего на основе поливинилбутираля в соотношении 50/50 мас. %.

Катодные суспензии наносили на электролит методом окунания со скоростью вытягивания 2 см/мин с применением трафаретов площадью 0,78–0,80 $см^2$ и припекали при 1300 ℃ в течение 2 ч с выдержками при остывании до 1200 (1 ч) и 1100 ℃ (1 ч).

2.8. Метод импедансной спектроскопии

Методом электрохимической импедансной спектроскопии определяли поляризационное сопротивление исследуемых оксидов, которые выступали в качестве электродов на симметричных ячейках. Исследование электрохимических процессов проводили с использованием потенциостата-гальваностата PS-20 (SmartStat, Россия) в атмосфере увлажненного воздуха (pH2O = 2,35 кПа) и осушенного (pH2O < 0,1 кПа) воздуха в интервале температур 500–700°С с шагом 50 °С в диапазоне частот 3 МГц–0,01Гц с амплитудой переменного напряжения 10 мВ.

Симметричные ячейки в виде таблеток из LSS с нанесенными электродными слоями площадью 0,86 см^2 коммутировали по двухэлектродной четырехпроводной схеме подключения. В качестве токосъёма применяли платиновые сетки и припеченный на поверхности электродов платиновый мелкодисперсный порошок с эквивалентной площадью поверхности.

Анализ экспериментальных спектров импеданса выполняли методом эквивалентных схем. Расчет величины удельного поляризационного сопротивления (R_η) определяли по уравнению:

$$R_\eta = \frac{R_p \times S}{2}, \quad (2.10)$$

где, R_p – поляризационное сопротивление, определённое из спектров импеданса (Ом), S - геометрическая площадь электрода (см^2). Кажущиеся энергии активации (E_a) рассчитывали из температурных зависимостей величин обратных R_η как угол наклона прямой в координатах Аррениуса.

Достоверность импедансных данных проверяли методом Крамерса–Кронига. Для каждого спектра рассчитывали относительные остатки между экспериментальными значениями действительной и мнимой составляющих импеданса и величинами, восстановленными из интегральных преобразований. Критерием пригодности данных служило непревышение остатками уровня ±1 % во всём измеряемом частотном диапазоне. Обработку проводили с использованием программного обеспечения Kramers–Kronig Test [71].

Для характеристики неидеальных ёмкостных свойств использовали элемент постоянной фазы CPE, импеданс которого определяется параметрами Q и n. Эффективную ёмкость каждого релаксационного процесса C_{eff} рассчитывали по формуле Бруга:

$$C_{eff} = Q^{\frac{1}{n}} \left(\frac{R_o R_p}{R_o + R_p} \right)^{\frac{1-n}{n}} \quad (2.11)$$

, где R_o – омическое сопротивление; R_p – поляризационное сопротивление соответствующего R||CPE-элемента. Значения C_{eff} применяли для

качественной интерпретации природы пиков на DRT-спектрах: величины порядка 10^{-7} Ф·см$^{-2}$ рассматривали как характерные для процессов переноса заряда на границе электрод/электролит.

Погрешность измерений составляет около 2% (рисунок 2.2)

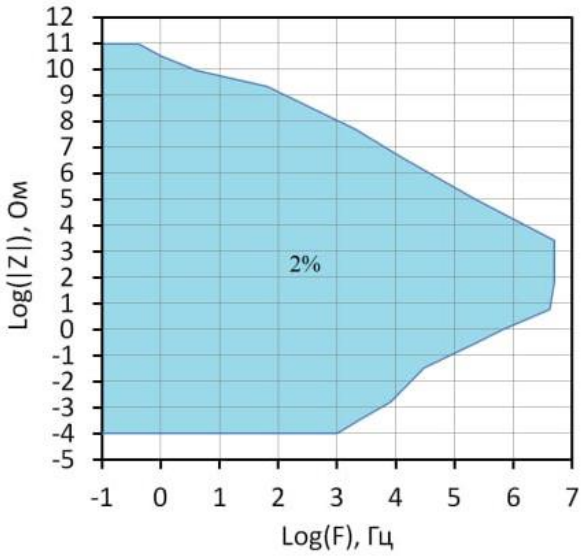


Рисунок 2.2 – Диаграмма точности измерения импеданса для потенциостата-гальваностата PS-20

2.9. Изготовление единичных протонно-керамических топливных элементов

Трубчатые основы для топливных элементов получали методом горячего шликерного литья (ГШЛ) на установке ЭКОН-УГШЛ (Обнинск, Россия). Для изготовления анодных несущих основ использовали кермет NiO:LSS в соотношении 56:44 масс.% и термопластической связки. Термопластическую связку готовили на основе парафина, пчелиного воска и олеиновой кислоты. На отожжённые трубчатые основы наносили функциональные слои методом окунания из суспензии. Функциональный анодный слой и слой электролита LSS спекали совместно при температуре 1450 °C 5 ч со скорость нагрева и охлаждения 100 °C/ч. Катодные функциональные и коллекторные слои припекали совместно при 1300 °C 2 ч со скоростью нагрева 100 °C/ч и охлаждения 200 °C/ч.

2.10. Метод измерения газоплотности

Измерение газопроницаемости трубчатых основ и припеченных слоев электролита проводили на экспериментальной установке, принцип работы которой основан на определении скорости натекания воздуха через образец под действием разности давлений во времени.

2.11. Метод вольтамперометрии единичных протонно-керамических топливных элементов

Измерения единичных топливных ячеек проводили с помощью потенциостата-гальваностата PS-20 (SmartStat, Россия) в диапазоне температур 500 – 700 °C. Топливные ячейки вклеивали на стеклогерметик в измерительную ячейку с разделенным газовым пространством. Для достижения равновесия выдержка при каждой температуре измерения составляла 2 ч, развертка по напряжению осуществлялась от напряжения разомкнутой цепи до 0,3 В. Скорость развертки 10 мВ/с.

Глава 3. ОСОБЕННОСТИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ И СТРУКТУРЫ ОКСИДОВ $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$

3.1. Расчет фактора толерантности Гольдшмидта

В настоящей работе базовую структуру оксида $La_{0,9}Sr_{0,1}ScO_{3-\delta}$ допировали в подрешетку Sc ионами Mn. Исходный оксид обладает структурой перовскита общей формулы ABO_3 с пространственной группой *Pnma*. Данная структура обладает орторомбическими искажениями в виде наклонов октаэдров от идеальной кубической перовскитоподобной структуры. При допировании B-подрешетки структуры ионами с различным от скандия ионным радиусом, количество искажений может достигнуть критического для разрушения фазы. Предварительная оценка возможности образования твердого раствора $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3-\delta}$ была проведена при помощи расчета фактора толерантности Гольдшмидта по формуле:

$$t = \frac{n_{La}\cdot r_{La}+n_{Sr}\cdot r_{Sr}+r_o}{\sqrt{2}\cdot(n_{Sc}\cdot r_{Sc}+n_{Mn}\cdot r_{Mn}+r_o)}, \quad (3.1)$$

где n – мольная доля катионов, $r_{La}, r_{Sr}, r_{Sc}, r_{Mn}$ – ионные радиусы катионов La^{3+} (1,36 Å, КЧ=12), Sr^{2+} (1,44 Å, КЧ=12), Sc^{3+} (0,75 Å, КЧ=6), Mn^{3+} и Mn^{4+} (0,645 Å и 0,58 Å, КЧ=6) соответственно; r_O – средний ионный радиус аниона O^{2-} по Шеннону, равный 1,38 Å.

Поскольку ион марганца обладает переменной степенью окисления и в кристаллической структуре может находится в степени окисления +3 и +4, расчеты проводили для высокоспинового и низкокоспинового состояний марганца (рис.3.1).

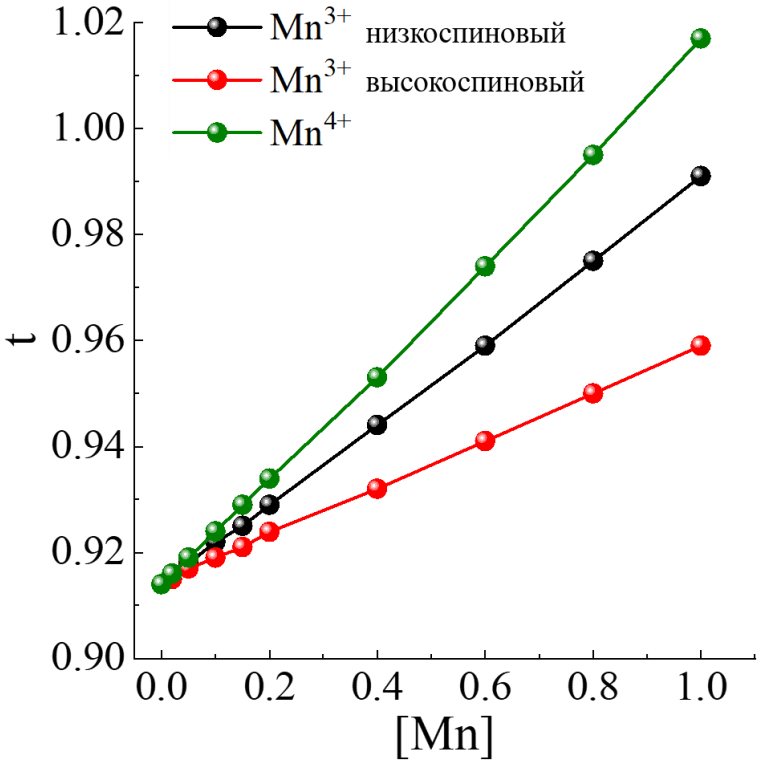


Рисунок 3.1 – Фактор толерантности Гольдшмидта для оксидов ситемы $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$ в зависимости от концентрации Mn и его степени окисления

Фактор толерантности для всех составов, лежит в диапазоне $0,9 \leq t \leq 1$, что указывает на отсутствие препятствий для образования устойчивых структур, связанных с размерами ионных радиусов катионов во всем диапазоне допирования. Кроме того, нет структурных ограничений нахождения марганца, связанных с нахождением марганца в степенях окисления +3 либо +4 в высокоспиновом и низкоспиновом состояниях.

Из рисунка видно, что с ростом содержания Mn, фактор толерантности приближается к 1, что может говорить об уменьшении степени отклонения от кубической структуры типа перовскита в составах с большим содержанием Mn. Структура типа перовскита с наименьшим количеством искажений для состава $x = 1$ возможна при степени окисления Mn^{+3} в низкоспиновом состоянии. Переход в выскоспиновое состояние приводит к увеличению отклонения фактора толерантности от 1. Для состава $x = 0,8$ структура с

наименьшим количеством отклонений от кубической возможна в случае преимущественной степени окисления Mn^{+4}.

3.2. Влияние методов синтеза на параметры фазообразования

Для оценки влияния метода синтеза на параметры фазообразования был выбран оксид $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{0,4}Mn_{0,6}O_{3-\delta}$ (LSSM) как состав с промежуточным содержанием марганца в соединении. Синтезировали оксид LSSM методами соосаждения (LSSM-СО), твердофазным (LSSM-ТФ) и цитрат-нитратным (LSSM-ЦН). Твердофазный синтез осуществляли в двух вариациях: совместное прокаливание смешанных прекурсоров в виде порошка (LSSM-ТФ2) и в виде спрессованных таблеток (LSSM-ТФ1). На рисунке 3.2а показаны рентгенограммы образцов LSSM-СО, LSSM-ТФ1, LSSM-ТФ2, LSSM-ЦН после прокалки при 1200 ºС. Видно наличие примесных пиков на дифрактограммах образцов LSSM-СО, LSSM-ТФ1, LSSM-ТФ2.

На дифрактограмме LSSM-СО присутствуют примесные пики, соответствующие оксидам прекурсоров La_2O_3 и Sc_2O_3, которые, вероятно, не прореагировали при данных режимах термообработки. При повышении температуры прокаливания образца LSSM-СО до 1300 °С (рис.3.2в) с сохранением времени выдержки 2 ч интенсивность примесных пиков уменьшается. Примесные пики полностью исчезают на дифрактограмме образца LSSM-СО при температуре 1300 °С и увеличении продолжительности времени температурной выдержки до 7 ч.

В случае синтеза порошков твердофазным методом помимо La_2O_3 наблюдается формирование примесной фазы в виде $LaScO_3$. Прокаливание LSSM-ТФ1 в виде прессовки при температуре 1200 °С, облегчает протекание твердофазной реакции, за счет увеличения площади контакта прекурсоров. Пики примесных фаз присутствуют, но в меньшей степени. При температуре 1300°С (рис.3.2г) и времени выдержки 2 ч разница в рентгенограммах порошков, полученных синтезом в прессовке и в виде порошка, незаметна. Лучший результат для образцов LSSM-ТФ показал метод с температурой

отжига 1400°С и временем выдержки 10 ч, в этом случае формируется оксид с наименьшим количеством примесных фаз (рис. 3.2б).

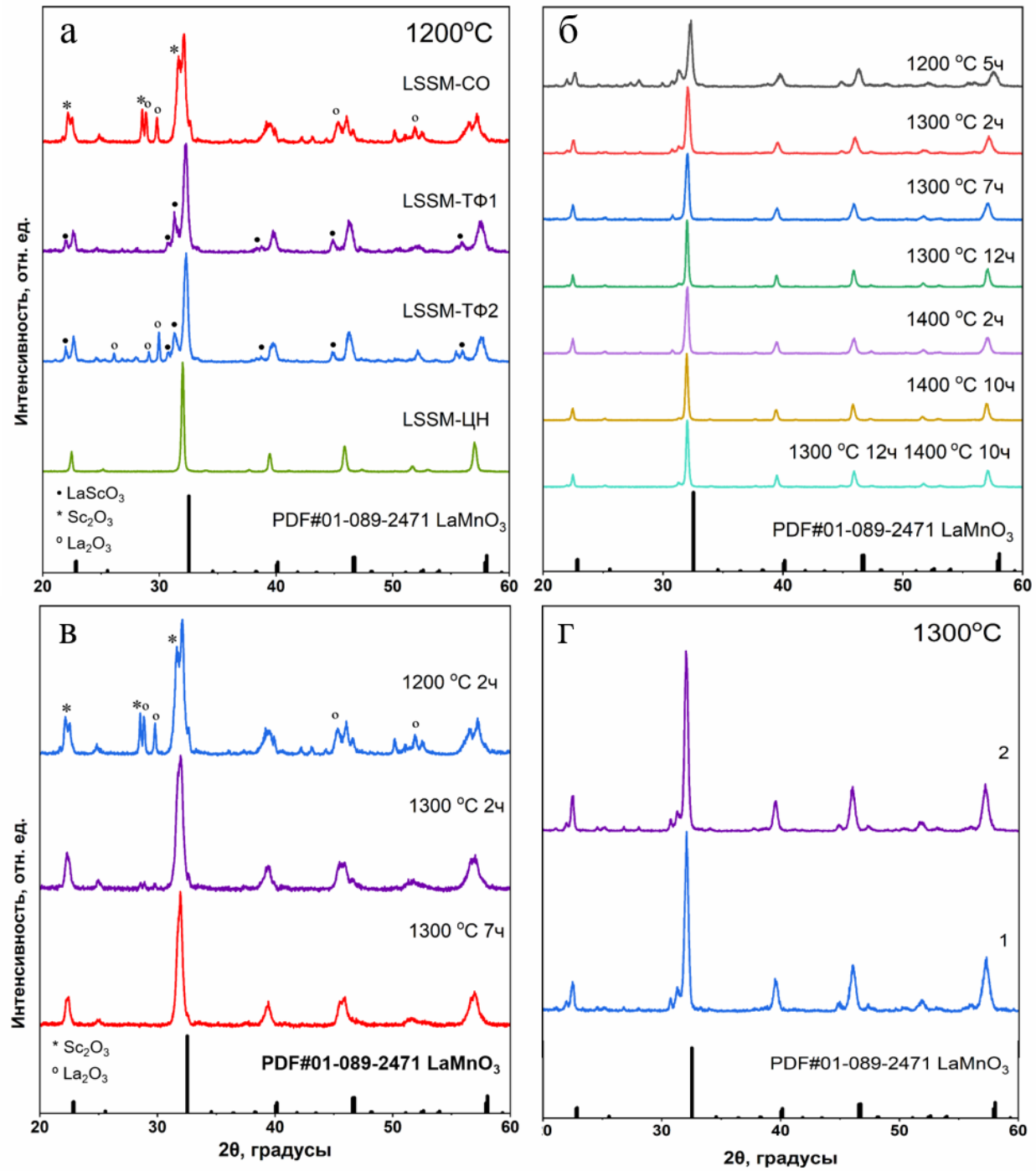


Рисунок 3.2 – Дифрактограммы образцов: а) LSSM-CO, LSSM-ТФ1, LSSM-ТФ2, LSSM-ЦН после прокалки при 1200 ºС; б) LSSM-ТФ после прокалки при различных температурах и времени выдержки; в) LSSM-CO при применении различных режимов термообработки; г) LSSM-ТФ, прокаленных при 1300°С в виде порошка (*1*) и спрессованной таблетки (*2*)

Совпадение набора примесных пиков на дифрактограммах LSSM-ТФ, синтезированных как в виде порошка, так и в прессовке при 1300 °С (рис.3.2г), а также при варьировании температуры и времени выдержки, указывает на то, что увеличение площади контакта частиц и подвод тепловой энергии не приводят к полноте твердофазного взаимодействия. Полученный результат позволяет предположить, что лимитирующим фактором в данном случае является не скорость взаимной диффузии компонентов через межфазные границы, а исходная неоднородность распределения компонентов, формирующаяся на стадии твердофазного смешения: характерные расстояния между частицами различных оксидов превышают длину диффузионного пути, вследствие чего реакция ограничена геометрией смеси. В этом случае для завершения фазообразования требуется введение дополнительных стадий промежуточного помола между отжигами что может привести к отклонению от стехиометрии, загрязнению материалом мелющих тел и росту энергозатрат на оборудование, вследствие чего твердофазный метод не является оптимальным.

Цитрат-нитратный метод синтеза позволяет сформировать однофазный материал при наименьшей температуре прокаливания и получать однофазные оксиды LSSM при более экономичных условиях (по температуре и времени выдержки) по сравнению с методами соосаждения и твердофазным. В таблице 3.1 приведены оптимальные параметры синтеза для исследуемых методов [72].

Таблица 3.1 – Условия получения однофазного LSSM при разных методах синтеза

Метод синтеза	Температура обжига, °С	Время выдержки, ч
Цитрат-нитратный	1200	2
Соосаждение	1300	7
Твердофазный	1400	10

Для оценки влияния метода синтеза на микроструктуру частиц керамики, составы были отожжены при одной температуре 1200°С и времени

выдержки 2 ч для возможности сравнения результатов, несмотря на то, что при данном режиме синтеза не все материалы имеют однофазный состав (рис. 3.3).

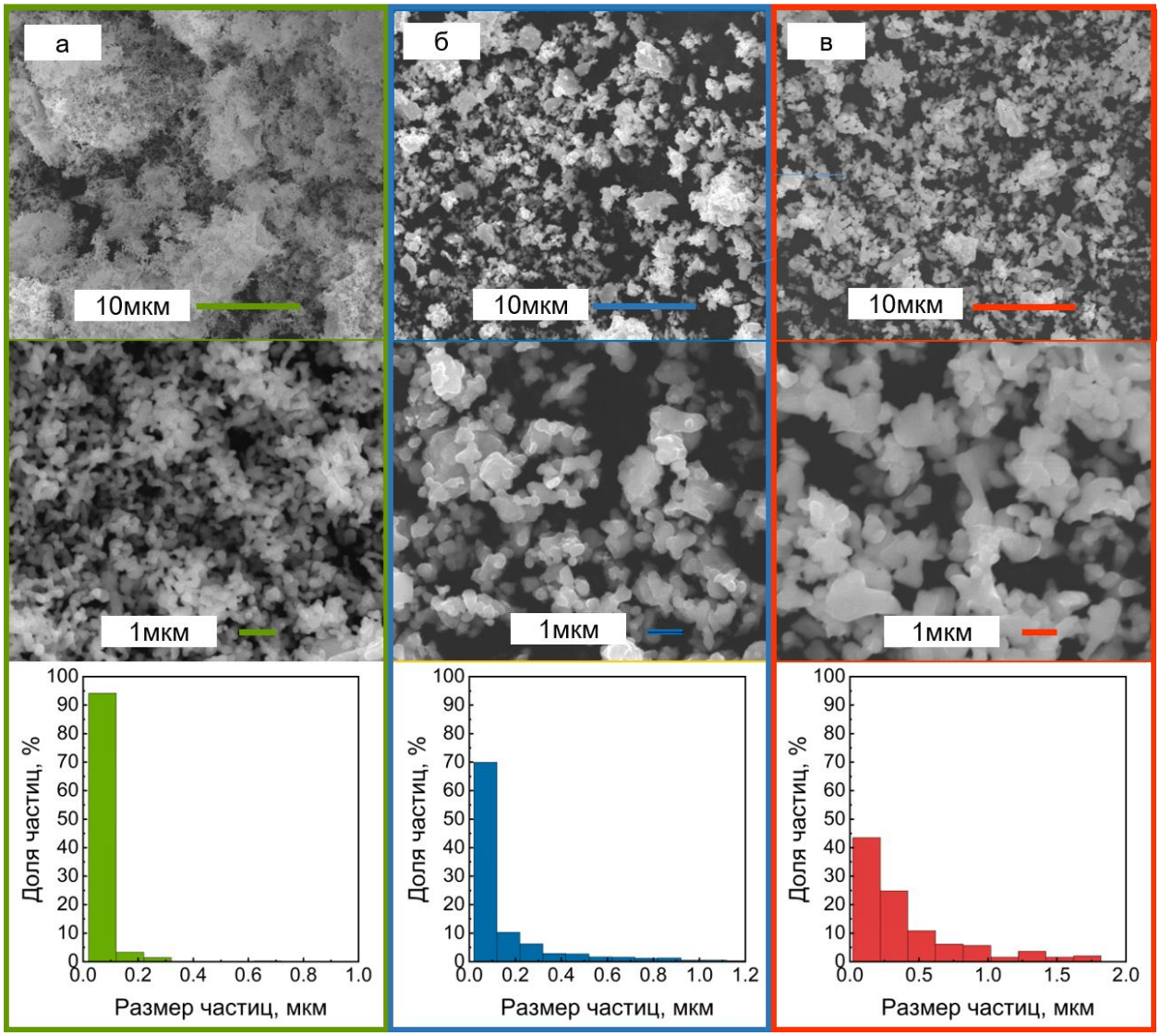


Рисунок 3.3 – Микрофотографии частиц порошков LSSM60 после отжига 1200°С 2ч и гистограммы распределения частиц, полученных различными методами: а) цитрат-нитратным; б) твердофазным; в) соосаждением

Гранулометрический анализ порошков проводили методом обработки микрофотографий в программе ImageJ. Следует отметить, что данный метод основан на измерении проекций видимых частиц и их агломератов на плоскости изображения, поэтому полученное распределение отражает числовую долю (количество), а не объемную или массовую долю частиц.

Порошок LSSM60, синтезированный цитрат-нитратным методом, характеризуется высокой дисперсностью (рис.3.3а). Распределение частиц

является унимодальным и узким: подавляющая фракция (более 90%) имеет размер менее 0,1 мкм. Порошок, полученный твердофазным методом, по данным анализа микрофотографий, характеризуется более крупным размером частиц по сравнению с ЦН-методом. Распределение по размерам является полидисперсным и широким: присутствуют как мелкие частицы (около 0,1 мкм), так и крупные образования размером до 1,0 мкм. Частицы имеют неправильную, ограненную форму и представляют собой крупные агрегаты, состоящие из более мелких соединенных структур. Порошок, полученный методом соосаждения, характеризуется максимальной полидисперсностью. Распределение характеризуется протяженной областью крупных фракций до 2,0 мкм. Наличие крупных конгломератов размером >1,0 мкм обуславливает наибольший средний размер частиц среди порошков синтезированных ЦН и ТФ методами. Морфология частиц неправильная, с явной склонностью к агрегации.

Полученные составы спрессовали в таблетки и спекали образцы при 1300 °С 2 ч (рис. 3.4).

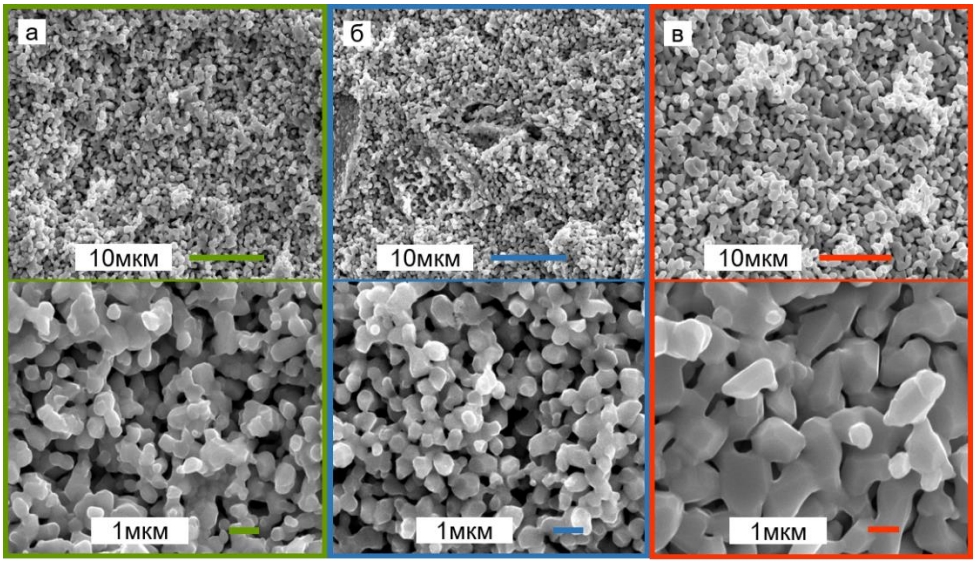


Рисунок 3.4 – Микрофотографии слома спеченной при 1300°С керамики LSSM60, полученной различными методами: а) цитрат-нитратным; б) твердофазным; в) соосаждением

Размер зерен образцов полученных цитрат-нитратным и твердофазным методом примерно одинаковы и находятся в диапазоне 0,7-1,5 мкм, однако

существенно отличается плотность керамики. Порошки, полученные цитрат-нитратным методом, спекаются в более плотную структуру с относительной плотностью 62% в то время как плотность образцов полученных твердофазным методом в два раза меньше, около 34%. Относительная геометрическая плотность образцов полученных методом соосаждения имеет промежуточное значение (47%) несмотря на более крупный размер зерен (1,8-3 мкм) по сравнению с двумя другими методами.

Таким образом, по совокупности критериев цитрат-нитратый метод синтеза выбран оптимальным, и все последующие образцы изготавливались данным методом.

3.3. Влияние концентрации допанта на микроструктуру керамики

Для оценки влияния концентрации допанта на микроструктуру и керамики, однофазные образцы $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$ были синтезированы цитрат-нитратным методом. Порошки прессовали в таблетки под давлением 2тс/см^2 и спекали в тиглях в засыпке, соответствующей составу образцов, при температурах 1450 ºС, 1550 ºС и 1650 ºС и времени выдержки 2ч. Полученные значения относительной плотности спеченной керамики в зависимости от температуры спекания и содержания марганца показаны на рисунке 3.5а.

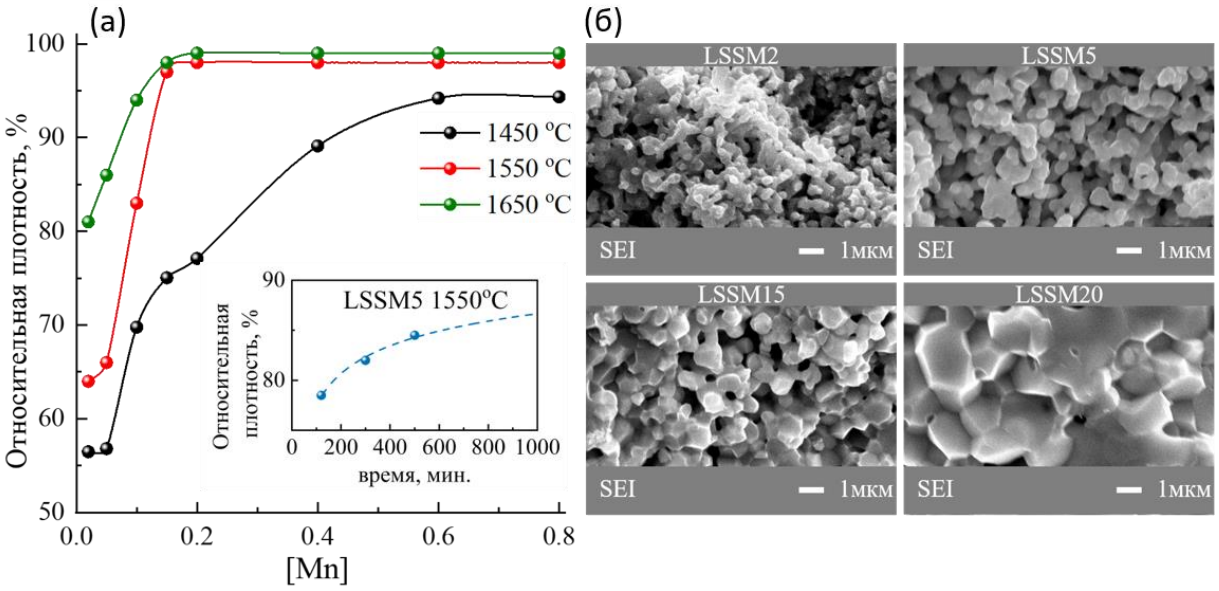


Рисунок 3.5 – (а) Концентрационная зависимость относительной плотности керамики $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$ при температурах спекания 1450ºС, 1550ºС и 1650ºС (на вставке зависимость относительной плотности LSSM5 от времени выдержки); (б) микрофотографии слома образцов, спечённых при 1550ºС 2ч

Из рисунка 3.5б видно, что спекание при одинаковой температуре образцов с различным содержанием Mn определяет получение материалов различных по плотности и микроструктуре. Различия микроструктуры в зависимости от концентрации марганца в $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$ и температуры спекания существенны. На микрофотографиях сломов образцов керамики LSSM5 и LSSM20, спеченных при температуре 1550 °C в течении 2 часов видно, что при содержании марганца 5 ат.% формируется пористая микроструктура с размером зерна ≈ 0,5 мкм. Повышение концентрации до 20 ат.% и применение аналогичной температуры спекания приводит к формированию высокоплотной керамики с размером зерна в 6-7 раз крупнее.

Резкий рост относительной плотности (с ~75% до ~98%) при повышении температуры спекания всего на 100 °C (с 1450 до 1550 °C) для составов x = 0,15; 0,20 изначально может быть связан с переходом от твердофазного к частично жидкофазному спеканию. Однако, согласно фазовой диаграмме [73] системы La_2O_3–Mn_2O_3, температура плавления $LaMnO_3$ (перовскитной фазы)

составляет около 1930 °С. Поскольку исследуемый материал является однофазным, образование легкоплавкой эвтектики в нем маловероятно. Кроме того, на микрофотографиях шлифов наблюдаются крупные зерна, что также указывает на иной механизм уплотнения.

Вероятно, в данном случае достигается температурный порог активации зернограничной диффузии, при котором ее энергия активации резко снижается. Если при 1450 °С спекание протекает медленно (по твердофазному механизму), то при 1550 °С скорость диффузии возрастает многократно. Это приводит к интенсивному удалению закрытых пор (именно на этом этапе плотность резко возрастает до 98%, так как происходит заращивание внутренних пор). Наблюдаемое ускорение диффузии при увеличении содержания марганца может быть связано с ослаблением энергии связи катион-кислород при замещении Sc на Mn (энергия диссоциации ScO ~6,97 эВ, и ~4,16 эВ для MnO) [74].

Для образцов $0,02<x<0,15$ получение плотности ~95% относительно теоретической без изменения методики синтеза невозможно. С целью исследования и сравнения физико-химических свойств керамических образцов во всем ряду допирования $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$ необходимо было определить условия синтеза, позволяющие сформировать образцы с относительно плотностью> 95% и схожей микроструктуры [75].

Важное значение при формировании микроструктурных особенностей керамики всегда вносит морфология частиц порошков. После стадии сжигания и отжига следов органики, порошки LSSM имеют пластинчатую, слоистую структуру из спекшихся частиц (рис. 3.6).

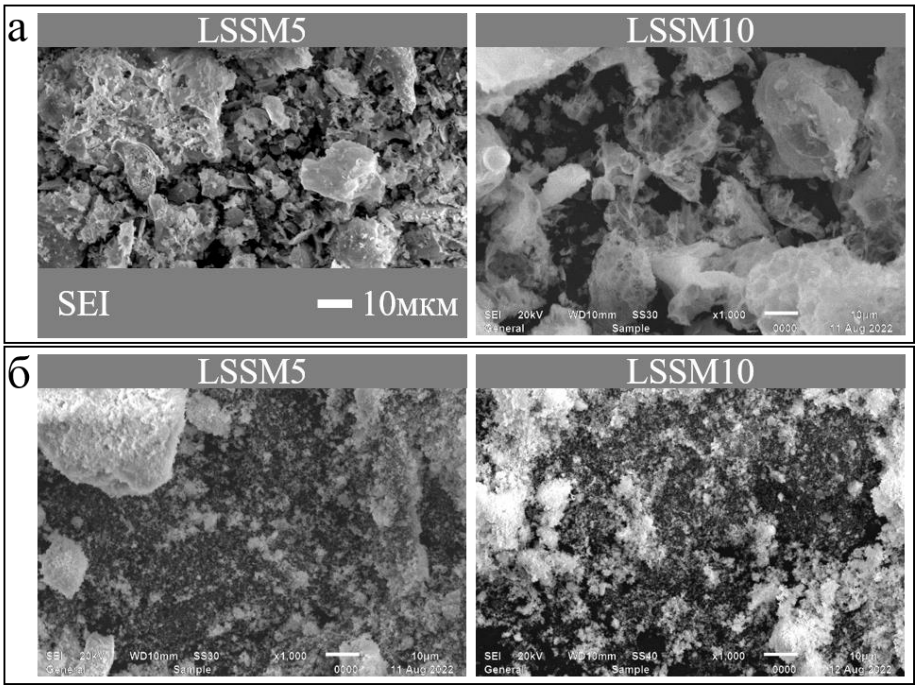


Рисунок 3.6 – Микрофотографии порошков LSSM5 и LSSM10 (а) после стадии сжигания, (б) после помола

Применение помола в мельнице позволяет заметно снизить агломерацию частиц порошка, форма которых становится шарообразной с размером 0,2-0,3 мкм (рис. 3.6б). Такая морфология частиц позволяет увеличить площадь соприкосновения зерен, что ускоряет стадию укрупнения и уплотнения зерен керамики при термообработке. Помол в среде изопропилового спирта перед этапом подготовки порошков к прессованию был применен для всех исследуемых составов. При варьировании температуры спекания и времени выдержки были определены оптимальные режимы термообработки для формирования заданной микроструктуры и сопоставимой плотности керамики LSSM во всем ряду допирования (табл. 3.2).

Таблица 3.2 – Режимы спекания керамики $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$ заданной микроструктуры и относительной плотностью> 95% (погрешность соответствует среднему отклонению)

Параметр	*x*							
	0,02	0,05	0,1	0,15	0,2	0,4	0,6	0,8
отн. плотность, %	96.13 (±0,39)	96.77 (±0,17)	94.63 (±0,48)	96.66 (±0,42)	97.84 (±0,81)	95.16 (±0,95)	96.84 (±0,81)	97.88 (±0,33)
t спекания, °С	1650	1650	1600	1600	1600	1500	1500	1500
время спекания, ч	10	10	5	5	5	2	2	2

На рисунке 3.7 показаны микрофотографии поверхности слома спеченных образцов с применением различных температурных режимов отжига, указанных в таблице 2. Размер зерен в LSSM5 составляет 0,7-1,0 мкм, в LSSM40 находится в пределах 0,8-1,2 мкм, то есть микроструктура образцов хорошо сопоставима.

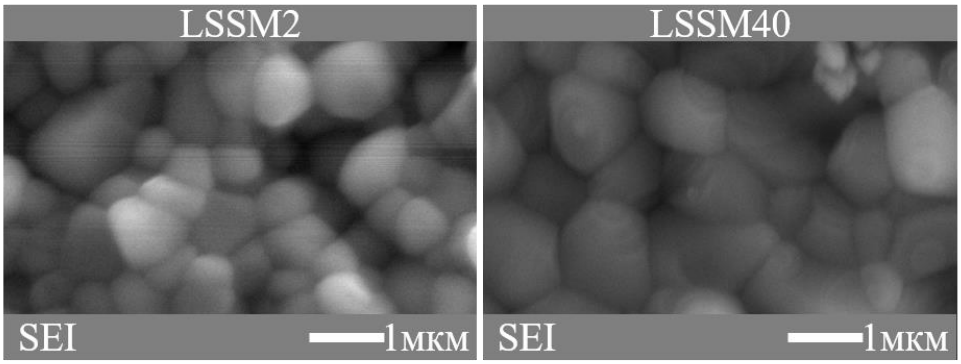
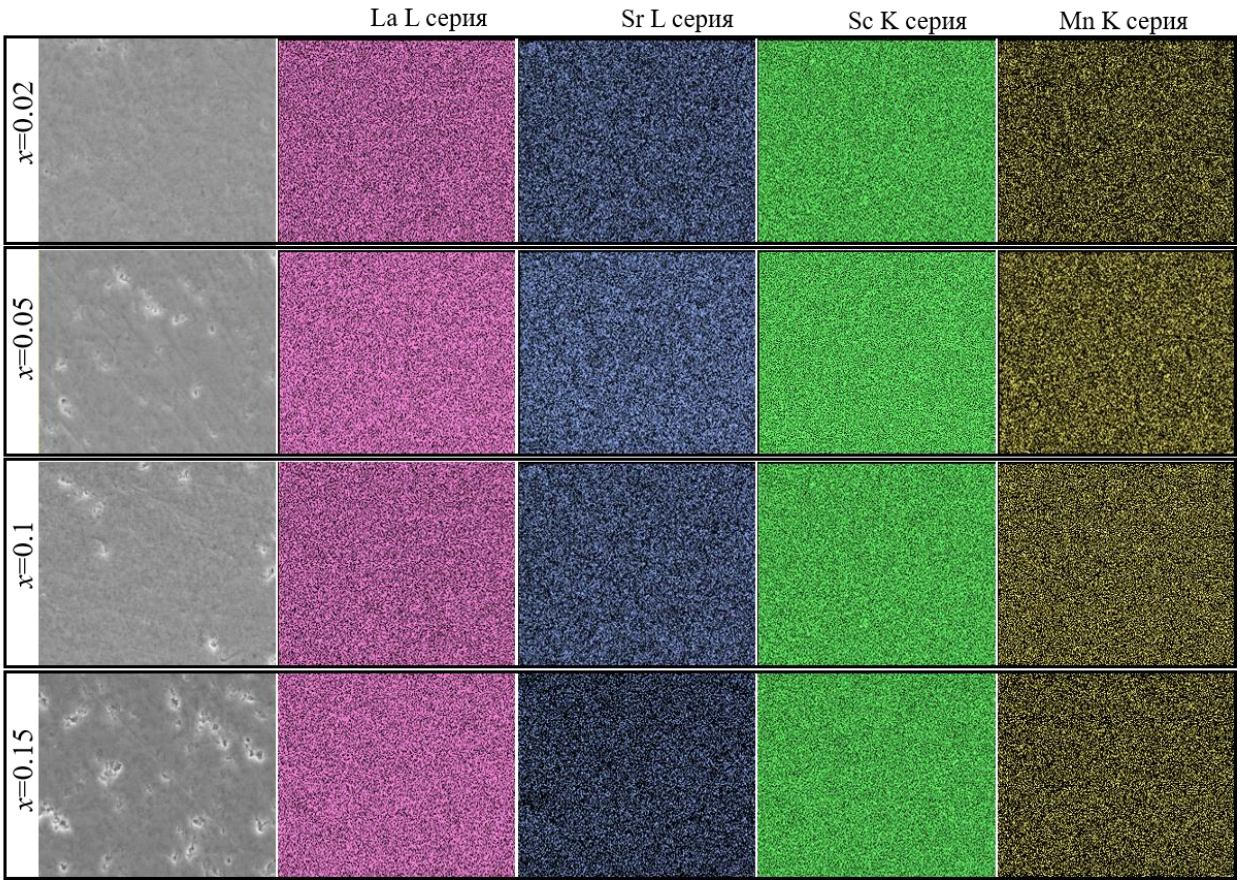


Рисунок 3.7 – Микрофотографии слома керамики LSSM5 и LSSM40 после спекания при режимах, указанных в таблице 3.2

Проведена аттестация состава полученных образцов методом энергодисперсионного микроанализа. Состав полученных образцов соответствует заданным значениям (таблица 3.3), а распределение катионов в объеме образцов равномерное.

Таблица 3.3 – Концентрации катионов (масс. %) в $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$

Состав образцов	La		Sr		Sc		Mn	
	EDS	Теор.	EDS	Теор.	EDS	Теор.	EDS	Теор.
LSSM2	69,34	69,87	5,10	4,89	25,01	24,62	0,55	0,61
LSSM5	69,00	69,75	5,43	4,88	24,16	23,83	1,41	1,53
LSSM10	69,44	69,56	4,87	4,87	22,95	22,51	2,74	3,06
LSSM15	69,32	69,36	4,84	4,86	21,58	21,97	4,27	4,57
LSSM20	69,07	69,17	4,98	4,84	20,48	19,9	5,48	6,08
LSSM40	68,82	68,41	5,14	4,79	15,18	14,76	10,87	12,03
LSSM60	69,48	67,68	4,52	4,74	10,11	9,74	15,90	17,85
LSSMn80	70,31	66,95	4,07	4,69	5,03	4,82	20,58	23,54



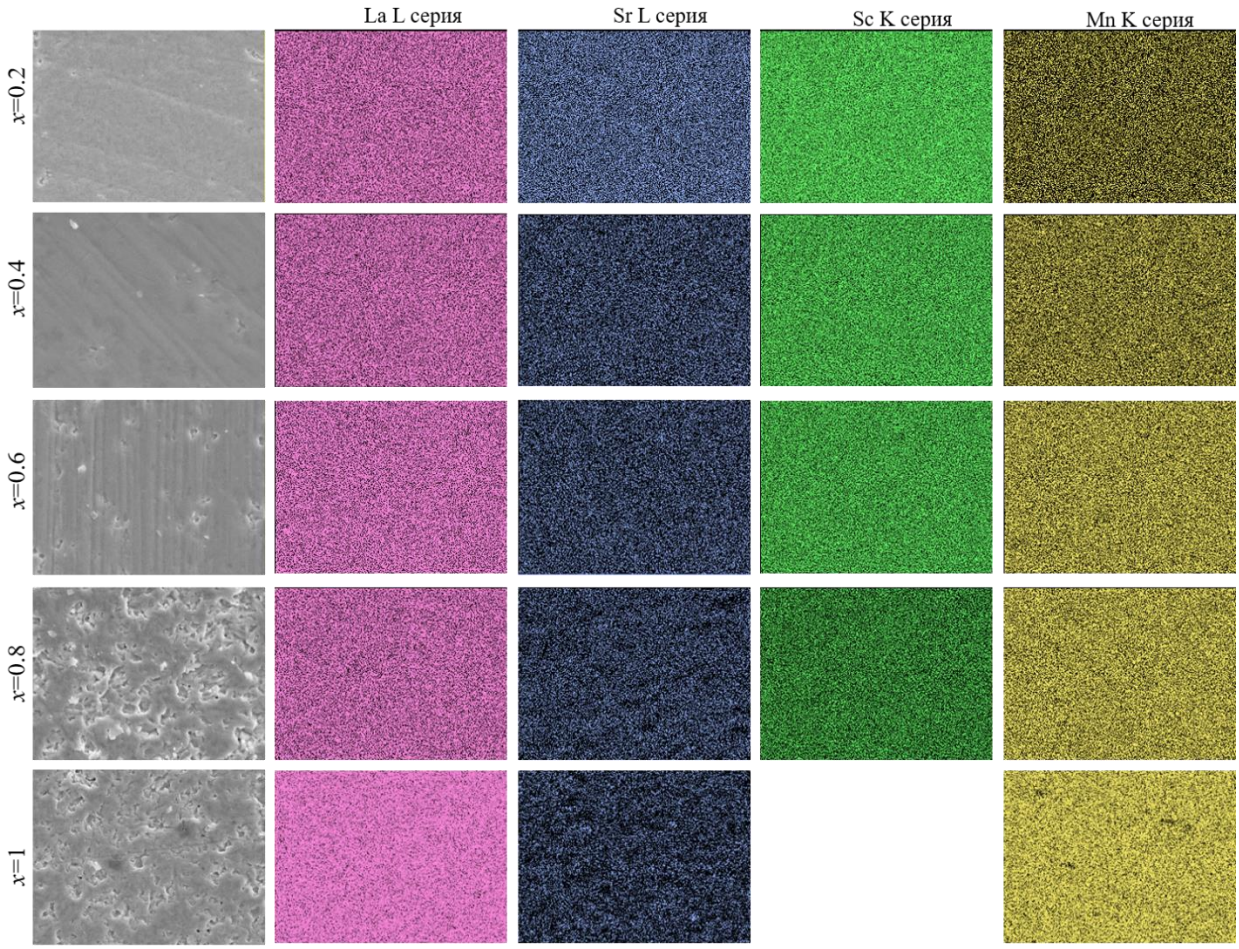


Рисунок 3.8 – карты распределения элементов в образцах $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$ после спекания при температурных режимах, указанных в таблице 3.3

Элементы распределены равномерно, агломераций не обнаружено.

3.4. Особенности кристаллической структуры исследуемых оксидов

Широкий ряд оксидов $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$ (x = 0; 0,02; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,40; 0,60; 0,80, 1) были синтезированы цитрат-нитратным методом при температуре прокаливания 1200 °C (рис.3.9а).

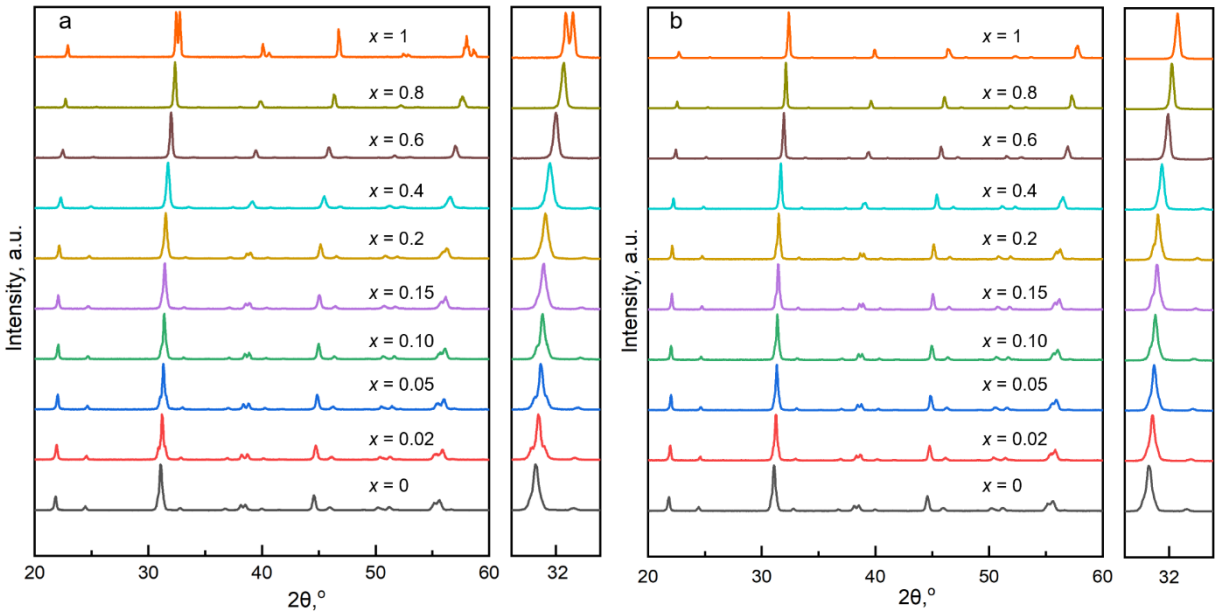


Рисунок 3.9 – Дифрактограммы оксидов $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$, снятые при комнатной температуре после: (а) синтеза при 1200 °С; (б) высокотемпературного спекания плотных образцов: 1650 °С для x = 0 – 0,05, 1600 °С для x = 0,1 – 0,2, 1500 °С для x = 0,4 – 1

Согласно данным рентгеновской порошковой дифракции, исследуемые составы являются однофазными, пики примесных фаз отсутствуют, что говорит об отсутствии предела растворимости Mn в оксиде $La_{0,9}Sr_{0,1}ScO_{3-\delta}$. Наблюдается смещение пиков в сторону больших углов с ростом концентрации Mn, что связано с разницей в ионных радиусах марганца (r_{Mn}^{3+}=0,645 Å, r_{Mn}^{4+}=0,535 Å) и скандия (r_{Sc}^{3+}=0,745 Å). Следует отметить, что в отличие от образцов с x = 0 – 0,8, демонстрирующих структуру *Pnma*, образец LSM после синтеза при 1200 °С имеет ромбоэдрическую структуру *R*-3*c*.

На рисунке 3.9б показаны дифрактограммы оксидов снятые при комнатной температуре после высокотемпературного спекания плотных образцов. Выбор параметров спекания плотных образцов подробно был рассмотрен в разделе 3.3. На дифрактограммах исследуемых оксидов (рис.3.9б) видно, что после прокаливания образца LSM при 1500 °С происходит смена структурной модификации с *R*-3*c* на орторомбическую *Pnma*. Образцы с x <0,8 при комнатной температуре демонстрируют

орторомбическую фазу пространственной группы как после 1200 °C, так и после прокаливания при температурах плотного спекания.

Было проведено уточнение структур методом Ритвельда. Структурное уточнение модели $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$ было начато со структуры $La_{0,9}Sr_{0,1}ScO_{2,95}$ (PDF# 96-153-27-58) с последующим введением ионов Mn в подрешетку Sc. Структура синтезированных при 1200 °C оксидов LSSM2 – LSSM80 соответствует элементарной ячейке орторомбического $GdFeO_3$ типа перовскит (*Pnma*, *Z*=4) [76]. Ионы La и Sr (La^{3+}: Sr^{2+} = 0,9: 0,1) занимают 4*c*-позиции Вайкоффа и образуют с расположенными рядом атомами кислорода додекаэдры LaO_8. Ионы Sc и Mn (Sc^{3+}: $Mn^{3+(4+)}$ = (1-*x*):*x*) занимают 4*b*-позиции и окружены двумя кислородами в позиции 4*c* (O1) и четырьмя кислородами в позиции 8*d* (O2). Ионы Sc и Mn образуют октаэдры ScO_6 и MnO_6 которые соединяются вершинами через общий кислород O1 (рис. 3.10a).

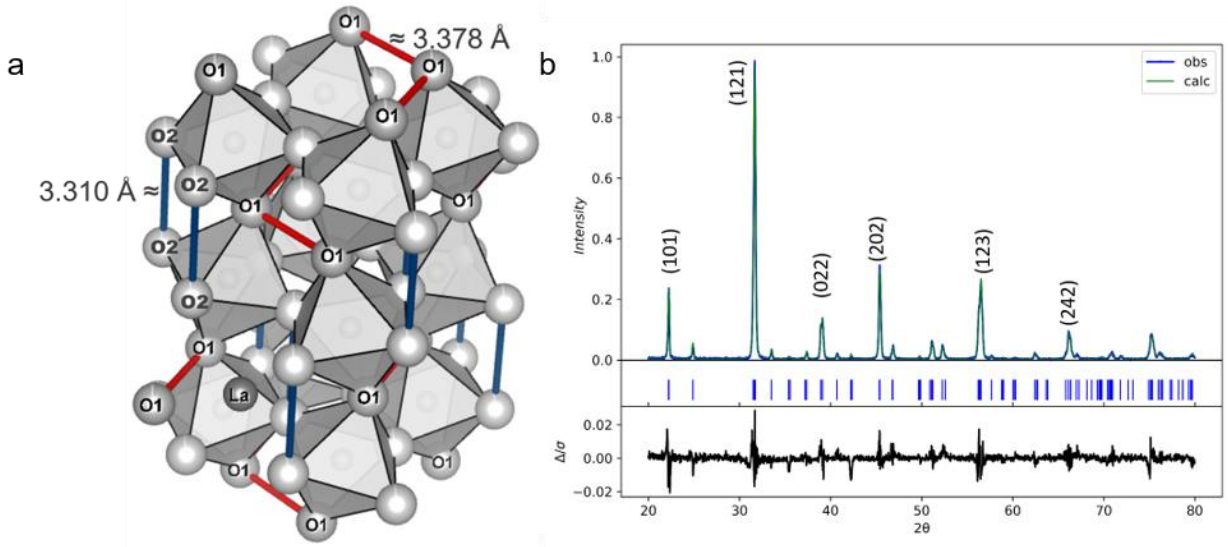


Рисунок 3.10 – (а) Кристаллическая структура и длины связей между октаэдрами ScO_6 оксида $La_{0,9}Sr_{0,1}ScO_{3-\delta}$; (б) характерная картина рентгеновской дифракции перовскита для LSSM40

В исследуемых структурах существуют два структурных положения кислорода: O1 и O2, которые занимают положения 4*c* и 8*d* соответственно (рис. 3.10a). Определение абсолютного значения содержания кислорода в структурах $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$ претерпевает некоторые сложности. На величину кислорода в соединениях влияет допант Sr в A-подрешетке,

который, с одной стороны, способствует формированию кислородных вакансий, с другой стороны - окислению Mn^{+3} до Mn^{+4} [49]. Также следует учитывать наличие характерного для манганитов избытка по кислороду, который компенсируется катионными вакансиями [77]. Кроме того, малые вариации содержания кислорода оказывают пренебрежимо малое влияние на сходимость рентгеноструктурного анализа и могут считаться незначительными. Исходя из вышеперечисленных соображений, значения степени заселенности позиций кислородом O1 и O2 были зафиксированы на основании литературных данных [70] в процессе уточнения структуры.

В процессе уточнения структуры по Ритвельду степени окисления марганца не разделялись. В качестве иллюстрации, уточнение одного из соединений показано на рисунке 3.10б. Координаты положения атомов и численные значения параметров кристаллической решетки соединений приведены в таблицах 3.4 и 3.5 соответственно.

Таблица 3.4 – Координаты атомов в LSSM*x*

LSS Атомы	*x*	*y*	*z*	Frac*	U_{iso}	Позиции Вайкоффа
La/ Sr	0,04234	0,25000	-0,00870	1,00	0,01907	4*c*
Sc	0,0000	0,0000	0,5000	1,00	0,01070	4*b*
O1	0,47748	0,25000	0,09668	0,68	0,20372	4*c*
O2	0,30629	0,04866	0,70248	1,98	0,20372	8*d*
LSSM2 Атомы	*x*	*y*	*z*	Frac.	U_{iso}	Позиции Вайкоффа
La/ Sr	0,04185(30)	0,25000	-0,0126(5)	1,00	0,0165(8)	4*c*
Sc	0,00000	0,00000	0,50000	0,98	0,0076	4*b*
Mn	0,00000	0,00000	0,50000	0,02	0,0076	4*b*
O1	0,465(5)	0,25000	0,089(8)	1,00	0,185(5)	4*c*
O2	0,2962(21)	0,0510(25)	0,7039(22)	2,00	0,185(5)	8*d*
LSSM5 Атомы	*x*	*y*	*z*	Frac.	U_{iso}	Позиции Вайкоффа
La/ Sr	0,0395(4)	0,2500	-0,0105(7)	1,00	0,0164(10)	4*c*

Sc	0,0000	0,0000	0,5000	0,95	0,0104(17)	4*b*
Mn	0,0000	0,0000	0,5000	0,05	0,0104(17)	4*b*
O1	0,472(5)	0,2500	0,061(10)	1,00	0,189(6)	4*c*
O2	0,2941(25)	0,0562(30)	0,7079(26)	2,00	0,189(6)	8*d*
LSSM10 Атомы	*x*	*y*	*z*	Frac.	U_{iso}	Позиции Вайкоффа
La/ Sr	0,0381(3)	0,2500	-0,0106(6)	1,00	0,0158(9)	4*c*
Sc	0,0000	0,0000	0,5000	0,90	0,0099(16)	4*b*
Mn	0,0000	0,0000	0,5000	0,10	0,0099(16)	4*b*
O1	0,470(5)	0,2500	0,039(9)	1,00	0,176(5)	4*c*
O2	0,2926(22)	0,0616(25)	0,7120(23)	2,00	0,176(5)	8*d*
LSSM15 Атомы	*x*	*y*	*z*	Frac.	U_{iso}	Позиции Вайкоффа
La/ Sr	0,0359(4)	0,2500	-0,0089(8)	1,00	0,0141(11)	4*c*
Sc	0,0000	0,0000	0,5000	0,85	0,0074(18)	4*b*
Mn	0,0000	0,0000	0,5000	0,15	0,0074(18)	4*b*
O1	0,478(6)	0,2500	0,041(13)	1,00	0,184(6)	4*c*
O2	0,2930(28)	0,055(3)	0,715(3)	2,00	0,184(6)	8*d*
LSSM20 Атомы	*x*	*y*	*z*	Frac.	U_{iso}	Позиции Вайкоффа
La/ Sr	0,0350(4)	0,2500	-0,0069(9)	1,00	0,0227(11)	4*c*
Sc	0,0000	0,0000	0,5000	0,80	0,0138(18)	4*b*
Mn	0,0000	0,0000	0,5000	0,20	0,0138(18)	4*b*
O1	0,478(6)	0,2500	0,037(13)	1,00	0,189(6)	4*c*
O2	0,2846(29)	0,0669(31)	0,7216(31)	2,00	0,189(6)	8*d*
LSSM40 Атомы	*x*	*y*	*z*	Frac.	U_{iso}	Позиции Вайкоффа
La/ Sr	0,0306(5)	0,2500	-0,0058(13)	1,00	0,0256(13)	4*c*
Sc	0,0000	0,0000	0,5000	0,60	0,0153(20)	4*b*
Mn	0,0000	0,0000	0,5000	0,40	0,0153(20)	4*b*
O1	0,485(7)	0,2500	0,015(19)	1,00	0,184(8)	4*c*
O2	0,277(4)	0,067(4)	0,730(4)	2,00	0,184(8)	8*d*

LSSM60 Атомы	*x*	*y*	*z*	Frac.	U_{iso}	Позиции Вайкоффа
La/ Sr	0,0215(4)	0,2500	-0,0076(8)	1,00	0,0258(10)	4*c*
Sc	0,0000	0,0000	0,5000	0,40	0,0121(15)	4*b*
Mn	0,0000	0,0000	0,5000	0,60	0,0121(15)	4*b*
O1	0,985(6)	0,2500	0,398(15)	1,00	0,171(6)	4*c*
O2	0,2835(27)	0,030(4)	0,740(6)	2,00	0,171(6)	8*d*
LSSM80 Атомы	*x*	*y*	*z*	Frac.	U_{iso}	Позиции Вайкоффа
La/ Sr	0,0184(4)	0,2500	-0,0073(7)	1,00	0,0201(9))	4*c*
Sc	0,0000	0,0000	0,5000	0,20	0,0111(13)	4*b*
Mn	0,0000	0,0000	0,5000	0,80	0,0111(13)	4*b*
O1	0,482(6)	0,2500	0,105(9)	1,00	0,144(4)	4*c*
O2	0,235(4)	0,5246(29)	0,237(4)	2,00	0,144(4)	8*d*
LSM Атомы	*x*	*y*	*z*	Frac.	U_{iso}	Позиции Вайкоффа
La/ Sr	0,0000	0,0000	0,2500	1,00	0,0050(10)	6*a*
Mn	0,0000	0,0000	0,0000	1,00	0,0032(15)	6*b*
O1	0,4483(19)	0,0000	0,2500	1,00	0,002(3)	18*e*

После прокаливания при 1500°C

LSM Атомы	*x*	*y*	*z*	Frac	U_{iso}	Позиции Вайкоффа
La/ Sr	0,02182(26)	0,250	-0,0074(5)	1,000	0,0137(6)	4*c*
Mn	0,000	0,000	0,500	1,000	0,0091(10)	4*b*
O1	0,495(4)	0,250	0,027(9)	1,000	0,164(3)	4*c*
O2	0,2149(26)	0,5349(22)	0,231(4)	2,000	0,164(3)	8*d*

*Заселенность позиций фиксирована

Таблица 3.5 – Параметры кристаллической решетки, определенные при комнатной температуре оксидов $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$ ($0,02 \leq x \leq 1$) синтезированных при 1200 °C

Название	*x*	*Прост. группа*	*a* (Å)	*b*(Å)	*c*(Å)	*V*(Å^3)
LSS	0	*Pnma*	5,78494	8,09168	5,67280	265,543
LSSM2	0,02	*Pnma*	5,7818(4)	8,0903(7)	5,6747(4))	265,44(5)

LSSM5	0,05	*Pnma*	5,76571(25)	8,0699(4)	5,66778(26)	263,714(14)
LSSM10	0,10	*Pnma*	5,74426(23)	8,0503(3)	5,66213(25)	261,834(13)
LSSM15	0,15	*Pnma*	5,73439(28)	8,0388(4)	5,65814(31)	260,826(16)
LSSM20	0,20	*Pnma*	5,71773(28)	8,0192(4)	5,64606(30)	258,880(15)
LSSM40	0,40	*Pnma*	5,6754(3)	7,9663(5)	5,6182(4)	254,009(17)
LSSM60	0,60	*Pnma*	5,61266(26)	7,8945(4)	5,5853(3)	247,479(12)
LSSM80	0,80	*Pnma*	5,52382(27)	7,8219(4)	5,55620(23)	240,067(10)
LSM	1,00	*R*-3*c*	5,51830(30)	-	13,3282(5)	351,490(20)

After heating on 1500°C

Name	*x*	*Space group*	*a* (Å)	*b*(Å)	*c*(Å)	*V*(Å^3)
LSM	1,00	*Pnma*	5.53008(23)	7.79607(23)	5.54049(21)	238.866(7)

Рассчитанные параметры кристаллической решетки показаны на рисунке 3.11

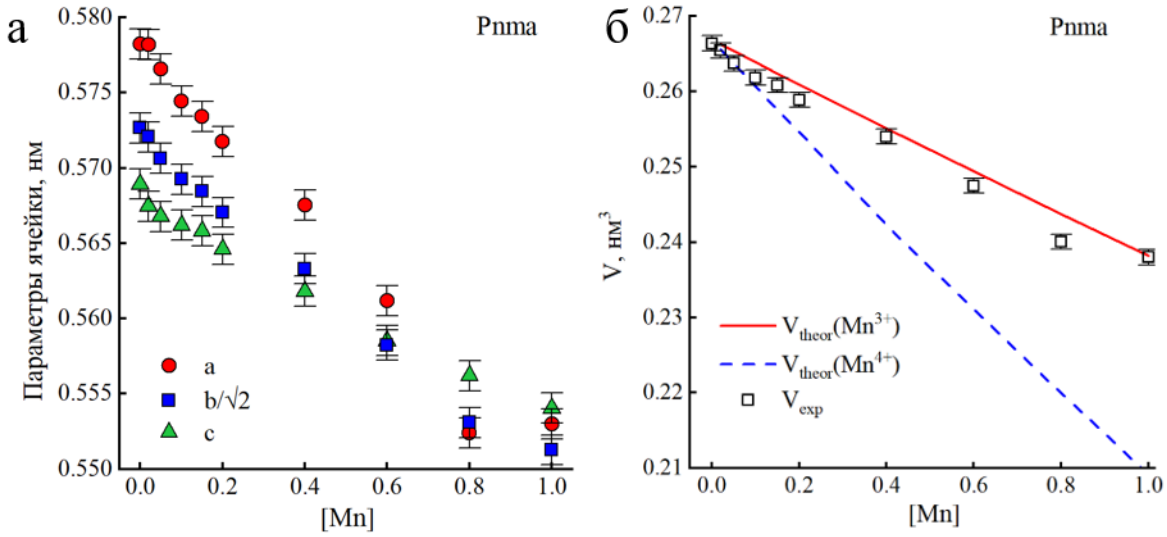


Рисунок 3.11 – (а) Параметры кристаллической решетки; (б) объем кристаллической решетки

Объем элементарной ячейки определенный методом Ритвельда уменьшается нелинейно (рис.3.11б). На рисунке 3.11б линией красного цвета показаны объемы элементарной ячейки, рассчитанной по формуле 2.1. При допущении что марганец в оксиде находится в степени окисления +3, синей

штриховой линией – +4. Видно, что в диапазоне допирования x = 0,05 – 0,2 экспериментальная кривая ближе к объему ячейки с марганцем +4, а при x = 0,4 – 1 ближе к кривой для марганца +3, кроме состава x = 0,8, который выбивается из общей тенденции. Можно предположить, что при низком уровне допирования в исследуемой системе, марганец преимущественно находится в степени окисления +4, а для x = 0,4 – 0,1 степень окисления марганца преимущественно равна +3. Вероятно, изменение значения степени окисления происходит в диапазоне концентраций 0,2 - 0,4 ат.% Mn.

Следует отметить что значение параметра $b/\sqrt{2}$ для составов с x = 0,05 – 0,4 больше параметра c но меньше параметра a ($c < b/\sqrt{2} < a$). Такое соотношение обычно свидетельствует об отсутствии в этих составах сильного кооперативного эффекта Яна-Теллера [34, 42]. Для составов x = 0,6 значение параметра $b/\sqrt{2}$ примерно равно c и меньше a, что характерно для перовскитов при деформации октаэдров под влиянием стерического фактора. И только для составов x = 0,8 и x = 1,0 значение параметра $b/\sqrt{2}$ меньше либо примерно равно параметру a и меньше параметра c, что связывают с сильным кооперативным эффектом Яна-Теллера [78], вызывающего орбитальное упорядочение и деформацию октаэдров MnO_6. Такое изменение симметрии кислородного окружения может свидетельствовать об увеличении соотношения $Mn^{3+} : Mn^{4+}$ при увеличении x. Таким образом можно предположить, что для составов с x < 0,6 концентрации марганца недостаточно для существенного влияния эффекта Яна-Теллера на структурные искажения, либо ион марганца находится преимущественно в степени окисления +4. В работе [78] показано, что при снижении содержания Mn^{3+} до 86% в общем количестве Mn Ян-Теллеровские искажения исчезают.

Важным параметром для определения типа искажения в структуре *Pnma* является отношение параметров b/a которое в зависимости от степени искажения может быть либо больше, либо меньше, либо равно $\sqrt{2}$. Рассчитанные соотношения b/a близки к $\sqrt{2}$ (таблица 3.6), что соответствует

идеальной картине наклонов октаэдров в котором искажения сбалансированы. Это также отражает структурную гибкость изучаемых материалов.

Степень искажения октаэдра можно оценить по соотношению $a:\frac{b}{\sqrt{2}}:c$ которое в идеальной кубической структуре равна 1:1:1 (таблица 3.6). Следует отметить, что распределение допанта в системе случайно, а исследуемые в данной работе деформации октаэдров носят статистический характер. С ростом концентрации Mn степень отклонения от кубического перовскита уменьшаются что также подтверждается приближением фактора толерантности к 1 с ростом содержания марганца.

Таблица 3.6 - Соотношение параметров $a:\frac{b}{\sqrt{2}}:c$ кристаллической решетки оксидов $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$

Name	*x*	*Space group*	*b/a*	*a*	$\frac{b}{\sqrt{2}}$	*c*
LSS dry [2]	0	*Pnma*	1,401	1,016	1,007	1
LSSM2	0,02	*Pnma*	1,399	1,019	1,008	1
LSSM5	0,05	*Pnma*	1,400	1,017	1,007	1
LSSM10	0,10	*Pnma*	1,401	1,015	1,005	1
LSSM15	0,15	*Pnma*	1,402	1,013	1,005	1
LSSM20	0,20	*Pnma*	1,402	1,013	1,004	1
LSSM40	0,40	*Pnma*	1,404	1,010	1,003	1
LSSM60	0,60	*Pnma*	1,407	1,005	0,999	1
LSSM80	0,80	*Pnma*	1,416	0,999	1	1
LSM	1,00	*Pnma*	1,410	1	1	1

*$\sqrt{2} = 1{,}414$

С уменьшением объема кристаллической решетки расстояния между атомами B-O1 и B-O2 (таблица 3.7) закономерно уменьшаются для составов *x* = 0,02 – 0,4. Значение углов увеличивается от 150° до 173° с ростом концентрации марганца. Составы *x*=0,6, 0,8 выбиваются из общей тенденции: угол B-O1-B уменьшается до 146°, а угол B-O2-B увеличивается до 167.1°, при этом, увеличивается длина связи B-O1 и уменьшается длина связи B-O2. В

идеальном кубическом перовските угол B-O-B в октаэдре BO_6 составляет 180°, а расстояния B-O равны. При наличии искажений угол отклоняется от 180°, а расстояния B-O становятся различны. Для образцов LSSM2 – 40 расстояние B-O1 меньше чем между B-O2, что говорит о том, что октаэдр уширяется в направлении осей *a, c*. Для состава LSSM80, наоборот, длинна связи B-O1 больше длинны связи B-O2, что говорит об удлинении октаэдра вдоль оси *b*. Образец LSSM60 обладает промежуточными значениями.

Таблица 3.7 - Длина связей в октаэдрах BO_6 соединений $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$ ($0{,}02 \leq x \leq 1.0$), где позицию B может занимать как Sc, так и Mn

x	B - O1(4c) (Å)	B - O2(8d) (Å)	B - O2(8d) (Å)	B-O1-B (градусы)	B -O2- B (градусы)
0,02	2,095(11)	2,108(13)	2,093(12)	150(3)	149,3(10)
0,05	2,053(10)	2,114(15)	2,087(14)	159(3)	148,4(12)
0,10	2,032(6)	2,124(13)	2,079(13)	164(3)	147,2(10)
0,15	2,027(9)	2,119(17)	2,052(17)	165(4)	149,8(12)
0,20	2,020(8)	2,122(17)	2,067(17)	166(4)	147,1(13)
0,40	1,995(5)	2,106(23)	2,046(23)	173(5)	148,3(17)
0,60	**2,056(22)**	**2,093(27)**	**1,910(31)**	**147(5)**	**163,1(17)**
0,80	**2,043 (15)**	**1,96(3)**	**1,98(3)**	**146(3)**	**167,1(14)**
1,00 (*R*-3*c*)	1,9628(15)	-	-	163,3(7)	-
1,00 (*Pnma*)	1,955(4)	1,924(23)	2,050(22)	171(3)	160,0(11)

Визуализация структурных искажений октаэдров показана на рисунках 3.12а и 3.12б. На рисунке 3.12а. показаны длинны связей между O2-O2 октаэдра серыми и красными линиями. Видно, что в октаэдрах всех составов присутствуют 2 коротких и 2 длинных связей O2-O2.

Присутствуют искажения в виде наклонов октаэдров которое можно оценить по расстоянию между O2-O2 принадлежащих соседним октаэдрам, которые показаны на рисунке 3.12 в виде синих линий. Наименьшее расстояние O2-O2 соседних октаэдров 2,92 Å наблюдается у образца LSSM40,

а наибольшие значения равное 3,53 Å у образца и LSSM80, что больше чем для орторомбического LSM (3,35 Å) не содержащего скандий.

Возможность структурных деформаций в виде изменения углов и расстояний между атомами позволяет осуществлять допирование в широком ряду концентрации допанта с образованием устойчивых твердых растворов.

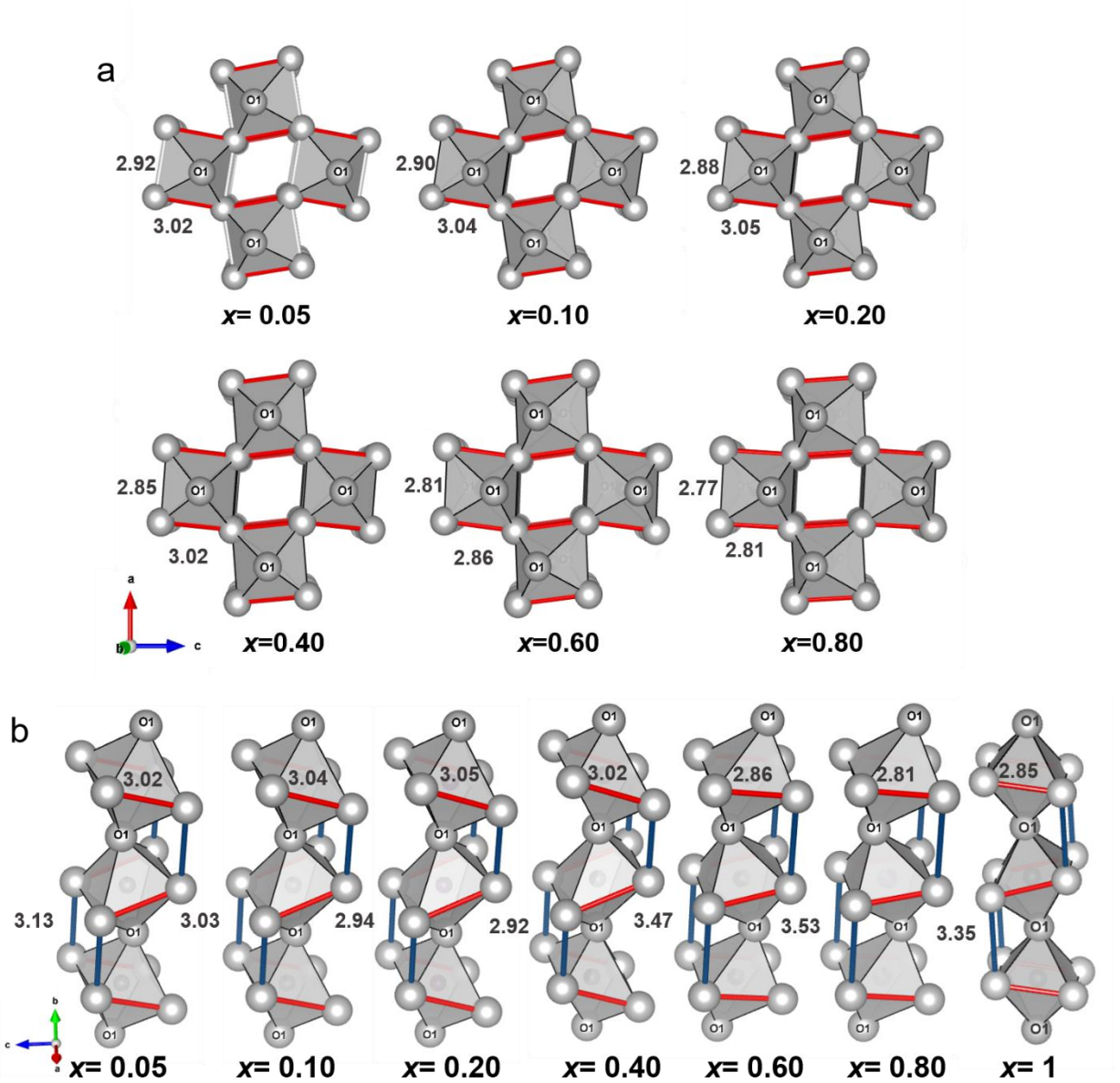


Рисунок 3.12 – (а) Визуализация октаэдров структуры $L_{a0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$; перпендикулярно плоскости *ac;* (б) перпендикулярно плоскости *bc*

3.5. Термическое расширение и фазовые переходы

С практической точки зрения важно учитывать, как соответствие КТР функциональных материалов, так и их фазовые переходы, поскольку изменения объема при фазовых переходах могут вызывать механические повреждения в процессе изготовления ячеек и их работы. Температурные зависимости относительного удлинения образцов LSSM2–LSSM60 демонстрируют линейную тенденцию с незначительными отклонениями в области 200 и 500 °C, что будет рассмотрено позже.

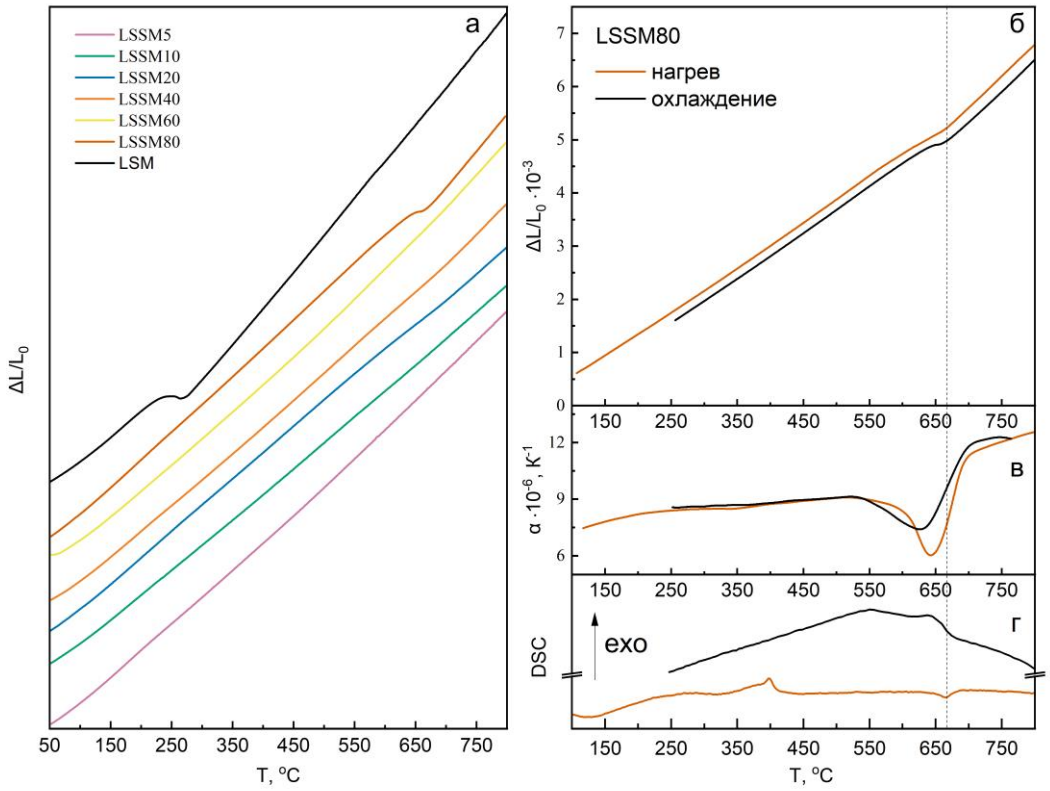


Рисунок 3.13 – (а) Относительное линейное расширение оксидов LSSM в осушенном воздухе; (б)относительное линейное расширение образца LSSM80; (в) температурная зависимость коэффициента термического расширения LSSM80; (г) данные DSC образца LSSM80

На температурной зависимости линейного расширения образца LSSM80 присутствует перегиб при температуре около 650 °C на нагреве и охлаждении (рис. 3.13б), что характеризует процесс как обратимый. Для детального изучения характера термического расширения образца LSSM80 провели дифференцирование температурных зависимостей линейного расширения на

нагреве и охлаждении (рис.3.13в). Отклонение от линейности сопровождается ростом КТР (таблица 3.8) и эндотермическим пиком на кривой DSC (рис.3.13г). Характерный перегиб присутствует для состава LSM, который в литературе описывают в как структурный переход из орторомбической сингонии в ромбоэдрическую [40]. Причиной структурного перехода может быть температурное снятие эффекта Яна-Теллера, который, как было показано в разделе 3.4 характерен для составов LSSM80 и LSM. Замена части Mn на Sc при переходе от $x = 1$ к $x = 0{,}8$ сдвигает начало структурного перехода в сторону больших температур – с 250 °C до 650 °C. При дальнейшем увеличении концентрации Sc и уменьшении содержания Mn фазовые переходы в исследованном диапазоне температур не обнаружены, что может свидетельствовать о стабилизации структуры при частичном замещении марганца на скандий. Тем не менее, для точного описания характера фазового перехода необходимы дальнейшие исследования системы методами высокотемпературной рентгенографии.

Также, на кривой DSC наблюдается еще один экзотермический пик при температуре ~ 400 °C, который вероятно связан с выходом кислорода из кристаллической решетка, как будет показано далее.

Также на кривых термического расширения присутствуют незначительные отклонения от линейности при температурах 200 °C и 500 °C. Незначительные отклонения при температуре 200 °C вероятно связаны с десорбцией воды с поверхности образцов. Это также подтверждается данными РФЭС (рис.3.14).

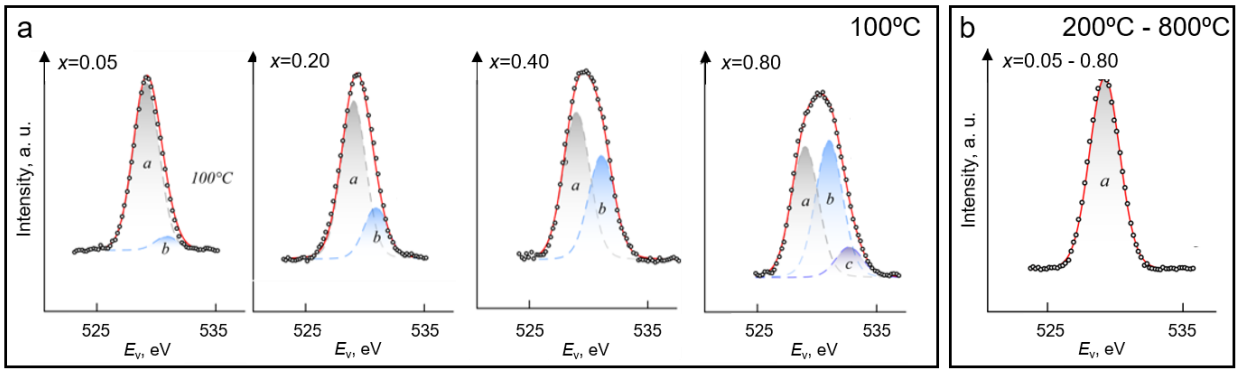


Рисунок 3.14 – Спектры O1*s* образцов $L_{a0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$ с долей марганца x = 0,05, 0,20, 0,40, 0,80 в области O1*s*-фотоэлектронов: (a) при 100 C; (b) при 200, 400, 600, 800 °C

Из рисунка 3.14 видно, что с ростом содержания марганца в соединении интегральная интенсивность пиков *b* (E_B = 531,3–531,6 эВ) и *c* (E_B =532,2–532.7 эВ) которые характерны для атомов кислорода в составе гидроксидных групп и молекул воды соответственно увеличивается [79]. Пик *a* с максимумом при энергии связи E_B = 529.3–529.8 эВ характерен для кислорода в оксидах металлов. Интегральная интенсивность составляющих спектров O1*s*, относящихся к протонированным формам кислорода исчезают при температуре 200 °C.

Незначительные отклонения на дилатометрических кривых при температурах выше 500 °C вероятно связаны с изменением степени окисления Mn.

Коэффициенты термического расширения близки между собой и находится в пределах КТР для LSS и LSM (таблица 3.8), что делает исследуемые оксиды термически совестимыми с электролитным материалом LSS [80].

Таблица.3.8 – КТР (α) образцов $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$ в осушенном воздухе (pH_2O<0,04 kPa)

КТР	**LSS**	**LSSM5**	**LSSM10**	**LSSM20**	**LSSM40**	**LSSM60**	**LSSM80**	**LSM**
10^{-6} K^{-1}	8.9±0,1 (300–500ºC) [81]	9.0±0,2 (200–800ºC)	8.2±0,2 (200–800ºC)	8.2±0,2 (200–800ºC)	8.6±0,2 (200–800ºC)	9.3±0,2 (200–800ºC)	9.0±0,2 (200-600 °C) 11,7±0,2 (700-800 °C)	8.1±0,2 (100-200°C) 11,7±0,2 (300-800°C) 11,2[50]

Таким образом, оксид с x = 0,8 имеет близкий КТР с LSS только до 600 °C, после чего происходит фазовый переход, сопровождающийся ростом КТР. Применение оксида с x = 0,8 в ПКТЭ при температурах выше 600 °C может привести к растрескиванию электродного слоя и выхода из строя всего устройства.

Изучение структурных превращений исследуемых оксидов проводилось методом РФЭС в атмосфере особо чистого аргона совместно с синхронным термическим анализом. Спектры РФЭС исследованных образцов в области Mn3*s*-фотоэлектронов представлены на рис. 3.15.

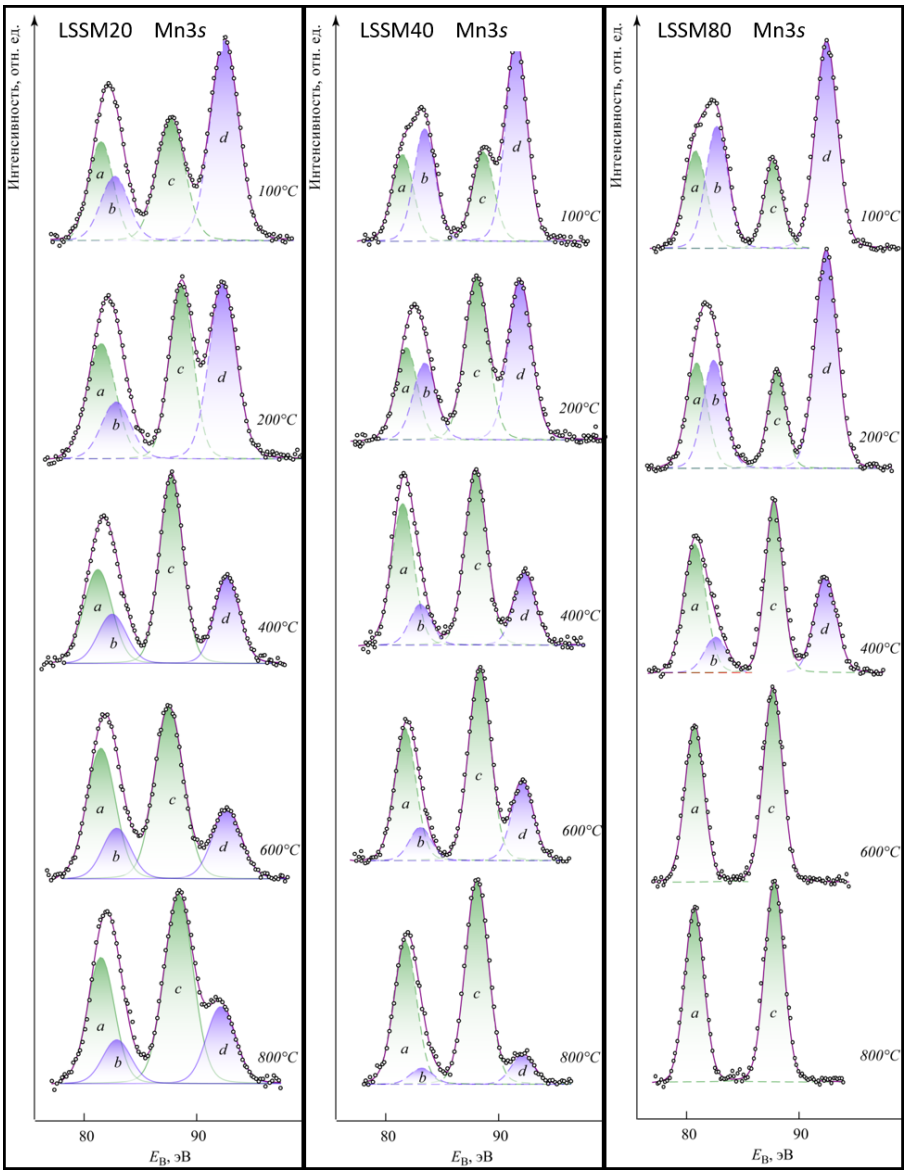


Рисунок 3.15 – Спектры РФЭС соединений LSSM20, LSSM40, LSSM80 в области Mn3*s*-фотоэлектронов при различных температурах

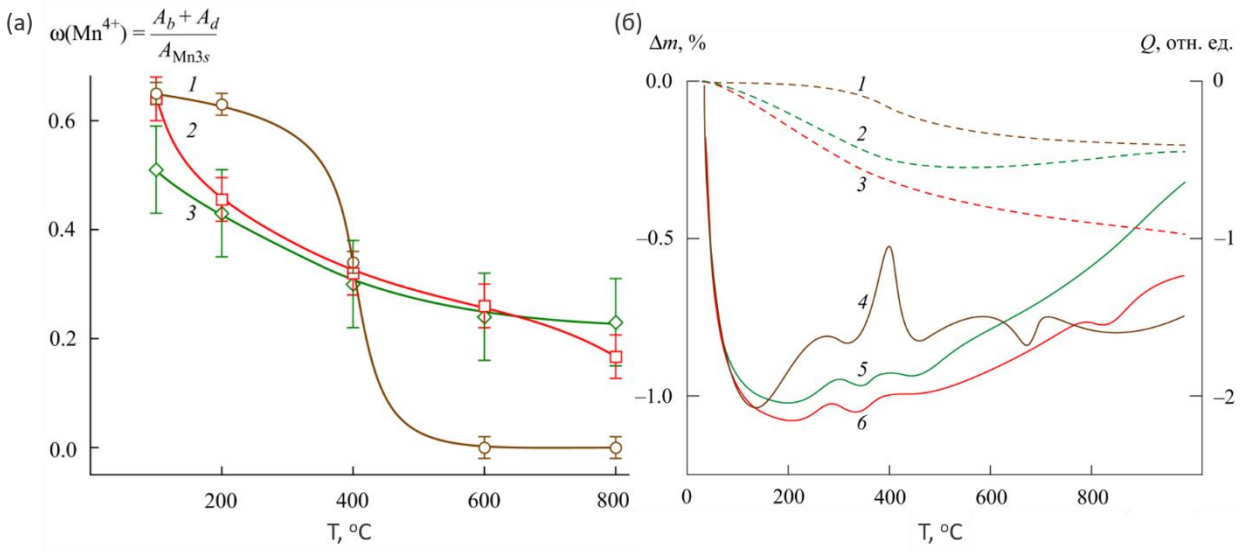


Рисунок 3.16 – (а) Температурные зависимости доли ионов Mn^{4+} в общем количестве марганца в поверхностном слое образцов $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$ при x = 0,8 (*1*), x = 0,4 (*2*), x = 0,2 (*3*); (б) результаты синхронного термического анализа соединений $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$. Кривые потери массы ($\Delta m$, *1–3*) и теплового эффекта (Q, *4–6*) при x = 0,8 (*1*, *4*), x = 0,4 (*2*, *5*) и x = 0,2 (*3*, *6*)

Спектры Mn3*s* всех образцов при низких температурах включают дублет с максимумами при энергии связи E_B = 80,7–81,7 и 87.8–88.8 эВ, характерные для ионов Mn^{3+}, и дублет с максимумами при энергии связи E_B = 81,6–82,7 и 92,1–92,6 эВ, характерные для ионов Mn^{4+}. Температурная зависимость доли ионов Mn^{4+} в поверхностном слое исследованных образцов может быть оценена по отношению интегральных интенсивностей составляющих *b* и *d*, относящихся к ионам Mn^{4+}, к общей интегральной интенсивности спектра Mn3*s* (рис. 3.16а).

Для исследованных образцов доля Mn^{4+} снижается с повышением температуры, однако характер температурной зависимости различен. Для образца с x = 0,8 наиболее интенсивное снижение величины $\omega(Mn^{4+})$ наблюдается при 400 °С, в то время как для образцов с x = 0,4 и 0,2 наиболее резкое снижение доли Mn^{4+} наблюдается около 200 °С, что коррелирует графиками термической потери массы (рис. 3.16б). При содержании марганца x = 0,2 и 0,4 потеря массы происходит плавно в широком интервале

температур 100–600 °С (рис. 3.16б, кривые 2 и 3), в то время как образец с x = 0,8 теряет массу в узком температурном интервале 300–400 °С (кривая 1); что вероятно объясняется потерей стехиометрического избытка кислорода, вызванного сменой степени окисления марганца. Тем не менее, судить об ионном составе образцов в целом по спектрам РФЭС, чувствительным к составу только поверхностного слоя, невозможно, поскольку повышение температуры может приводить к сегрегации ионов Mn^{+3} в поверхностный слой.

Спектры РФЭС исследованных образцов в области Sc2*p*- и Sr3*d*-фотоэлектронов (рис. 3.17) также имеют структуру и химические сдвиги, характерные для оксидов соответствующих элементов. Поскольку степени окисления скандия и стронция постоянны и не изменяются при температурных и иных воздействиях на образцы, соответствующие спектры мало информативны для анализа исследуемых соединений.

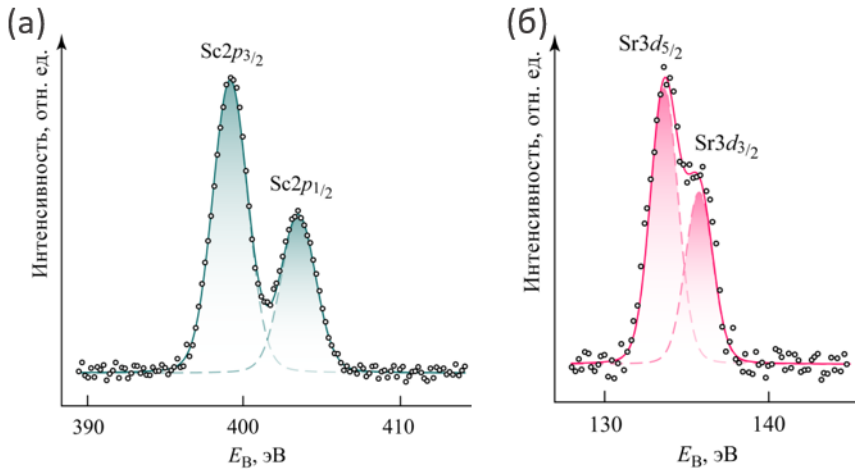


Рисунок 3.17 – Спектры РФЭС образцов твёрдого электролита $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$ в области Sc2*p*- (*a*) и Sr3*d*-фотоэлектронов (*b*) при температуре образца 400 °С

Резкое возрастание интенсивности сателлитной структуры в La3*d*-спектрах при повышении температуры и степени содержания марганца отражает изменение характера химической связи La–O в A-подрешетке, заключающееся в повышении степени ковалентности связи, вероятно,

вследствие повышения перекрывания La4*f*–O2*p*-электронных состояний (рис. 3.18).

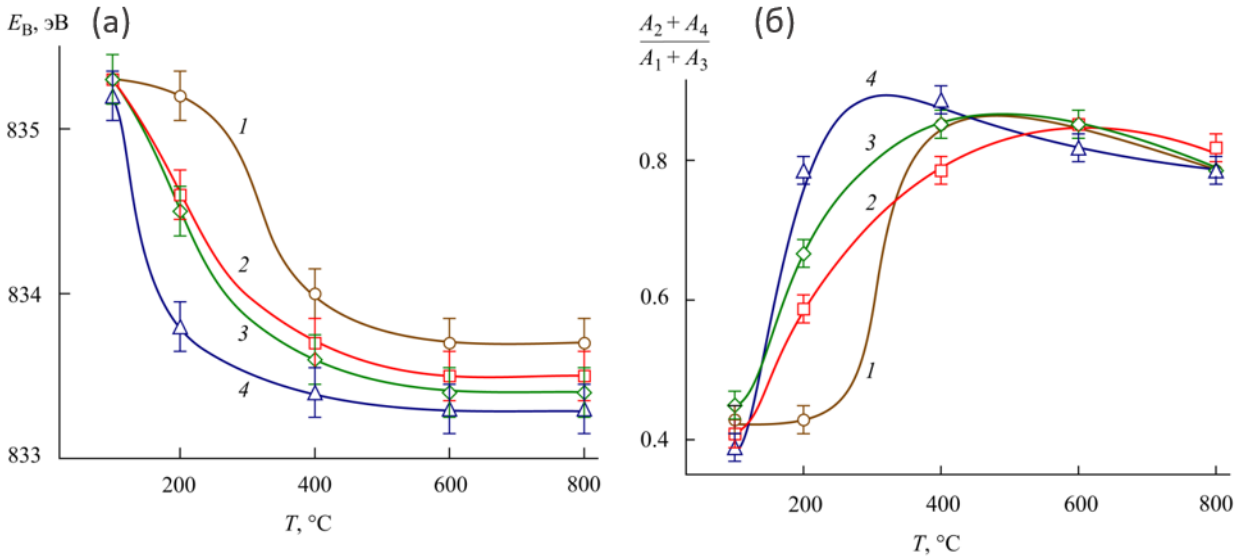


Рисунок 3.18 – (а) Температурные зависимости энергии связи E_B, отвечающей максимуму интенсивности основной составляющей La3$d_{5/2}$ (*a*) и отношения интегральной интенсивности *shake-up*-сателлитов к интегральной интенсивности основных составляющих La3$d_{5/2}$ и La3$d_{5/2}$ (*b*) в спектрах твёрдых электролитов $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$ с различными значениями *x*: *x* = 0,8 (*1*), *x* = 0,4 (*2*) *x* = 0,2 (*3*), *x* = 0,05 (*4*). Засечками показаны предельные отклонения экспериментальных данных, соответствующие доверительной вероятности 95%

Увеличение степени ковалентности связи La–O приводит к донированию La4*f*-состояний электронной плотностью O2*p*-орбиталей кислорода. Это, в свою очередь, приводит к уменьшению эффективного положительного заряда в сфере атомного остова иона La^{3+} и спектроскопически проявляется в смещении составляющих спектра La3d в сторону меньших энергий связи.

Таким образом, можно сделать вывод, что в области температур 200–400 °C в лантанатах $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$ происходит структурный пере ход, сопровождающийся повышением степени ко валентности связи La–O.

Температура перехода тем выше, чем больше содержание марганца в соединении [82].

3.6. Стабильность $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$ в восстановительной среде

Спеченные образцы были выдержаны в атмосфере водорода при температуре 900 °C в течении 5 часов для исследования их химической стабильности в восстановительной среде. Дифрактограммы образцов после температурной выдержки в атмосфере водорода показаны на рисунке 3.19. Видно, что для оксидов с $x > 0,6$ присутствуют дополнительные пики на рентгенограммах.

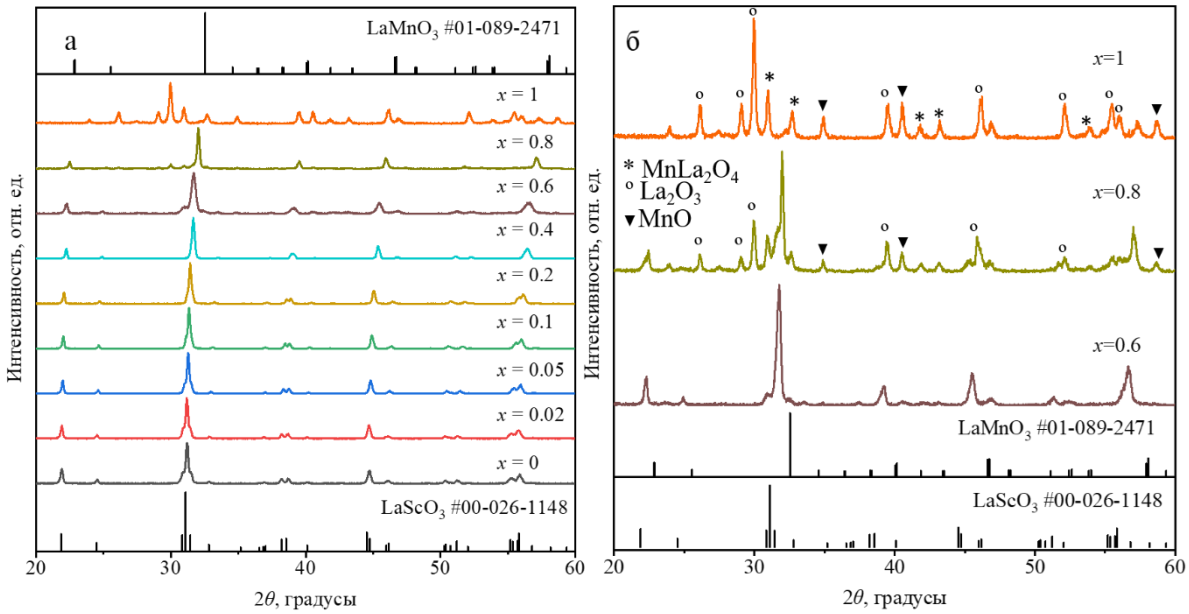


Рисунок 3.19 – Рентгеновские дифрактограммы $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$ после выдержки плотных образцов в атмосфере водорода при 900 °C 5 ч

При помощи Match идентифицировали примесные пики на дифрактограммах. Образец с $x = 1$ после температурной выдержки в восстановительных условиях содержит следующие фазы: ~20% MnO № 01-075-1090, ~ 32% La_2O_3 № 01-074-2430 и ~48% La_2MnO_4 № 00-033-0897, что говорит о восстановлении марганца до Mn^{+2} в данных условиях. Существование стабильной фазы La_2MnO_4 ранее было показано в литературе [83] после восстановления допированого щелочными металлами $LaMnO_3$ в газовой смеси из 10% H_2 и 90% N_2 при температуре ниже 950 °C.

Для образца x = 0,8 дополнительные пики были идентифицированы как оксид лантана (La_2O_3 № 01-074-2430), оксид марганца (MnO № 01-075-1090), скандат лантана № 00-026-1148, но наиболее интенсивный пик соответствует оксиду $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3-\delta}$, вероятно с x = 0,6.

Согласно литературным данным, полное разложение недопированного $LaMnO_3$ на MnO и La_2O_3 происходит при температуре 1000 ºС в восстановительной атмосфере при $pO_2=10^{-15}$ бар [84].

Для x = 0,6 наблюдаются примесные пики, однако их интенсивность настокль мала что их можно идентифицировать как шумы.

Для составов с $x \leq 0,4$ в тех же условиях примесные фазы не обнаружены, что свидетельствует об их существенно более высокой устойчивости к восстановлению в исследованных условиях. Учитывая высокую температуру и диффузионно-контролируемый характер процессов восстановления, можно полагать, что за указанное время система достигла состояния, близкого к равновесному, а вероятность формирования новых фаз при дальнейшей экспозиции в этих условиях пренебрежимо мала.

3.7. Заключение к третьей главе

Изучены особенности фазообразования и структуры оксидных материалов $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$. Установлено, что наиболее оптимальным и экономичным для получения данных материалов является цитрат-нитратный метод. Частицы порошка, полученного цитрат-нитратным методом, имеют развитую поверхность, сферическую форму и близкий размер ~0,1 мкм.

Возможность структурных деформаций для перовскитоподобной структуры $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$ позволяет осуществлять обширные замещения катионов в B-подрешетке элементарной ячейки, приводящих к образованию стабильных твердых растворов. Показано, что постепенное замещение ионов Sc ионами Mn в оксидах $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$ сопровождается октаэдрическими искажениями в виде изменений углов и длин связей. Увеличение содержания Mn приводит к меньшим отклонениям

от метрической кубической решетки. Для образцов с x = 0,02 – 0,6 орторомбическая фаза *Pnma* сохраняется с повышением температуры, несмотря на уменьшение доли Mn^{4+} в соотношении Mn^{4+}/Mn^{3+} с повышением температуры. Для образца x = 0,8 был обнаружен фазовый переход при температуре ~ 650°C, вероятно, из орторомбической в ромбоэдрическую фазу, характерную для оксида $La_{0,9}Sr_{0,1}MnO_{3\pm\delta}$. Коэффициенты термического расширения исследуемых оксидов близки к коэффициенту термического расширения электролитного материала LSS и равны ~9,0±0,2 10^{-6} K^{-1}

Глава 4. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДОВ $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$

4.1. Температурные зависимости электропроводности в различных газовых атмосферах

Для установления влияния концентрации Mn на характер проводимости были проведены измерения температурных зависимостей общей электропроводности ($\sigma_{общ}$) образцов $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$ (x = 0; 0,02; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,40; 0,60; 0,80, 1) в диапазоне температур от 300 ºС до 900 ºС.

Измерения проводились в следующих газовых атмосферах:

- осушенный воздух (pH$_2$O ≤ 0,1 кПа);
- увлажненный воздух (pH$_2$O = 2,8 кПа);
- атмосфере водорода (H$_2$,,чистота водорода 99,999%).

Температурные зависимости общей электропроводности, полученные в условиях осушенного и увлажненного воздуха для образцов с различным содержанием допанта представлены на рисунке 4.1.

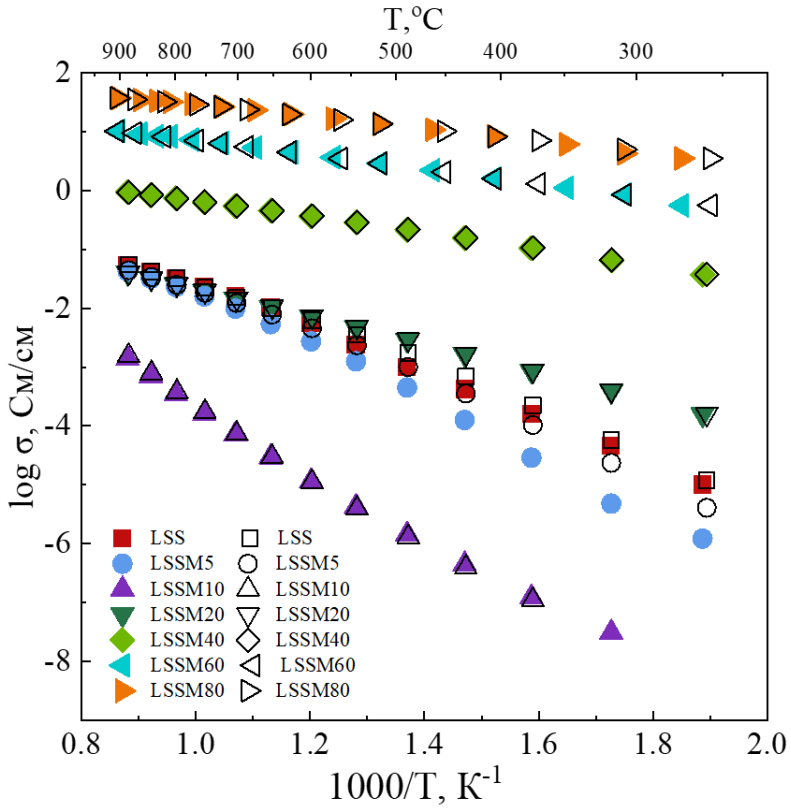


Рисунок 4.1 – Температурные зависимости общей электропроводности для $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$ в осушенном (пустые значки) и увлажнённом (закрашенные значки) воздухе

Во всём исследованном интервале температур как в осушенном, так и в увлажнено воздухе, проводимость возрастает с ростом температуры, указывая на активационный характер переноса заряда. Для составов с x>0,4 зависимость проводимости от температуры становится крайне слабой. На температурных зависимостях общей проводимости для всех составов наблюдается излом при температуре около 600 °C, где наклон зависимости $\lg\sigma - 1000/T$ слегка изменяется. Аппроксимация температурных зависимостей уравнением Аррениуса в виде:

$$\sigma=\sigma_0\exp(-Ea/k_BT) \qquad (4.1.2)$$

позволила рассчитать эффективные энергии активации (Ea) процессов переноса заряда в температурных диапазонах 300 – 600 °C и 600 – 900 °C. Полученные значения Ea в осушенном воздухе представлены в таблице 4.1

Таблица 4.1– Энергии активации общей электропроводности в сухом воздухе для составов $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$ (Ea ± 0,01 эВ)

Параметр	x							
	0	0,05	0,1	0,15	0,2	0,4	0,6	0,8
*E*а (300 – 600 °C)	0,82	0,92	1,30	0,56	0,48	0,29	0,24	0,20
*E*а **(**600 – 900 °C)	0,56	0,56	1,30	0,52	0,46	0,25	0,23	0,17

Установлено, что для всех исследованных составов, за исключением x = 0,10, значения энергии активации электропроводности в температурном интервале 600 – 900 °C ниже соответствующих величин, определённых в диапазоне 300 – 600 °C. В атмосфере осушенного воздуха при малых степенях допирования марганцем наблюдается рост *E*а с 0,82 эВ (x = 0) до 0,92 эВ (x = 0,05) достигающей максимального значения 1,3 эВ для состава x = 0,10 в интервале 300 – 600 °C. В высокотемпературной области (600 – 900 °C) для составов x = 0 и x = 0,05 энергия активации имеет одинаковое значение и составляет 0,56 эВ. При дальнейшем увеличении содержания марганца (x>0,15) значения *E*а монотонно снижаются: в диапазоне 300–600 °C от 0,56 эВ до 0,20 эВ (x = 0,8), а в диапазоне 600 – 900 °C – с 0,52 эВ до 0,17 эВ (x = 0,8).

Величины $Ea \approx$ 0,82–0,92 эВ, характерные для составов с малым уровнем допирования (x = 0 и x = 0,05) в области 300 – 600°C, типичны для смешанной проводимости, включающей кислород-ионный и дырочный перенос в условиях осушенного воздуха. Значение *E*а = 1,3 эВ, наблюдаемое для x = 0,10, согласуется с литературными данными [85] для кислород-ионных проводников и указывает на преобладание ионного транспорта, одинаковое значение Ea во всем температурном диапазоне указывает на отсутствие смены механизма переноса с ростом температуры.

Снижение энергии активации до ~0,2 эВ при высоких концентрациях марганца (x > 0,15) соответствует переходу к электронной проводимости p-типа, характерной для материала LSM [86]. Таким образом, анализ полученных значений энергии активации позволяет предположить **смену доминирующего** типа носителей заряда как при варьировании концентрации

марганца, так и при переходе из низкотемпературной в высокотемпературную область.

В разделе 3.5 для состава LSSM80 был обнаружен структурный фазовый переход, продолжительно из орторомбической в ромбоэдрическую сингонию при ~650 °C. Часто фазовые переходы сопровождаются скачкообразным изменением в проводимости, тем не менее, на графике температурной зависимости электропроводности LSSM80 в области фазового перехода заметных изменений проводимости, превышающих чувствительность метода, не обнаружено. Это говори о том, что структурный переход не затрагивает локальную структуру, ответственную за транспорт. В работе [87] авторы показали, что структурные изменения кристаллической решетки при переходе из орторомбической в ромбоэдрическую фазу для схожей системы слишком малы, а ширина зоны проводимости меняется всего на 0,3%. Данные изменения пренебрежимо малы и не способны существенно повлиять на механизм проводимости.

На рис. 4.2 приведены зависимости общей электропроводности от *x* при 500, 600, 700 °C.

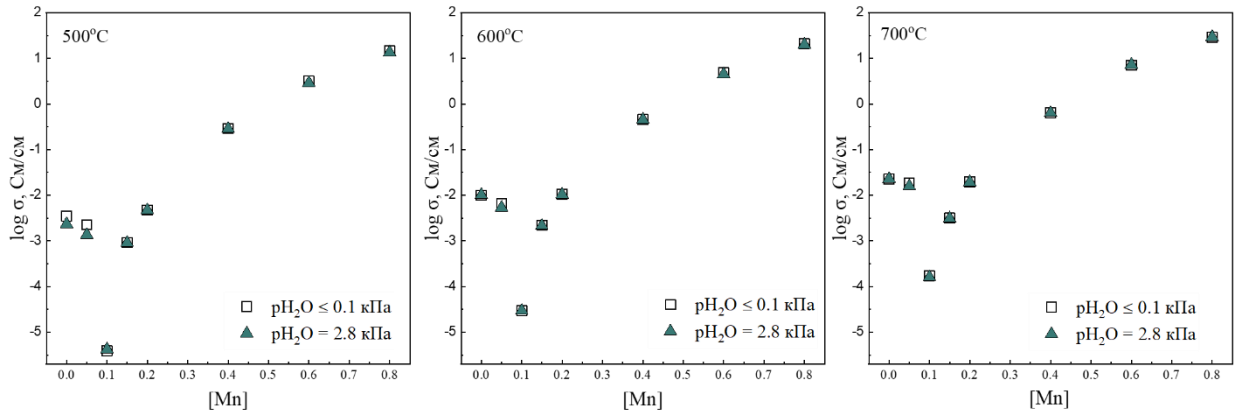


Рисунок 4.2 –Концентрационные зависимости общей электропроводности $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$ в осушенном (пустые значки) и увлажнённом (закрашенные значки) воздухе при 500, 600, 700 °C

Во всем изучено температурном диапазоне установлено немонотонное поведение проводимости: с увеличением *x* от 0 до 0,10 проводимость снижается, достигая минимума при *x*=0,10 (0,0039 мСм/см при 500 °C,

0,029 мСм/см при 600 °С и 0,17 мСм/см при 700 °С). При дальнейшем росте x от 0,10 до 0,8 наблюдается быстрый рост в интервале x=0,10–0,40 и последующим замедлением при x>0,40, Числовые значения проводимостей в осушенном воздухе показаны в таблице 4.2

Таблица 4.2 – Общая проводимость оксидов $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$ в осушенном воздухе при 600 °С и 700 °С в сухом воздухе. Относительная погрешность ±5 %

Параметр	x							
	0	0,05	0,1	0,15	0,2	0,4	0,6	0,8
$\sigma_{общ}$, мСм/см	600 °С							
	10,2	6,61	0,029	2,24	10,7	457	$4,79\times10^3$	$20,9\times10^3$
	700 °С							
	22,6	18,3	0,17	3,14	19,6	640	$7,03\times10^3$	$28,7\times10^3$

На рисунке 4.2 также показано влияние влажности на проводимость оксидов $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$ при 500, 600 и 700 °С. Установлено, что при температурах ниже 600 °С влияние влажности наблюдается только для составов с низким содержанием марганца (x=0 и x=0,05), причём наиболее заметное изменение проводимости зафиксировано в интервале 300–350 °С. Для составов с $x\geq$0,15 различия между значениями электропроводности в сухом и влажном воздухе не превышают погрешности измерений во всём исследованном температурном диапазоне. Таким образом, при температурах выше 600 °С проводимость всех изученных составов практически не зависит от влажности воздуха. В таблице 4.3 приведены значения общей проводимости при нескольких температурах в осушенном и увлежненном воздухе для составов с x=0 и x=0,05.

Таблица 4.3 – Влияние влажности на σ,мСм/см для составов с x=0 и x=0,05

Состав	**T, °C**	$\sigma_{сух}$, **мСм/см**	$\sigma_{влажн}$, **мСм/см**	$\Delta\sigma$, %
x=0	500	3,55	2,34	34,1
x=0,05	500	2,29	1,26	45,0
x=0,05	350	0,105	0,0288	72,6
x=0,05	300	0,0234	0,00479	79,5

Видно, что проводимость во влажном воздухе ниже, чем в сухом. При этом относительное снижение $\Delta\sigma_{отн} = \frac{\sigma_{сух} - \sigma_{влажн}}{\sigma_{сух}} \times 100\%$ составляет приблизительно 34% для состава с $x = 0$ и 45% для $x = 0{,}05$ причём эта величина возрастает с понижением температуры.

Для составов x=0 и x=0,05 были рассчитаны эффективные энергии активации отдельно для низкотемпературной (T<600 °C) и высокотемпературной (T>600 °C). Полученные значения сведены в табл. 4.4 в сравнении с Eа электропроводности в осушенном воздухе.

Таблица 4.4 – Энергии активации электропроводности в сухом и влажном воздухе для составов с x=0 и x=0,05

Состав	**Условия**	***Ea*(*T* < 600 °C), ± 0,01 эВ**	**Ea*Ea*(*T* > 600 °C), ± 0,01 эВ**
x=0	сухой воздух	0,82	0,56
x=0	влажный воздух	0,73	0,55
x=0,05	сухой воздух	0,92	0,56
x=0,05	влажный воздух	1,03	0,62

Для x=0 во влажном воздухе наблюдается снижение Eа в низкотемпературной области на 0,09 эВ по сравнению с сухим, однако проводимость при этом падает (см. табл. 4.3). В высокотемпературной области значения Eа для $x = 0$ совпадают в пределах погрешности. Это указывает на то, что уменьшение проводимости связано не с ростом активационного барьера.

Для x=0,05 во влажном воздухе Ea возрастает как в низко-, так и в высокотемпературной области (на 0,11 и 0,06 эВ соответственно), что согласуется с падением проводимости и указывает на то, что в составах с низким содержанием марганца вклад дырок в сухой атмосфере был значительным, их подавление приводит к общему снижению суммарной проводимости.

Аналогичные закономерности характерны для электролитного материала LSS [81], в котором реализуется конкуренция между дырочным и протонным механизмами проводимости. С увеличением влажности протонная составляющая электропереноса возрастает, тогда как дырочный вклад снижается. Дырочная проводимость в рассматриваемой системе определяется локализацией носителей заряда на центрах Mn^{4+}. Наблюдаемое уменьшение общей проводимости в увлажнённой атмосфере, по-видимому, указывает на доминирование дырочной составляющей, снижение которой не компенсируется ростом протонного транспорта; при этом доля дырочной проводимости в материале с x = 0,05 выше, чем для x = 0,

Для составов с x≥0,15 энергии активации в сухом и влажном воздухе не различаются в пределах погрешности измерений (ΔEa≤0,01 эВ), что подтверждает отсутствие влияния влажности. Вероятно дырочная проводимость для x≥0,15 является доминирующей настолько, что ее подавление не оказывает существенного влияния на $\sigma_{общ}$, либо рост протонной проводимости компенсирует это падение. Отсутствие эффекта при T > 600 °C связано с десорбцией воды и переходом к дырочному механизму переноса.

Таким образом в системе $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$ влияние влажности на общую электропроводность определяется конкуренцией протонного и дырочного вкладов. Для составов с малым содержанием марганца ($x \leq 0,05$) подавление дырочной проводимости при увлажнении приводит к снижению $\sigma_{общ}$ при T <600 °C, что согласуется с данными по энергиям активации. Для составов с $x \geq 0,15$ влажность не оказывает существенного влияния на электрофизические свойства.

4.1.1. Температурные зависимости проводимости в атмосфере увлажненного водорода

Температурные зависимости проводимости материалов LSSM в восстановительной атмосфере увлажненного водорода показаны на рисунке 4.3. Данные приведены в виде трёх семейств кривых, соответствующих различным составам LSSM.

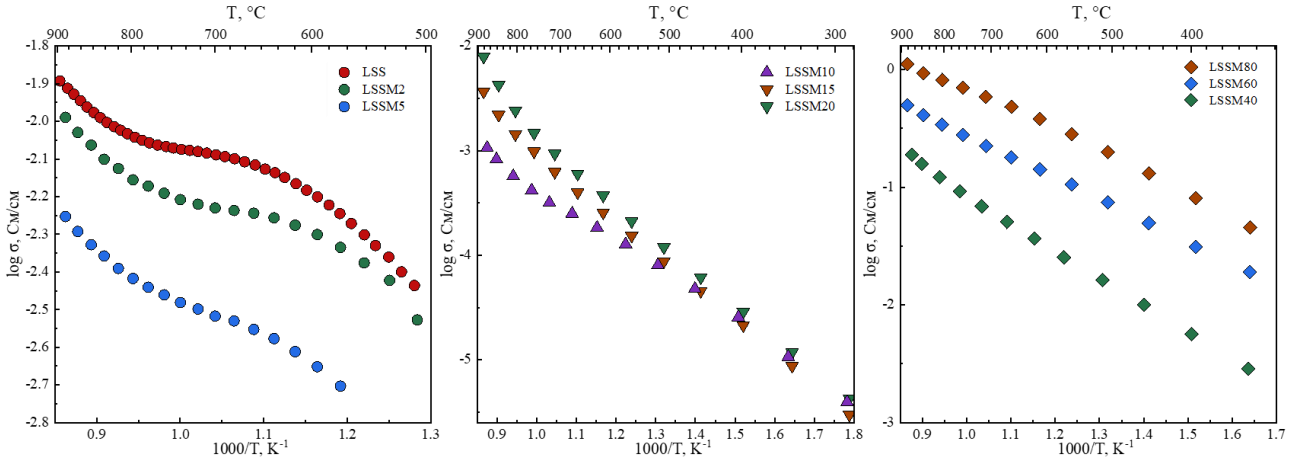


Рисунок 4.3 – Температурные зависимости проводимости LSSM в атмосфере увлажнённого водорода

Для всех составов проводимость демонстрирует немонотонное температурное поведение, с плато которое более выражены для составов с малым содержанием марганца. С увеличением температуры в низкотемпературной области проводимость резко возрастает, достигает плато, а затем снова растет при более высоких температурах. Такое поведение характерно для базового оксида $La_{0,9}Sr_{0,1}ScO_{3-\delta}$: в восстановительной атмосфере проводимость LSS является чисто ионной согласно измерениям чисел переноса, которые проводились в работе [59]. Отклонения от линейности и перегибы характеризуются сменой доминирующего типа проводимости с протонной при T <650 °C на кислород ионную при T> 700 °C. Наличие плато на температурной зависимости проводимости отражает конкуренцию двух процессов: снижения протонной проводимости и рост кислород-ионной. Доля протонной проводимости снижается за счет уменьшения концентрации протонных дефектов в оксиде в процессе выхода

воды из кристаллической решетки под действием температуры. В процессе дегидратации оксидов образуются кислородные вакансии, на которых ранее локализовался протонный дефект и возникает рост кислород-ионной проводимости по кислородным вакансиям.

Таким образом можно предположить, что проводимость оксидов LSSM в атмосфере увлажненного водорода имеет преимущественно ионный характер. Для составов с содержанием марганца x <0,05 наблюдается уменьшение электропроводности с ростом x, что, вероятно, свидетельствует о снижении ионной составляющей проводимости. Вместе с тем наличие перегибов на температурных зависимостях указывает на присутствие протонной проводимости в данных составах.

Для составов с содержанием марганца x> 0,4 перегибы и отклонения от линейности на температурных зависимостях проводимости выражены слабо. Проводимость данных образцов в атмосфере увлажнённого водорода оказывается ниже по сравнению с проводимостью в окислительной атмосфере, однако тенденция к росту проводимости с увеличением x сохраняется.

4.1.2. Зависимость электропроводности от парциального давления кислорода

Для выяснения природы носителей заряда и проверки дефектной модели были измерены изотермические зависимости общей электропроводности ($\sigma_{общ}$) оксидов $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$ в осушенном (рис.4.4) и увлажненном (рис.4.5) воздухе.

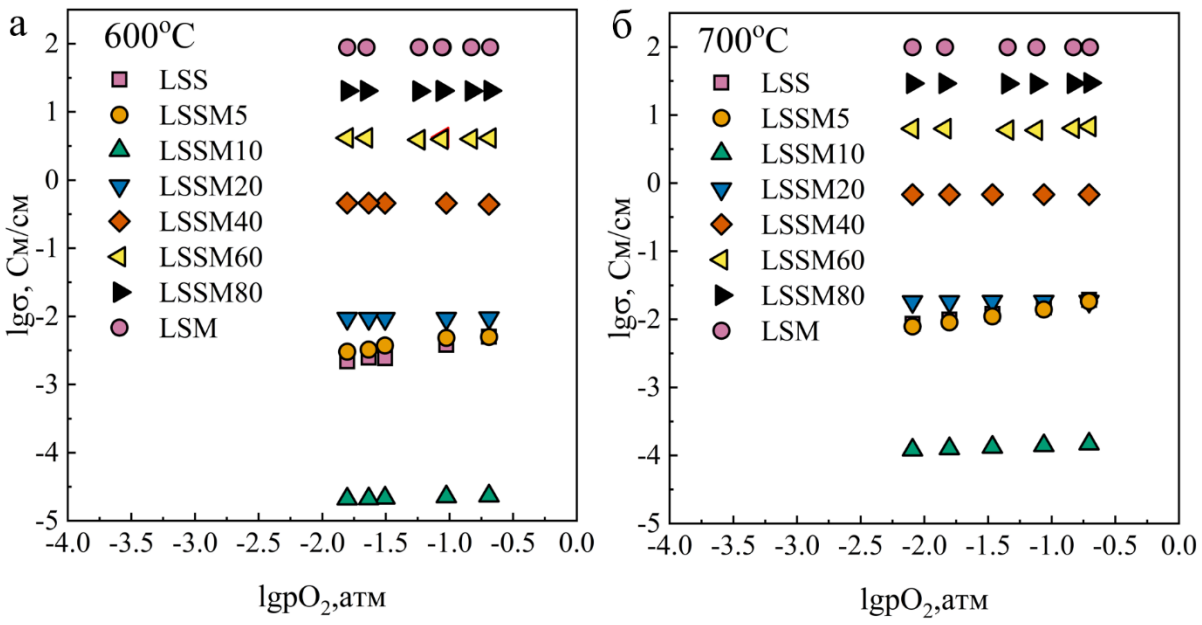


Рисунок 4.4 – Зависимость логарифма общей электропроводности lgσ от логарифма парциального давления кислорода lg$p$O$_2$ для $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$ при фиксированных температурах (а)T=600 °C; (б)T=700 °C в осушенной атмосфере (pH$_2$O≤0,1 кПа)

Полученные значения наклонов n = ∂lgσ/∂lg$p$O$_2$ сведены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Наклоны зависимостей lgσ(pO$_2$) в осушенном воздухе в диапазоне pO$_2$ от 10^{-2} до 0,21 атм

Состав, x	600 °C	700 °C
0	0,33 (1/3)	0,25 (1/4)
0,05	0,20 (1/5)	0,25 (1/4)
0,10	0,04	0,06
x>0,10	≈0	≈0

При 600 °C для недопированного марганцем образца (LSS, x = 0) значение угла наклона аппроксимирующей прямой составляет 0,33, что близко к 1/3. При 600 °C наклон 0,33 превышает классическое 1/4. Это может указывать на смешанный вклад: наряду с дырками, концентрация которых пропорциональна pO$_2^{1/4}$, существует дополнительная проводимость (например, ионная или по примесным центрам), которая даёт добавку к наклону. При 700 °C наклон приближается к 0,25, что свидетельствует о

доминировании дырочного механизма. Энергия активации для LSS (0,56–0,82 эВ) типична для дырочных поляронов.

При увеличении марганца до x = 0,05 (LSSM5) при 600 °C наклон уменьшается по сравнению с LSS до 0,20 (≈1/5), что может быть связано с частичным вкладом ионной проводимости или с не идеальностью дефектного равновесия (ассоциация дефектов). При 700 °C наклон становится точно 0,25 – классическое дырочное поведение.

Образец с x = 0,10 марганца (LSSM10) демонстрирует очень слабую зависимость (наклон 0,04 – 0,06 при 600 и 700 °C соответственно). Это свидетельствует о том, что при x = 0,10 доминирует кислород-ионная проводимость. Данный вывод согласуется с максимальной энергией активации (1,30 эВ) и минимальной общей проводимостью (см. раздел 4.1.1). Концентрация кислородных вакансий фиксирована допированием Sr и практически не зависит от pO_2 в изученном диапазоне.

Для составов с x>0,10 значения проводимостей не изменяются с ростом парциального давления кислорода в изученном диапазоне и значения наклонов равны 0, Для составов с x>0,10 зависимость отсутствует во всём исследованном интервале температур. Отсутствие зависимости $\sigma(pO_2)$ при всех температурах на первый взгляд противоречит низким энергиям активации (0,20–0,56 эВ), типичным для дырочных поляронов. Однако это поведение объясняется спецификой дефектной структуры манганитов при высоких pO_2 и высокой концентрации марганца. При акцепторном допировании $La_{1-x}Sr_xMnO_{3+\delta}$ в области высоких давлений кислорода (атмосферный воздух и близкие к нему) компенсация заряда Sr'_{La} происходит преимущественно за счёт катионных вакансий (V_{La}''', V_{Mn}'''), а не за счёт кислородных вакансий. Реакция взаимодействия с газовой фазой

$$½O_2 + V_O^{\bullet\bullet} \rightleftharpoons O_O^X + 2h^{\bullet} \qquad (4.1.3)$$

при увеличении pO_2 сдвигается в сторону образования дырок и $[V_O^{\bullet\bullet}] \approx 0$, В результате концентрация дырок (Mn^{4+}) определяется внутренним равновесием

$$Mn^{3+} \rightleftharpoons Mn^{4+} + e \qquad (4.1.4)$$

и соотношением Sr'_{La} и катионных вакансий, но не зависит от pO_2 в узком диапазоне pO_2 от 10^{-2} до 0,21 атм. Проводимость, обусловленная прыжками поляронов между Mn^{3+} и Mn^{4+}, остаётся постоянной. Только при значительно более низких pO_2 (например, в водороде, раздел 4.1.2) начинается восстановление с образованием $V_O^{\cdot\cdot}$ или появлением электронной составляющей.

Таким образом, нулевой наклон для $x > 0{,}10$ не противоречит дырочной природе проводимости, а является следствием постоянства концентрации носителей заряда при данных условиях.

Были измерены зависимости проводимости от pO_2 в более широком диапазоне (вплоть до $\lg pO_2 \approx -19$) в увлажненно воздухе (рис.4.5)

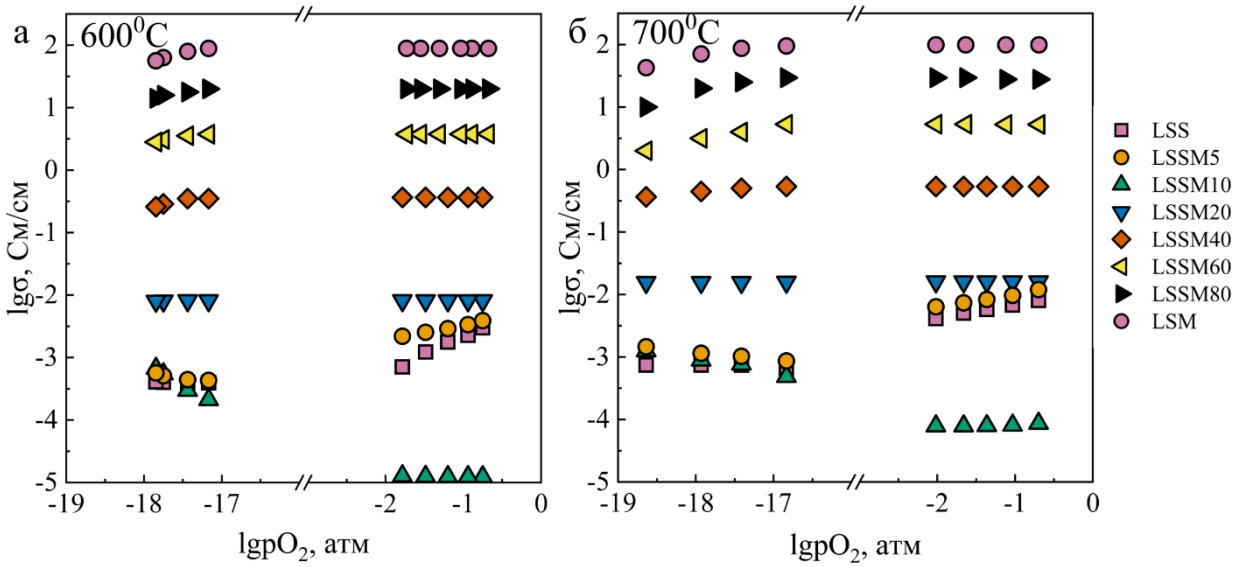


Рисунок 4.5 – Зависимость логарифма общей электропроводности $\lg\sigma$ от логарифма парциального давления кислорода $\lg pO_2$ для $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$ при фиксированных температурах (а)T=600 °C; (б)T=700 °C в увлажнённой атмосфере (pH_2O = 2,8 кПа)

В области высоких парциальных давлений кислорода ($\lg pO_2$ от –2 до –0,68) поведение полностью повторяет ранее описанное для осушенного воздуха. Зависимость от pO_2 проявляют только составы LSS и LSSM5. Для LSSM5 наклон $\partial\lg\sigma/\partial\lg pO_2$ составляет 1/4 при обеих температурах (600 и 700 °C). Для LSS наклон уменьшается от 1/2 при 600 °C до 1/4 при 700 °C. Все

остальные составы ($x \geq 0{,}10$) в этой области демонстрируют нулевой наклон (проводимость не зависит от pO_2).

В области низких парциальных давлений кислорода ($\lg pO_2$ от –19 до –2) наблюдаются следующие закономерности: проводимость LSS при снижении pO_2 выходит на плато ($\partial \lg\sigma / \partial \lg pO_2 \approx 0$); для образца LSSM5 при $\lg pO_2 \approx -(16 - 12)$ наблюдается небольшое плато, после которого наклон становится отрицательным: –0,17 при 600 °C и –0,12 при 700 °C; для образца LSSM10 характерен отрицательный наклон, который проявляется во всей восстановительной области: –0,74 при 600 °C и –0,21 при 700 °C; проводимость LSSM20 во всём исследованном диапазоне pO_2 (от –19 до –0,68) остаётся неизменной ($\partial \lg\sigma / \partial \lg pO_2 \approx 0$); для составов с $x = 0{,}40$; 0,60; 0,80 и 1,00 (40–100% Mn) в восстановительной области наблюдается монотонное падение проводимости с уменьшением парциального давления кислорода.

Для подтверждения типа проводимости в восстановительных условиях были измерены температурные зависимости электропроводности при фиксированном парциальном давлении кислорода $\lg pO_2 = -18$ (достигаемом с помощью кислородного насоса) в диапазоне температур 300 - 800 °C. Полученные зависимости $\lg\sigma$ - 1000/T представлены на рис. 4.6. Рассчитанные значения энергий активации приведены в табл. 4.6.

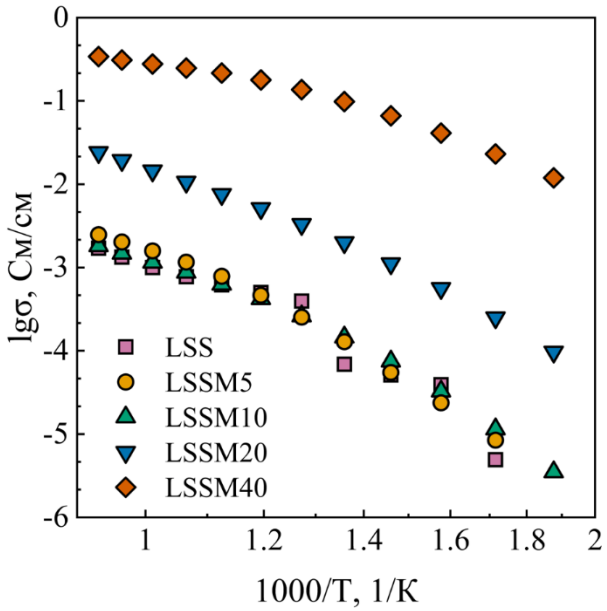


Рисунок. 4.6 – Температурные зависимости электропроводности образцов LSSM при фиксированном парциальном давлении кислорода lg$p$O$_2$ = -18 атм. в увлажнённой атмосфере (pH$_2$O = 2,8 кПа)

Таблица 4.6 – Эффективные энергии активации электропроводности при lg pO$_2$ = -18 атм. в увлажнённой атмосфере в температурном диапазоне 600 – 800 °C

Параметр	x				
	0	0,05	0,1	0,2	0,4
Ea (T>600 °C) ±0,05 эВ	1,05	1,30	1,15	1,23	0,47

Для составов с x = 0; 0,05; 0,10 и 0,20 характерны высокие значения энергии активации проводимости (Ea = 1,05 – 1,30 эВ), типичные для кислород-ионного транспорта. Для образца LSSM10 слабо изменяется при варьировании парциального давления кислорода: 1,30 эВ в атмосфере воздуха и 1,15 эВ в области дефицита кислорода при lg$p$O$_2$ = -18 атм. В случае LSSM20 наблюдается существенное изменение Ea с 0,48 эВ при атмосферном давлении кислорода до 1,23 эВ при lg$p$O$_2$ = -18 атм., однако значения электропроводности во всём исследованном диапазоне pO$_2$ остаются практически неизменными. Для составов с x> 0,4 энергия активации в области

дефицита кислорода близка к значению, определённому при атмосферном давлении.

4.2. Электрохимические характеристики электродов в составе симметричных ячеек

Перед изготовлением и испытанием симметричных ячеек была проведена оценка химического взаимодействия между LSM ($La_{0,9}Sr_{0,1}MnO_{3\pm\delta}$) и LSS ($La_{0,9}Sr_{0,1}ScO_{3-\delta}$). С этой целью порошки LSM и LSS смешивали в соотношении 60:40 мас. %, прессовали в брусок и выдерживали при 850 °C в течение 24 ч. Дифрактограмма порошка, полученного из бруска, приведена на рис. 4.7а. На дифрактограмме присутствуют пики исходных фаз LSM и LSS без дополнительных пиков продуктов реакции. Для проверки того, распространяется ли эта совместимость на серию LSSM, порошковую смесь LSSM80–LSS исследовали в идентичных условиях, используя соотношение 70:30 мас. %. Количество LSSM80 было взято несколько большим из-за более низкого общего содержания Mn в этом составе по сравнению с чистым LSM. Дифрактограмма отожжённой смеси LSSM80–LSS также содержит только рефлексы исходных фаз.

Для оценки возможной диффузии Mn из электрода в электролит был проведён энергодисперсионный анализ ячейки LSM|LSS после спекания при 1300 °C 2 ч. (рис. 4.7б,в). В пределах чувствительности метода наличие марганца в электролитном слое не обнаружено: на границе раздела электрод–электролит интенсивность характеристического сигнала Mn (в первую очередь линии Mn Kα) резко снижается при переходе в электролитный слой. С учётом аппаратного уширения ЭДС проведена полуколичественная оценка диффузии марганца: при 1300 °C коэффициент диффузии Mn в LSS имеет порядок 10^{-16} м^2/с, тогда как при понижении температуры до 700 °C он уменьшается на два порядка – до $\sim 10^{-18}$ м^2/с (оценка по аррениусовской зависимости с Ea≈1 эВ). Таким образом, при изотермической выдержке при 700 °C в течение 1000 ч зона заметного переноса Mn останется в пределах

первых микрометров и будет локализована у границы раздела электрод–электролит. Таким образом, совокупность данных РФА и ЭДС свидетельствует об отсутствии обнаруживаемого химического взаимодействия между LSM и LSS, а также о пренебрежимо малой диффузии марганца в электролит в диапазоне рабочих температур ПКТЭ.

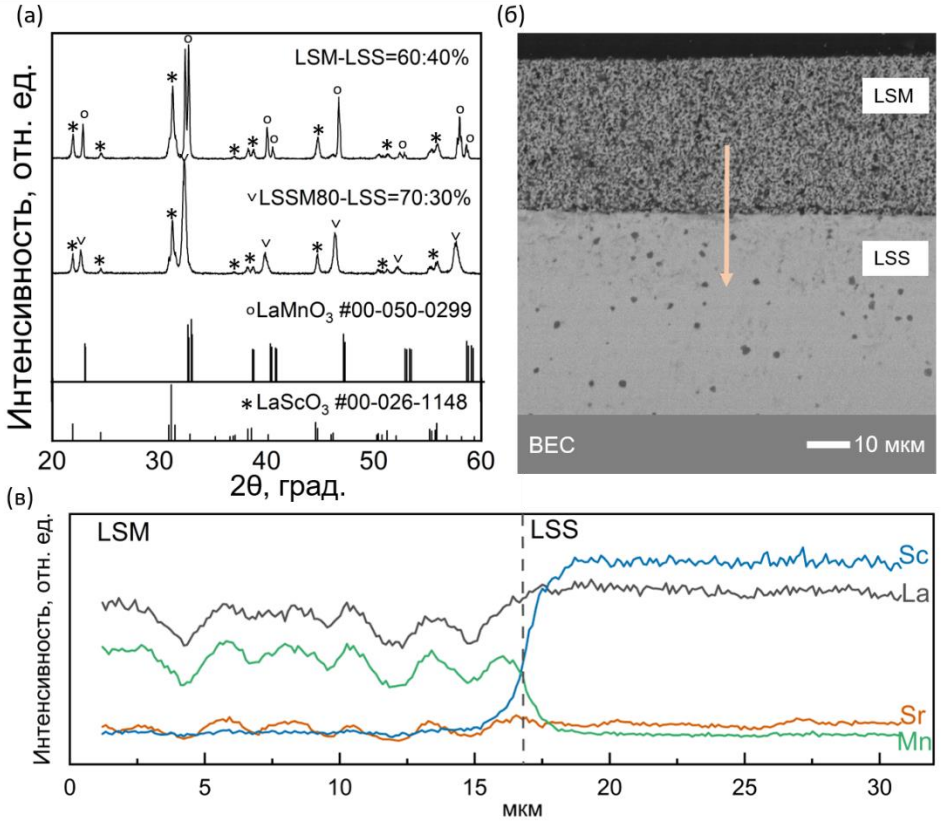


Рисунок 4.7 – (а) Рентгеновские дифрактограммы порошковых смесей LSM–LSS состава 60:40 мас. % и LSSM80–LSS состава 70:30 мас. % после изотермической выдержки в атмосфере воздуха при 850 °C в течение 24 ч; (б) СЭМ-изображение электродного слоя LSM в контакте с LSS; (в) распределение элементов в поперечном сечении ячейки LSM|LSS|LSM после спекания при 1300 °C в течение 2 ч

Для исследования электрохимических свойств материалов $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$ (LSSM) были изготовлены симметричные ячейки в соответствии с методикой, описанной в разделе 2.8. В качестве несущего электролита использовали протон-проводящий оксид $La_{0,9}Sr_{0,1}ScO_{3-\delta}$ (LSS) толщиной ~1±0,2 мм, на обе стороны которого наносили электродные слои одинакового

состава. Для составов с низким содержанием марганца (x = 0; 0,05; 0,2; 0,4) применяли композитный электродный материал, состоящий из LSSM и $La_{0,9}Sr_{0,1}MnO_{3\pm\delta}$ (LSM, x=1,0) соотношении 40:60 масс. % соответственно, тогда как для составов с высоким содержанием марганца (x = 0,4; 0,6; 0,8; 1,0) использовали однофазные электроды LSSM. Выбор композитных электродов для малых x обусловлен электротранспортными характеристиками LSSM, подробно рассмотренными в разделе 4.1: при $x \leq 0,2$ эти оксиды не обладают достаточной электронной проводимостью для работы в качестве самостоятельных катодов, поэтому для обеспечения измеримых электрохимических характеристик их смешивали с электронным проводником *p*-типа LSM.

На рисунке 4.8 представлены изображения сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) электродных слоёв, сформированных на электролите LSS, полученные в режиме вторичных электронов (SE) и обратно рассеянных электронов (BSE).

Толщина электродных слоёв составляет 35 ± 5 мкм. Количественный анализ СЭМ-изображений показал, что для однофазных электродов LSSM средний размер зерна увеличивается от ~0,35 ± 0,08 до ~1,1 ± 0,3 мкм при увеличении содержания Mn от x = 0,4 до 1,0, тогда как пористость снижается от ~45 ± 1 % до ~36 ± 1 % (среднее значение ± стандартное отклонение по измерениям на микрофотографиях, полученных в трёх различных областях). Это согласуется с результатами, представленными в разделе 3.3, где было показано, что более высокие концентрации марганца способствуют спеканию оксидов.

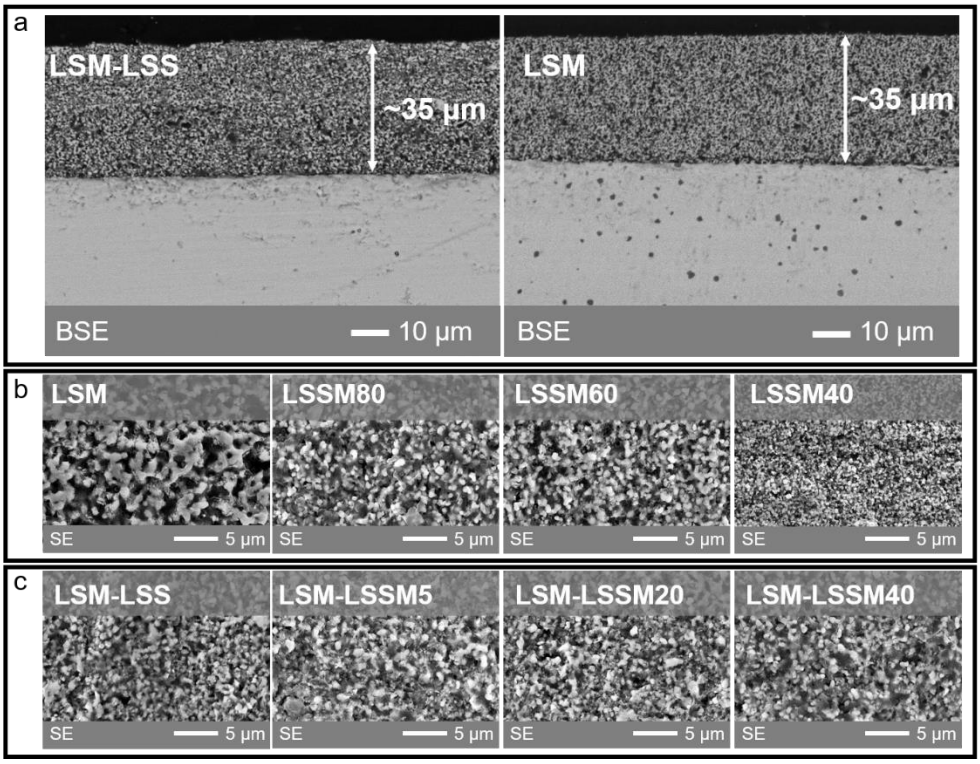


Рисунок 4.8 – СЭМ-изображения электродных слоёв в контакте с LSS на симметричных ячейках: (a) изображение электродных слоёв LSM – LSS в соотношении 60:40 масс. %. и LSM в режиме обратных электронов; (b) SE-изображение однофазных электродных слоёв LSSM x= 0,4–1,0; (c) SE-изображение композитных электродных слоёв LSM и LSSM (x = 0–0,4) в соотношении 60:40 масс. %

Поскольку при изготовлении симметричных ячеек все слои спекались при одинаковой температуре 1300 °C наблюдаемое увеличение размера зерна с ростом x является прямым следствием влияния концентрации марганца на процессы спекания, а не различий в условиях синтеза. Напротив, композитные электроды LSM–LSSM (x = 0–0,4) характеризуются близкими размерами зерна ~0,6 ± 0,2 мкм, что указывает на то, что микроструктура не должна вносить существенный вклад в различия поляризационного сопротивления.

Электрохимическое поведение исследуемых оксидов на симметричных ячейках с электролитом LSS оценивали методом импедансной спектроскопии в интервале температур 500–650 °C в осушенном и увлажненном воздухе. В качестве количественной характеристики электродной активности использовали удельное поляризационное сопротивление R_η, рассчитанное по

уравнению 2,9. Качество данных импеданса подтверждали методом Крамерса-Кронига. На рисунке 4.9 приведён пример валидации спектра импеданса по методу Крамерса-Кронига для состава x = 0,4 при 500 °C в увлажненном воздухе. Экспериментальные данные (пустые кружки) хорошо согласуются с расчётной кривой, восстановленной из интегральных преобразований Крамерса-Кронига (сплошная линия). Расхождение не превышает 1 % во всём частотном диапазоне, что указывает на линейность и стабильность электрохимической системы.

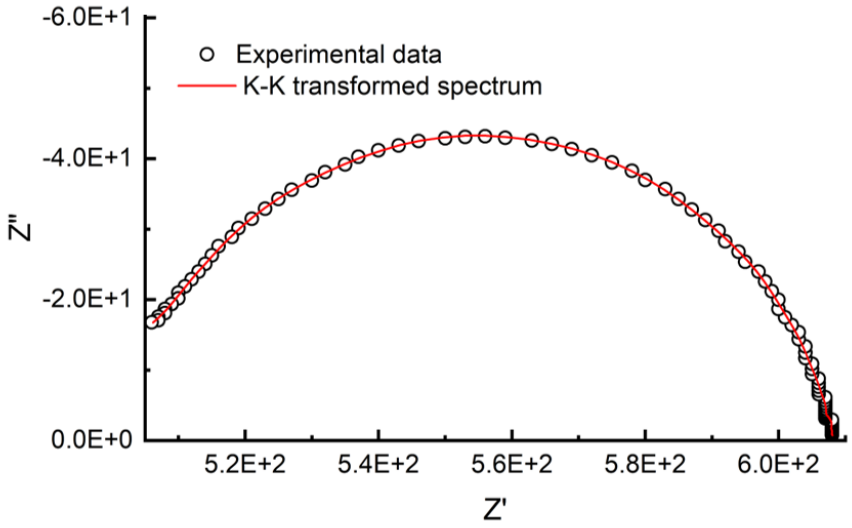


Рисунок 4.9 – Валидация спектра импеданса для состава $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{0,6}Mn_{0,4}O_{3\pm\delta}$ (x = 0,4) при 500 °C в увлажненном воздухе по методу Крамерса-Кронига. Пустые кружки – экспериментальные данные; сплошная линия – расчёт по методу Крамерса–Кронига

На рисунке 4.10 представлены типичные годографы импеданса симметричных ячеек с однофазными электродами LSSM (x = 0,4 – 1,0) и композитными электродами LSM–LSSM (x = 0 – 0,4), измеренные при 500 °C в осушенном и увлажненном воздухе.

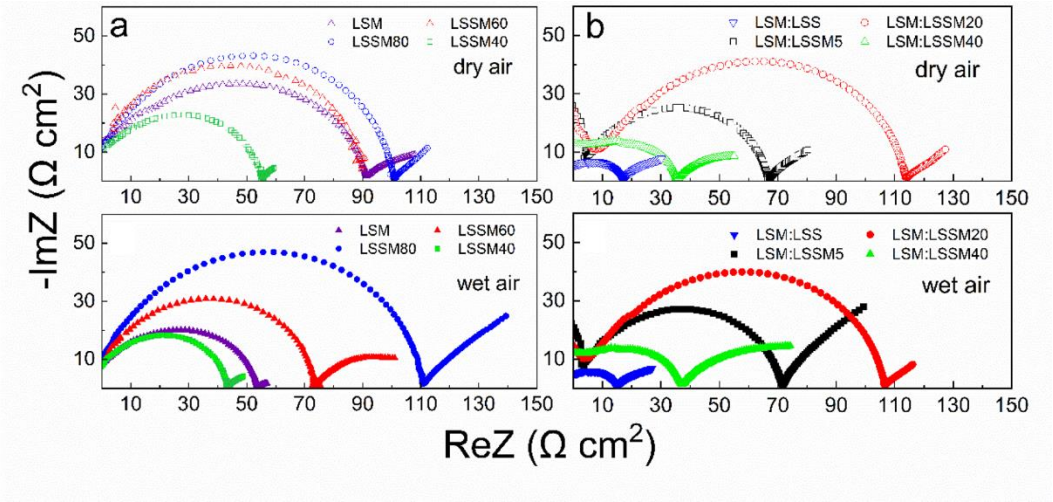


Рисунок 4.10 – Спектры импеданса Найквиста симметричных ячеек, измеренные при 500 °C в осушенном и увлажнённом воздухе: (а) однофазные электроды LSSM с x = 0,4 – 1,0; (б) композитные электроды LSM–LSSM с x = 0 – 0,4

В представленных спектрах выполнена компенсация омического сопротивления, определяемого по высокочастотной отсечке. Для разделения вкладов отдельных электродных процессов применяли анализ распределения времён релаксации (DRT) результаты которого приведены на рисунке 4.11. Все спектры представлены без нормировки; для наглядности кривые смещены по вертикали. Для проверки надёжности деконволюции DRT экспериментальный DRT-спектр оптимального состава (x = 0,4, увлажненная атмосфера, 500 °C) был сопоставлен с DRT-спектром, восстановленным из параметров аппроксимации методом комплексного нелинейного метода наименьших квадратов (CNLS) (рисунок 4.11а, красная пунктирная линия).

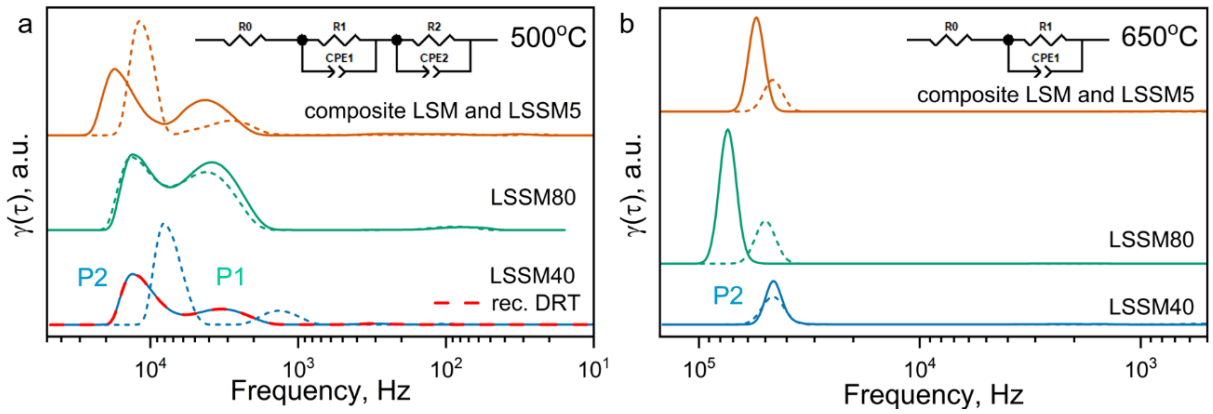


Рисунок 4.11 – Спектры распределения времен релаксации электродных процессов симметричных ячеек при (а) 500 °C и (б) 650 °C. Сплошные линии соответствуют измерениям в увлажненном воздухе (pH_2O = 2,35 кПа), пунктирные – в осушенном воздухе (pH_2O < 0,1 кПа). Спектры представлены без нормировки. Показаны однофазные электроды LSSM с x = 0,4 и x = 0,8, а также композитный электрод LSM–LSSM с x = 0,05. Красная пунктирная линия на (а) представляет DRT-спектр, восстановленный из CNLS-фиттинга (x = 0,4, увлажненный воздух), что подтверждает модель эквивалентной схемы

При 500 °C на DRT-спектрах как однофазных, так и композитных электродов в осушенной и увлажнённой атмосферах чётко наблюдаются два релаксационных процесса (рисунок 4.11а): более интенсивный высокочастотный пик (P2, ~10^4–10^5 Гц) и менее выраженный пик на более низких частотах (P1, ~10^3–10^4 Гц). Эти процессы описываются двумя последовательно соединёнными элементами R||CPE, где CPE – элемент постоянной фазы, используемый вместо идеального конденсатора для учёта распределённого ёмкостного отклика, обусловленного шероховатостью поверхности и пористостью электродных слоёв. При повышении температуры до 650 °C в спектрах DRT остаётся только один высокочастотный пик (рисунок 4.11б), что указывает на то, что отклик импеданса при повышенных температурах определяется одним доминирующим электродным процессом независимо от состава атмосферы и электродного материала. Соответственно,

импедансные спектры однофазных и композитных электродов моделируются двумя последовательно соединёнными цепями R||CPE при температурах около 500 °C и одной цепью R||CPE при температурах выше 600 °C.

Увеличение влажности при 500 °C (рисунок 4.11а) для состава x = 0,4, также, как и для составов с x = 0,6, 1, приводит к смещению пиков P1 и P2 в область более высоких частот, значительному снижению интенсивности пика P2, тогда как интенсивность пика P1 практически не изменяется. Это указывает на то, что пары воды преимущественно ускоряют процесс, соответствующий пику P2, в то время как процесс P1, наблюдаемый на более низких частотах практически не затрагивается. Напротив, для состава x = 0,8 с ростом содержания паров воды в атмосфере, положение и интенсивность пика P2 практически не изменяются, тогда как интенсивность пика P1 несколько возрастает, что свидетельствует об иной скоростьопределяющей стадии для данного оксида. В композитном электроде LSM–LSSM5 (x = 0,05) в увлажнённой атмосфере оба пика смещаются в сторону более высоких частот, интенсивность P2 снижается, а интенсивность P1 возрастает. Такие зависящие от состава отклики подчёркивают сложное взаимодействие между содержанием марганца, архитектурой электрода и участием протонных частиц в электродной реакции.

По сравнению со спектрами при 500 °C, пики DRT при 650 °C (рисунок 4.11б) смещены в область более высоких частот для всех образцов, что согласуется с термически активированной кинетикой реакции восстановления кислорода. Примечательно, что в увлажнённой атмосфере пики DRT для всех составов значительно интенсивнее, чем в осушенной, а для LSSM80 и композитного электрода положение пика дополнительно смещается в сторону более высоких частот с ростом концентрации паров воды в атмосфере. Это указывает на то, что пары воды ускоряют электродную реакцию при 650 °C, однако более высокая интенсивность пика в увлажнённой атмосфере свидетельствует об увеличении поляризационного сопротивления. В этих условиях пары воды, вероятно, конкурируют с кислородом на электроде за

активные поверхностные центры и/или блокирует пути обмена кислорода, тем самым затрудняя общую электродную кинетику.

Для каждого релаксационного процесса были рассчитаны значения эффективной ёмкости C_{eff} по формуле (2.11), приведённой в разделе 2.9. Полученные значения для однофазного электрода LSSM с x = 0,4 и комозитного LSM–LSSM с x = 0,05 приведены в таблице 4.7. В таблице R_0 – последовательное омическое сопротивление (вклад электролита и контактов); R_1, Q_1, n_1 – параметры высокочастотного элемента R||CPE (соответствует пику P2); R_2, Q_2, n_2 – параметры низкочастотного элемента R||CPE (соответствует пику P1)

Таблица 4.7 – Параметры аппроксимации эквивалентной схемы R_0 + R_1||CPE1 (+ R_2||CPE2) для репрезентативных составов при 500 °C и 650 °C в увлажнённой атмосфере. Значения приведены как оценка ± 95% доверительный интервал по результатам подгонки методом CNLS

Параметр	LSSM40		Композит LSM–LSSM5	
T (°C)	500	650	500	650
R_0 (Ом·см$^{-2}$)	212,92	40,41	193,47	32,84
R_1 (Ом·см$^{-2}$)	15,54	1,01	37,98	2,41
Q_1 (F·s$^{(n-1)}$)	2,42E-06	1,31E-06	2,33E-06	1,56E-06
n_1	0,7633	0,9176	0,7527	0,8697
C_{eff1} (Ф·см$^{-2}$)	**1,01E-07**	**3,88E-07**	**1,02E-07**	**2,37E-07**
R_2 (Ом·см$^{-2}$)	34,49		35,90	
Q_2 (Ф·с$^{(n-1)}$)	7,71E-07		5,72E-07	
n_2	0,9168		0,9343	
C_{eff2} (Ф·см$^{-2}$)	**2,92E-07**		**2,64E-07**	
χ^2 (×10^{-3})	0,00418	0,01342	0,00301	0,01504

Для высокочастотного пика P2 величина C_{eff} имеет порядок 10^{-7} Ф·см$^{-2}$. Эти значения согласуются с ёмкостью, ожидаемой для процесса переноса заряда на пористом керамическом электроде [88]. Полученные значения эффективной ёмкости несколько снижены по сравнению с гладким электродом вследствие того, что из-за пористости электрода реакция идёт не в одной точке, а распределена по объёму, и это приводит к неидеальному отклику ёмкости (n <1). Электродная реакция на смешанном проводящем оксиде обычно включает несколько последовательных стадий, в том числе адсорбцию кислорода, диссоциацию, перенос заряда и внедрение ионов

кислорода в решётку электролита. На основании частотного диапазона (~10^4–10^5 Гц) и эффективной ёмкости (~10^{-7} Ф·см$^{-2}$) высокочастотный пик P2 предварительно отнесён к стадии переноса заряда. В осушенной атмосфере эта стадия преимущественно связана с транспортом ионов кислорода, тогда как в увлажнённой атмосфере основным механизмом переноса заряда, вероятно, становится транспорт протонов, что согласуется с наблюдаемым ускорением процесса P2 при увеличении влажности при 500 °C. Таки образом, наблюдаемое снижение поляризационного сопротивления с ростом влажности при 500 °C для электродов с x = 0,4, 0,6, 1 может указывать на возрастающий вклад протонного транспорта в данных оксидах. Это согласуется с ускорением скорость определяющей стадии переноса заряда на границе электрод/электролит. Согласно данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), на поверхности LSSM при температурах выше 200 °C не обнаруживается адсорбированная молекулярная вода, что указывает на преимущественно объёмный протонный транспорт в рабочих условиях (раздел 3.5). Тем не менее, полностью исключить вклад поверхностного протонного транспорта нельзя.

Среднечастотный пик P1 (~10^3–10^4 Гц), исчезающий при температурах выше 600 °C, предварительно отнесён к диссоциации адсорбированных молекул O_2 – процессу, кинетически медленному при низких температурах, но перестающему быть лимитирующим при повышенных температурах.

Суммарное удельное поляризационное сопротивление R_η было рассчитано для всех исследованных составов электродов по формуле (2.10), приведённой в разделе 2.9, и представлено на рисунке 4.12 в зависимости от температуры и содержания марганца.

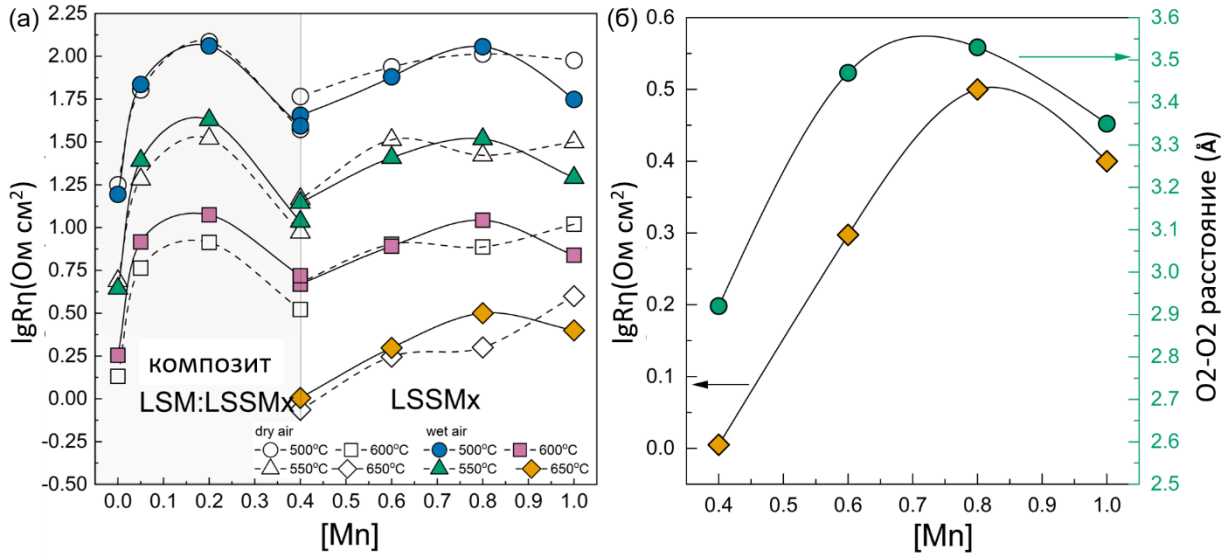


Рисунок 4.12 – (а) Логарифм удельного поляризационного сопротивления $\lg(R_\eta)$ композитных электродов LSM–LSSM (x = 0,05 – 0,4) и однофазных электродов LSSM (x = 0,4 – 1,0) в диапазоне температур 500–650 °C; (б) $\lg(R_\eta)$ (левая ось, измерения при 650 °C в увлажнённой атмосфере) и межатомное расстояние O–O (правая ось) в зависимости от содержания Mn для электродов LSSM (x = 0,4 – 1,0). Погрешности для $\lg(R_\eta)$ соответствуют относительной неопределённости ±2 %; стандартные отклонения длин связей O–O находятся в пределах размера символов и для наглядности не показаны

Как однофазные, так и композитные электроды демонстрируют немонотонную зависимость R_η от содержания допанта. Для однофазных электродов поляризационное сопротивление сначала возрастает с увеличением x, достигает максимума при x = 0,8, а затем снижается при x = 1,0, Эта тенденция (рисунок 4.12б) хорошо согласуется с изменением межатомного расстояния O–O в кислородных октаэдрах, определённого в разделе 3.4. В частности, наименьшее расстояние O–O (2,92 Å) наблюдается для состава LSSM40, который также характеризуется минимальным значением R_η среди всех однофазных электродов (1,01 Ом·см^2 при 650 °C в увлажнённой атмосфере), тогда как наибольшее расстояние (3,53 Å) соответствует LSSM80, демонстрирующему максимальное R_η=3,16 Ом·см^2

при тех же условиях. Следует подчеркнуть, что связь между межатомным расстоянием O–O и R_η в настоящей работе рассматривается как корреляционная, а не обязательная причинно-следственная связь. Другие факторы, такие как концентрация кислородных вакансий, изменения электронной проводимости и локальное упорядочение катионов, также могут влиять на электрохимические характеристики электродов. Тем не менее, структурные данные демонстрируют систематическое изменение расстояния O–O с изменением *x*, тогда как микроструктурные параметры не повторяют тренд R_η, что указывает на то, что межоктаэдрическое расстояние является полезным дескриптором путей ионноготраспорта в данной системе.

Влияние увлажнения на R_ηтакже существенно зависит от состава. При 500 °C значения R_η для LSSM40, LSSM60 и LSM (*x* = 1) снижаются в увлажнённой атмосфере, что согласуется с появлением протонной проводимости, ускоряющей стадию переноса заряда. Напротив, для LSSM80 наблюдается увеличение R_η при увлажнении. Такое противоположное поведение объясняется отсутствием заметного протонного транспорта в этом составе, что следует из большого межатомного расстояния O–O, а также конкурентной адсорбцией молекул воды и кислорода на поверхности электрода, которая блокирует активные центры реакции восстановления кислорода. Кроме того, особенно высокое поляризационное сопротивление LSSM80 может быть связано с ранее обнаруженным фазовым переходом, происходящим вблизи рабочей температуры, тогда как для состава с *x* = 1 аналогичный фазовый переход наблюдается при значительно более низкой температуре (~250 °C), и его поляризационное сопротивление остаётся промежуточным. При повышении температуры до 650 °C влияние влажности инвертируется для однофазных составов LSSM (*x* = 0,4; 0,6; 0,8): их R_η становится выше в увлажнённой атмосфере, чем в осушенной, тогда как для LSM (*x* = 1) положительный эффект увлажнения сохраняется.

Среди композитных электродов наименьшим удельным поляризационным сопротивлением обладает состав, состоящий из смеси LSS (x = 0) и LSM (x = 1) в массовом соотношении 40:60, Этот результат согласуется с тем, что LSS обеспечивает высокую ионную (кислород-ионную и протонную) проводимость, а LSM – электронную, что в совокупности формирует эффективный композитный катод с развитой трёхфазной границей. Добавление LSS (x = 0) к LSM (40:60 мас.%) снижает поляризационное сопротивление примерно в пять раз по сравнению с чистым LSM-электродом Наблюдается также немонотонная зависимость R_η от содержания Mn (x) в фазе LSSM, с максимумом при x = 0,2. Частичное замещение катионов B-позиции на Mn в LSSM (x = 0,05 – 0,2) увеличивает R_η, наиболее вероятно, из-за снижения ионной проводимости компонента LSSM. Для композитных электродов увлажнение практически не влияет на R_η при 500 °C, тогда как при повышении температуры R_η становится выше в увлажнённой атмосфере, чем в осушенной.

Поляризационное сопротивление композита LSM–LSSM40 близко к таковому для однофазного электрода LSSM40; однако энергии активации (E_a) электродных процессов, протекающих на этих двух материалах, существенно различаются (таблица 4.8).

Таблица 4.8 – Кажущиеся энергии активации электродных процессов в осушенной и увлажнённой атмосферах.

	Композитные электроды				Однофазные электроды			
эВ ±0,02	LSM-LSS	LSM-LSSM5	LSM-LSSM20	LSM-LSSM40	LSSM40	LSSM60	LSSM80	LSM
$E_{a\ \text{осуш.возд.}}$	1,13	1,32	1,38	1,06	1,31	1,36	1,40	1,12
$E_{a\ \text{увл.возд.}}$	1,09	1,20	1,28	0,99	1,29	1,35	1,32	1,19

Для композитной серии значения E_a следуют той же немонотонной тенденции с изменением содержания Mn, что и поляризационное сопротивление, подтверждая корреляцию между активационным барьером и R_η.

Таким образом, среди однофазных электродов LSSM состав с x = 0,4 (LSSM40) демонстрирует наименьшее удельное поляризационное сопротивление и положительный отклик на рост влажности при ~ 500 °C, что делает его перспективным кандидатом для использования в качестве катодного слоя.

4.3. Электрохимические характеристики модельных топливных элементов трубчатой геометрии

На основании результатов, полученных в разделах 4.1 и 4.2, для исследования мощностных характеристик модельных протонно-керамических топливных элементов (ПКТЭ) был выбран состав $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{0,6}Mn_{0,4}O_{3\pm\delta}$ (LSSM40). Данный материал демонстрирует минимальное удельное поляризационное сопротивление среди однофазных LSSM-электродов и снижение поляризационного сопротивления с ростом концентрации паров воды при ~ 500 °C. Однако, как показано в разделе 4.1, LSSM40 обладает высоким сопротивлением и низкий вкладом электронной проводимости как для электродного материала, поэтому для эффективной работы топливного элемента, LSSM40 применим в качестве функционального катодного слоя в сочетании с коллекторным слоем с высокой электронной проводимостью. В качестве коллекторного слоя выбран родственный материал с высокой электронной проводимостью – $La_{0,9}Sr_{0,1}MnO_{3\pm\delta}$ (LSM).

Для оценки влияния функционального слоя LSSM40 на мощностные характеристики модельных топливных ячеек с протон-проводящим электролитом $La_{0,9}Sr_{0,1}ScO_{3-\delta}$ (LSS) были изготовлены трубчатые элементы с несущей анодной основой, состоящей из композита NiO-LSS (56:44 мас.%) и длиной катодной зоны 0,6 см: элемент **№1** – катод только из LSM (контрольный, без функционального слоя); элемент **№2** – катод, состоящий из функционального слоя LSSM40 и коллекторного слоя LSM.

Среди композитных электродов, как показано в разделе 4.2, наименьшее поляризационное сопротивление продемонстрировал состав, состоящий из LSS (x=0) и LSM (x=1) в соотношении 40:60 масс. % соответственно. Таким

образом, для сравнения эффективности однофазного LSSM40 в сравнении с композитным электродом были изготовлены элементы с функциональным катодным слоем, состоящим из композитного LSS-LSM и коллекторного LSM (элемент **№3**).

Также был изготовлен элемент **№4** с модифицированной микроструктурой анодной трубки путем добавления 15% крахмала в качестве порообразователя и 2,5% Co_2O_3. Катод элемента №4 состоит из функционального слоя LSSM40 и коллекторного слоя Pt которую активировали раствором нитрата празеодима с последующим прокаливанием при 800 °C.

Составы модельных топливных ячеек обобщены в таблице 4.9.

Таблица 4.9 – Состав модельных топливных ячеек, использованных при исследовании мощностных характеристик

Номер ячейки	Анод	Электролит	Функциональный катод	Коллекторный катод
№1	NiO-LSS 56:44 масс.%	LSS	–	LSM
№2	NiO-LSS 56:44 масс.%	LSS	LSSM40	LSM
№3	NiO-LSS 56:44 масс.%	LSS	LSS–LSM 40:60 масс. %	LSM
№4	NiO-LSS 56:44мас.% +2,5масс.% Co_2O_3	LSS	LSSM40	Pt+Pr

На рисунке 4.13 приведены вольт-амперные характеристики и зависимости удельной мощности от плотности тока для трёх элементов в диапазоне температур 500 –700 °C. Измерения выполнены в увлажнённой атмосфере катодного и анодного пространств (~3% H_2O); погрешности удельной мощности составляют ±0,02 мВт·см$^{-2}$.

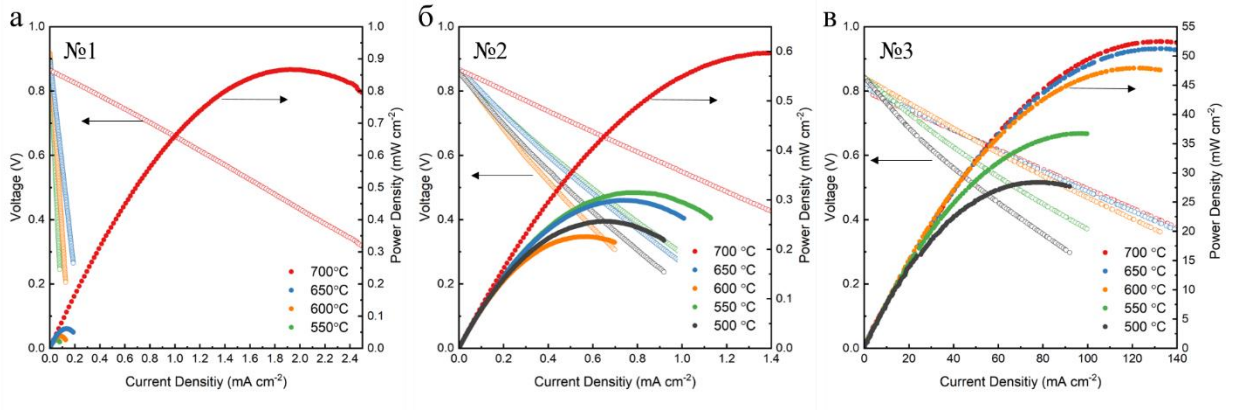


Рисунок 4.13 – Вольт-амперные характеристики : (а) элемент №1 – катодный слой LSM (контрольный, без функционального слоя); (б) элемент №2 – функциональный слой LSSM40, коллекторный слой LSM; (в) элемент №3 – функциональный композитный слой LSS–LSM (40:60 масс. %), коллекторный слой LSM

Напряжение разомкнутой цепи (НРЦ) для всех элементов находится в диапазоне ~0,76 – 0,91 В, что составляет 70–85 % от теоретического значения рассчитанного по уравнению Нернста (1,0 – 1,1 В). Такое расхождение может быть обусловлено наличием смешанной проводимости в протонном электролите LSS, поляризационными потерями на электродах даже при нулевом токе, неполным использованием топлива, а также недостаточной герметичностью системы. Более детальное исследование причин заниженного НРЦ станет предметом дальнейших работ.

Для элемента №1 (катод только LSM) при 700 °C снижение напряжения происходит плавно во всём исследуемом диапазоне токов, что указывает на доминирование омических потерь. Однако уже при 650 °C наблюдается резкое падение напряжения практически вертикально в начальной области токов, что свидетельствует о значительном возрастании поляризационного сопротивления вероятно, из-за снижения кинетики реакции. Для элемента №2 наблюдается заметная разница между кривыми при 700 и 650 °C, но падение напряжения при 650 °C менее выражено, чем у элемента №1, и наклон остаётся умеренным. Это указывает на то, что введение LSSM40 частично

компенсирует снижение кинетики при охлаждении, вероятно, за счёт появления протонного транспорта, как обсуждалось в разделе 4.2. Для элемента №3 вольтамперные кривые при 700, 650 и 600 °C практически совпадают что свидетельствует о слабой температурной зависимости поляризационных потерь в этом интервале, а при 550 и 500 °C наклон увеличивается, что указывает на рост поляризационных потерь при снижении температуры.

При 700 °C максимальная удельная мощность для элемента №2 (LSSM40 + LSM) составила 0,59±0,02 мВт/см^2, что 1,5 раза ниже, чем для элемента №1 (только LSM), для которого зафиксировано значение 0,86±0,02 мВт/см^2. Тем не менее, при снижении температуры удельная мощность элемента №1 резко уменьшается до пренебрежимо малых величин, а элемент №2 продолжает демонстрировать устойчивую работу: его удельная мощность составляет 0,29±0,02 мВт/см^2 при 650 °C, 0,22±0,02 мВт/см^2 при 600 °C и 0,31±0,02 при 550 °C. Более высокие мощностные характеристики получены для элемента №3 (функциональный композитный слой LSS–LSM + коллекторный LSM): 52,46±0,02 мВт/см^2, 51,22±0,02 мВт/см^2 и 47,90±0,02 мВт/см^2 при 700 °C, 650 °C и 600 °C соответственно.

Наиболее высокие значения удельной мощности получены для элемента №4 (рисунок 4.14). Пиковая удельная мощность достигает 76,54±0,02 мВт/см^2 при 700 °C и является абсолютным максимумом в данной серии экспериментов.

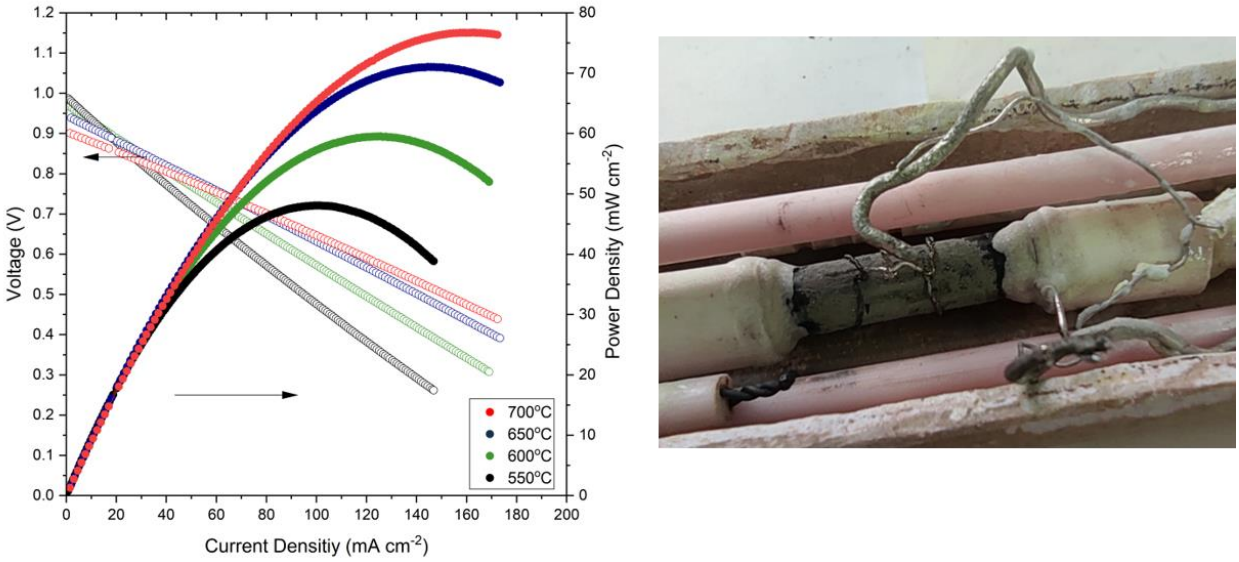


Рисунок 4.14 – Вольт-амперные и мощностные характеристики (пустые кружки) и зависимости удельной мощности (закрашенные кружки) от плотности тока для модельных трубчатых протонно-керамических топливных элементов в диапазоне температур 500 –700 °С для элемента №4 (катод LSSM40 + акт. Pt; модифицированный анод). Слева – фотография коммутации элемента в измерительную ячейку

На рисунке 4.15 представлена зависимость удельной мощности от температуры (T, °C) для четырех элементов с разным составом катодных слоев (обозначены как №1-№4). Для образца №4 (синяя кривая) который демонстрирует самые высокие значения удельной мощности во всем диапазоне исследованных температуры наблюдается монотонное снижение мощности при уменьшении температуры.

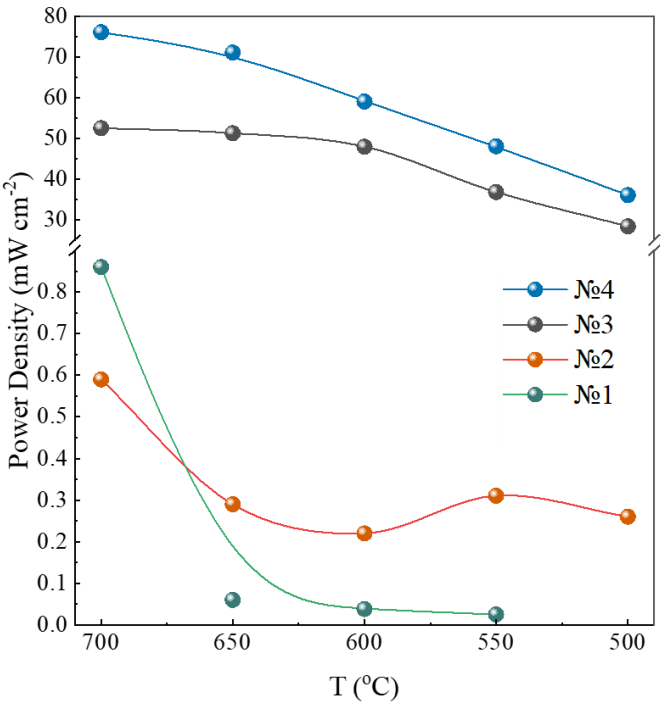


Рисунок 4.15 – Температурные зависимости удельной мощности модельных трубчатых протонно-керамических топливных элементов с различными катодными слоями: №1 – катод LSM (контрольный, без функционального слоя); №2 – функциональный слой LSSM40 + коллекторный слой LSM; №3 – функциональный композитный слой LSS–LSM (40:60 масс. %) + коллекторный слой LSM; №4– функциональный слой LSSM40 + коллекторный слой акт. Pt. Измерения выполнены в увлажнённой атмосфере катодного и анодного пространств (~3% H_2O); погрешности удельной мощности составляют ±0,02 мВт·см$^{-2}$

Образец №3 (серая кривая) занимает промежуточное положение по величине мощности. Как и у №4, наблюдается монотонное снижение с 700 °C, но с несколько меньшей крутизной.

Несмотря на то, образец №2 (оранжевая кривая) находится в области низких значений удельной мощности, тем не менее в области температур теоретического доминирования протонного транспорта (600 – 500 °C) наблюдается рост мощности как показано на рисунке 4.16, что может

указывать на существенный клад протонного транспорта в электродных реакциях однофазного LSSM40,

После мощностных испытаний были изготовлены шлифы поперечного сечения исследуемы модельных топливных элементов. На рисунке 4.16 приведены СЭМ-изображения микроструктуры восстановленного анодного слоя (композит Ni-LSS, 50:50 масс.%) в режиме отражённых электронов (BSE) и поперечного сечения элемента №2 в режиме вторичных электронов (SE).

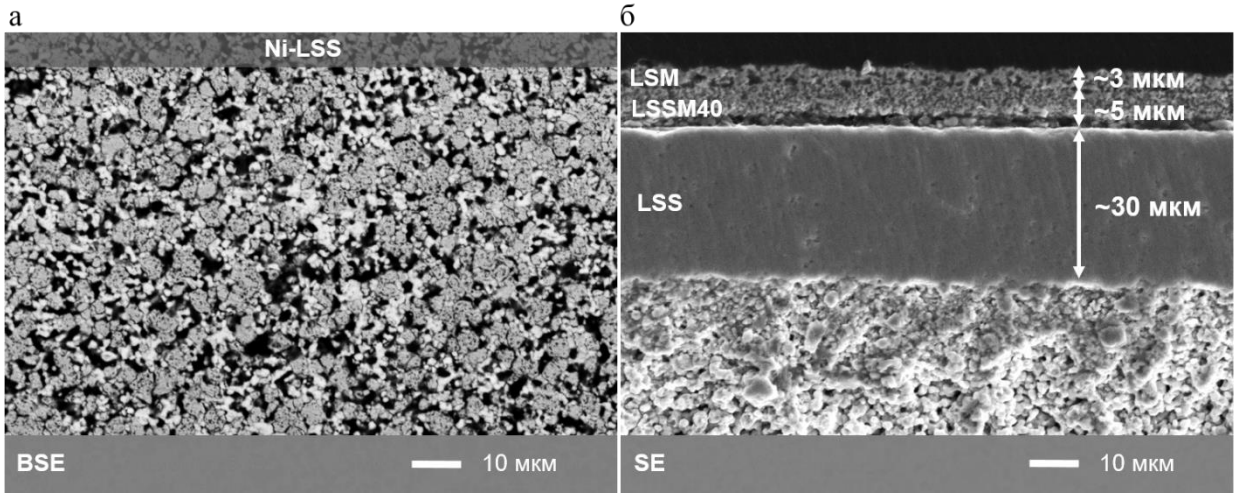


Рисунок 4.16 – (а) Микроструктура восстановленной анодной трубки в режиме обратных электронов; (б) микроструктура поперечного шлифа элемента №2 после измерений

Анализ полученных изображений показал при помощи программы ImageJ, что для всех элементов пористость анодной подложки составляет около 30%, средний размер зёрен никелевой фазы (более темный цвет на рисунке 4.16а) равен 3,8±0,6 мкм, а фазы LSS (более светлый цвет) – 1,8±0,6 мкм. Размер пор варьируется в диапазоне 1,2–6,2 мкм. Толщина электролитного слоя составляет 30,8±0,8 мкм, его относительная плотность превышает 95%. Коллекторный слой LSM для всех исследованных элементов имеет толщину 3,5±0,4 мкм и средний размер зерна 0,8±0,2 мкм. Толщина функционального слоя LSSM40 составляет 5,7±0,5 мкм при среднем размере зерна 0,5±0,1 мкм, тогда как для слоя LSM-LSS эти параметры равны 9,7±0,4 мкм и менее 0,2 мкм соответственно.

Следует отметить, что исследованные топливные ячейки характеризуются сравнительно толстым электролитным слоем и относительно тонким коллекторным слоем, что, по-видимому, оказывает негативное влияние на их мощностные характеристики.

Между коллекторным слоем LSM и функциональными слоями LSSM40 и LSM-LSS наблюдается хорошая адгезия. Однако для элементов №1 и №2 на границе функционального катодного слоя с электролитом обнаружены щелевидные дефекты (рис. 4.17).

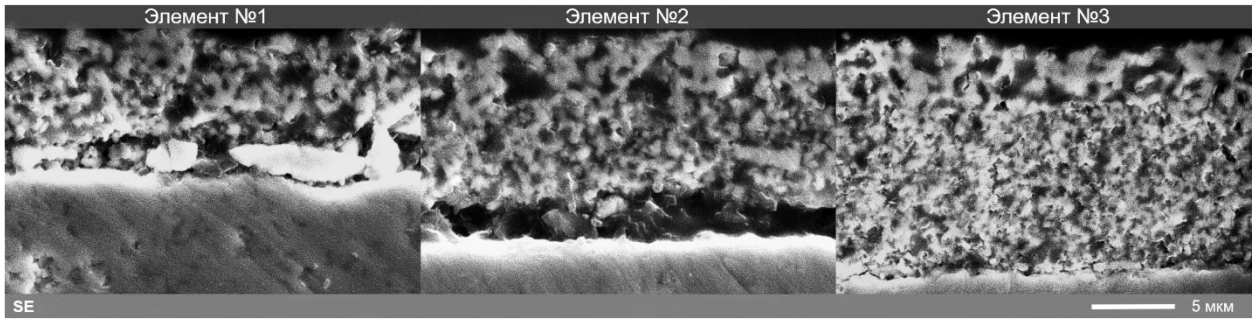


Рисунок 4.17 – Микрофотографии интерфейса катод/электролит снятого в режиме прямых (SE) режиме

Детальное исследование показало, что данные щели не являются пустотами: они заполнены крупными агломератами, элементный состав которых, по данным энергодисперсионной спектроскопии (EDS), соответствует материалу функционального катодного слоя.

Наиболее вероятной причиной возникновения этих дефектов является механическое повреждение при изготовлении шлифа, обусловленное значительным различием твёрдости плотного электролита и пористого катодного слоя. Однако мы не исключаем возможность частичного нарушения контакта между функциональным катодным слоем и электролитом в процессе мощностных испытаний. В пользу последнего предположения свидетельствует тот факт, что для элемента с функциональным слоем LSM-LSS подобные щели на микрофотографиях менее выражены, при этом его мощностные характеристики существенно выше, чем у элементов №1 и №2.

Оптимизация состава и режимов нанесения катодных суспензий обеспечила формирование слоя LSSM40 на поверхности электролита LSS с высоким качеством межфазного контакта. На микрофотографиях поперечного сечения элемента №4 щелевые дефекты на границе катод/электролит отсутствуют (рис. 4.18).

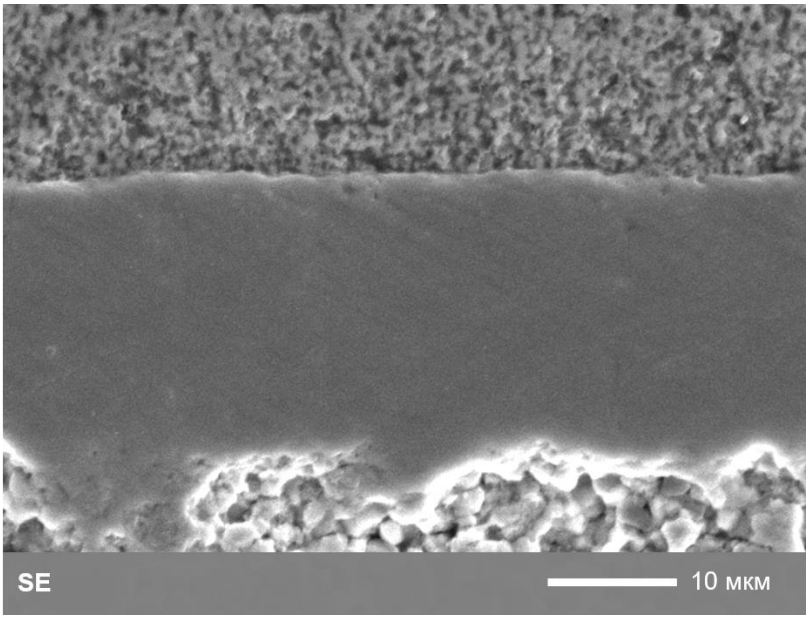


Рисунок 4.18 – Микрофотографии интерфейса катод/электролит элемента №4

В таблице 4.10 приведены значения удельной мощности топливных элементов, полученные различными авторами и представленные в литературных источниках. Сопоставительный анализ показывает, что достигнутые в настоящей работе значения удельной мощности превышают известные литературные данные и являются максимальными для систем на основе LSS среди известных авторам на текущий момент.

Таблица 4.10 – Сравнительные характеристики удельных мощностей различных топливных элементов на основе LSS

Элемент	**T, °C**	**P, мВт/см^2**	**Литературный источник**
LSS-Ni|LSS|LSSM40-PtPr	700	**~75**	**Данная работа**
SDC-Ni|LSSA|Pt Планарная конструкция	1000	~47	[16]
SDC-Ni|LSSA|LSM Планарная конструкция	800	~40	[16]
LSSCo10-Ni|LSS|LSSCo10-LNF Планарная конструкция	700	~27	[17]
LSSCo10-Ni|LSS|LSSCo10-LNF Трубчатая конструкция	700	~22	[18]
LSSCo10-SFNM| LSS|LSSCo10-SFNM	800	~33	[19]

4.4. Заключение к четвертой главе

Исследовано влияние степени замещения в B-подрешётке на электротранспортные свойства оксидных материалов $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$.. Показано, что проводимость материала нелинейно возрастает в зависимости от концентрации марганца, что может быть объяснено сменой преобладающего типа переноса заряда. Увеличение влажности практически не влияет на общую проводимость плотных образцов с высоким и промежуточным содержанием марганца. Для образцов с низким содержанием марганца с ростом влажности наблюдается снижение проводимости.

Исследования методом импедансной спектроскопии на симметричных ячейках выявили сильную зависимость удельного поляризационного сопротивления (R_η) от влажности воздуха, температуры (500-650°C) и уровня допирования марганцем. Обнаружена немонотонная зависимость R_η от содержания Mn: наименьшее значение 1,01 Ом·см² достигается при $x = 0,4$ при 650 °C во влажном воздухе, тогда как наибольшее значение 3,16 Ом·см² наблюдается для $x = 0,8$ в тех же условиях. Рост влажности оказывает заметное влияние при 500-550 °C, и практически не оказывает влияния выше 600 °C, что установлено с помощью анализа распределения времён релаксации (DRT) и анализа энергий активации. Снижение R_η при увлажнении при 500 °C может быть обусловлено возрастающим вкладом протонного транспорта, на что указывают данные DRT-анализа и подтверждают результаты рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

Мощностные характеристики модельных протон-керамических топливных элементов (ПКТЭ) трубчатой конфигурации зависят от материала катода. Наибольшую удельную мощность ~76 мВт/см^2 при 700°C показал ПКТЭ состава Ni-LSS|LSS|LSSM40|Pt+Pr_2O_3.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты и выводы

1. Разработаны методики получения оксидных материалов системы $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$ (LSSM) с использованием различных методов синтеза. Показано, что цитрат-нитратный метод обеспечивает формирование однофазного оксида при температурах на 100-200 °C ниже, чем при использовании методов твердофазного синтеза и соосаждения, а также позволяет получать мелкодисперсные, активные к спеканию порошки со средним размером частиц ~0,1 мкм.

2. Синтезирована серия новых твердофазных соединений $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$ (x = 0; 0,02; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0) с использованием цитрат-нитратного метода. Установлено образование непрерывного ряда твёрдых растворов с орторомбической структурой типа перовскита и пространственной группой *Pnma* во всём интервале концентраций Mn.

3. Изучено влияние содержания марганца на кристаллическую структуру и микроструктуру материалов $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$. Показано, что увеличение содержания Mn способствует снижению температуры спекания керамики. Установлено уменьшение объёма кристаллической решётки и степени отклонения от кубической сингонии с ростом концентрации Mn. Для составов с $x \geq 0,8$ обнаружены фазовые переходы, температура которых снижается с увеличением содержания марганца.

4. Доказана химическая совместимость исследуемых материалов с материалом электролита $La_{0,9}Sr_{0,1}ScO_{3-\delta}$ (LSS) при повышенных температурах. Структурная стабильность $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$ в атмосфере водорода сохраняется для составов с $x < 0,6$. Значения коэффициентов термического расширения исследуемых оксидов близки к КТР электролита LSS, что обеспечивает их термическую совместимость.

5. Установлено, что концентрационная зависимость общей проводимости $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$ немонотонно возрастает и проходит через минимум для состава x = 0,1. Совокупность полученных данных

свидетельствует о смене доминирующего типа носителей заряда при увеличении содержания марганца.

6. С использованием метода импедансной спектроскопии на катодных симметричных ячейках выявлены закономерности влияния влажности воздуха, температуры и концентрации Mn на поляризационное сопротивление (*R*p) $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$. Снижение *R*p во влажном воздухе при температурах ниже 600 °C указывает на активное участие протонов в электродной реакции. По результатам испытаний симметричных и топливных ячеек различного состава материал $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{0,6}Mn_{0,4}O_{3\pm\delta}$ рекомендован для применения в качестве катодного функционального слоя ПКТЭ.

Перспективы дальнейшей разработки темы

Дальнейшие работы могут быть направлены на оптимизацию микроструктуры катодных слоев в составе топливной ячейки, а также варьирование состава катодных коллекторных слоёв на основе манганита лантана с целью улучшения электронной проводимости. Кроме того, представляет интерес фундаментальное исследование влияния допирования B-подрешётки смешанных проводников на механизмы протонного, кислород-ионного и дырочного транспорта, а также на особенности дефектной структуры. Подобные исследования вносят вклад в расширение накопленных знаний в данной области и могут быть востребованы при разработке и создании протонно-керамических электрохимических устройств.

СПИСОКСОКРАЩЕИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ГШЛ – горячее шликерное литье

КЧ – координационное число

ПКТЭ – протонно-керамический топливный элемент

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

РЭМ – растровая электронная микроскопия

РФА – рентгенофазовый анализ

КТР – коэффициент термического расширения

ТГА – термогравиметрический анализ

ТПС – термопластическая связка

e' – электрон

$h^{\bullet}$ – дырка

LSS – оксид $La_{0,9}Sr_{0,1}ScO_{3-\delta}$

LSSM5-LSSM80 – оксиды $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$ (x=0,05 – 0,8)

LSM – оксид $La_{0,9}Sr_{0,1}MnO_{3\pm\delta}$

$O_O^{\times}$ – кислород в узле кристаллической решетки

$OH_O^{\bullet}$ – протонный дефект

pH_2O – парциальное давление паров воды

pO_2 – парциальное давление паров воды

$V_O^{\bullet\bullet}$ – кислородная вакансия

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Seong, A. Performance comparison of composite cathode: Mixed ionic and electronic conductor and triple ionic and electronic conductor with BaZr0.1Ce0.7Y0.1Yb0.1O3-δ for highly efficient protonic ceramic fuel cells / A. Seong, D. Jeong, M. Kim, S. Choi, G. Kim // Journal of Power Sources. – 2022. – Vol. 530. – P. 231241.

2. Pirou, S. Planar proton-conducting ceramic cells for hydrogen extraction: Mechanical properties, electrochemical performance and up-scaling / S. Pirou, Q. Wang, P. Khajavi, X. Georgolamprou, S. Ricote, M. Chen, R. Kiebach // International Journal of Hydrogen Energy. – 2022. – Vol. 47.

3. Li, R. Green Catalytic Synthesis of Ammonia using Solid Oxide Electrolysis Cells Composed of Multicomponent Materials / R. Li, X. Liu, G. He, P. Hu, Q. Zhen, J. Liu, S. Bashir // Catalysis Today. – 2021. – Vol. 374. – P. 102-116.

4. Gu, Y.-J. Structure and electrical conductivity of BaCe0.85Ln0.15O3−δ (Ln=Gd, Y, Yb) ceramics / Y.-J. Gu, Z.-G. Liu, J.-H. Ouyang, F.-Y. Yan, Y. Zhou // Electrochimica Acta. – 2013. – Vol. 105. – P. 547-553.

5. Bhide, S. V. Stability of BaCeO3-Based Proton Conductors in Water-Containing Atmospheres / S. V Bhide, A. V Virkar // Journal of The Electrochemical Society. – 1999. – Vol. 146. – № 6. – P. 2038.

6. Sawant, P. Synthesis, stability and conductivity of BaCe0.8-xZrxY 0.2O3-δ as electrolyte for proton conducting SOFC / P. Sawant, S. Varma, B. N. Wani, S. R. Bharadwaj // International Journal of Hydrogen Energy. – 2012. – Vol. 37. – № 4. – P. 3848-3856.

7. Rashid, N. L. R. M. Review on zirconate-cerate-based electrolytes for proton-conducting solid oxide fuel cell / N. L. R. M. Rashid, A. A. Samat, A. A. Jais, M. R. Somalu, A. Muchtar, N. A. Baharuddin, W. N. R. Wan Isahak // Ceramics International. – 2019. – Vol. 45. – № 6. – P. 6605-6615.

8. Kreuer, K. D. Proton-Conducting Oxides / K. D. Kreuer // Annual Review of Materials Research. – 2003. – Vol. 33. – № 1. – P. 333-359.

9. Jhuang, J.-W. Microstructures and electrical properties of zirconium doped

barium cerate perovskite proton conductors / J.-W. Jhuang, K.-R. Lee, S.-W. Lee, J.-K. Chang, S.-C. Jang, C.-J. Tseng // International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – Vol. 44. – № 38. – P. 21174-21180.

10. Uda, T. Processing of yttrium-doped barium zirconate for high proton conductivity / T. Uda, S. Haile // Journal of Materials Research. – 2011. – Vol. 22. – P. 1322-1330.

11. Lesnichyova, A. S. Proton conductivity and mobility in Sr-doped LaScO3 perovskites / A. S. Lesnichyova, S. A. Belyakov, A. Y. Stroeva, A. V. Kuzmin // Ceramics International. – 2021. – Vol. 47. – № 5. – P. 6105-6113.

12. Nomura, K. Proton conduction in (La 0 . 9 Sr 0 . 1) M III O 3 À d (M III = Sc , In , and Lu) perovskites / K. Nomura, T. Takeuchi, S. Tanase, H. Kageyama, K. Tanimoto, Y. Miyazaki // Solid State Ionics. – 2002. – Vol. 155. – P. 647-652.

13. Okuyama, Y. Incorporation and conduction of proton in Sr-doped LaMO3 (M=Al, Sc, In, Yb, Y) / Y. Okuyama, T. Kozai, S. Ikeda, M. Matsuka, T. Sakai, H. Matsumoto // Electrochimica Acta. – 2014. – Vol. 125. – P. 443–449.

14. Gorelov, V. P. Solid proton conducting electrolytes based on lasco 3 / V. P. Gorelov, A. Y. Stroeva // Russian Journal of Electrochemistry. – 2012. – Vol. 48. – № 10. – P. 949-960.

15. Fujii, H. Protonic conduction in perovskite-type oxide ceramics based on LnScO3 (Ln = La, Nd, Sm or Gd) at high temperature / H. Fujii, Y. Katayama, T. Shimura, H. Iwahara // Journal of Electroceramics. – 1998. – Vol. 2. – № 2. – P. 119-125.

16. KATO, H. Compatibility and Performance of $La_{0.675}Sr_{0.325}Sc_{0.99}Al_{0.01}O_3$ Perovskite-type Oxide as an Electrolyte Material for SOFCs / H. KATO, F. IGUCHI, H. YUGAMI // Electrochemistry. – 2014. – Vol. 82. – № 10. – P. 845-850.

17. Plekhanov, M. New mixed ionic and electronic conductors based on LaScO3: Protonic ceramic fuel cells electrodes / M. Plekhanov, A. Kuzmin, E. Tropin, D. Korolev, M. Ananyev // Journal of Power Sources. – 2020. – Vol. 449. – P. 227476.

18. Kuzmin, A. V. LaScO3-based electrolyte for protonic ceramic fuel cells:

Influence of sintering additives on the transport properties and electrochemical performance / A. V Kuzmin, A. S. Lesnichyova, E. S. Tropin, A. Y. Stroeva, V. A. Vorotnikov, D. M. Solodyankina, S. A. Belyakov, M. S. Plekhanov, A. S. Farlenkov, D. A. Osinkin, S. M. Beresnev, M. V Ananyev // Journal of Power Sources. – 2020. – Vol. 466. – P. 228255.

19. Osinkin, D. Hydrogen production from methane and carbon dioxide mixture using all-solid-state electrochemical cell based on a proton-conducting membrane and redox-robust composite electrodes / D. Osinkin, E. Tropin // Journal of Energy Chemistry. – 2022. – Vol. 69. – P. 576-584.

20. Solís, C. Electrochemical properties of composite fuel cell cathodes for La5.5WO12−δ proton conducting electrolytesfile / C. Solís, L. Navarrete, S. Roitsch, J. M. Serra // Journal of Materials Chemistry. – 2012. – Vol. 22. – № 31. – P. 16051-16059.

21. Li, Z. Effects of cathode thickness and microstructural properties on the performance of protonic ceramic fuel cell (PCFC): A 3D modelling study / Z. Li, Q. He, L. Xia, Q. Xu, C. Cheng, J. Wang, M. Ni // International Journal of Hydrogen Energy. – 2022. – Vol. 47. – № 6. – P. 4047-4061.

22. Xie, D. A comparative study on the composite cathodes with proton conductor and oxygen ion conductor for proton-conducting solid oxide fuel cell / D. Xie, A. Ling, D. Yan, L. Jia, B. Chi, J. Pu, J. Li // Electrochimica Acta. – 2020. – Vol. 344. – P. 136143.

23. Wang, N. Advanced cathode materials for protonic ceramic fuel cells: recent progress and future perspectives / N. Wang, C. Tang, L. Du, R. Zhu, L. Xing, Z. Song, B. Yuan, L. Zhao, Y. Aoki, S. Ye // Advanced Energy Materials. – 2022. – Vol. 12. – № 34. – P. 2201882.

24. Mather, G. C. Perspectives on cathodes for protonic ceramic fuel cells / G. C. Mather, D. Muñoz-Gil, J. Zamudio-García, J. M. Porras-Vázquez, D. Marrero-López, D. Pérez-Coll // Applied Sciences. – 2021. – Vol. 11. – № 12. – P. 5363.

25. Анимица, И. Е. Протонный транспорт в сложных оксидах: учебное пособие / И. Е. Анимица. – Издательство Уральского университета, 2014.

26. Dai, H. La0.5−xScxSr0.5MnO3−δ cathodes for proton-conducting solid oxide fuel cells: Taking advantage of the secondary phase / H. Dai, S. Boulfrad, X. Chu, Y. Gu, L. Bi, Q. Zhang // Journal of Advanced Ceramics. – 2024. – Vol. 13. – № 11. – P. 1759-1770.

27. Assirey, A. R. Perovskite synthesis, Properties and their related biochemical and industrial application / A. R. Assirey // Saudi Pharmaceutical Journal. – 2019. – № May.

28. Mohan, M. Perovskites : A new generation electrode materials for storage applications / M. Mohan, N. P. Shetti, T. M. Aminabhavi // Journal of Power Sources. – 2023. – Vol. 574. – № April.

29. Tsuda, B. Y. K. Refinement of Crystal Structure Parameters using Convergent-Beam Electron Diffraction : the Low-Temperature Phase of SrTiO3 / B. Y. K. Tsuda, M. Tanaka // Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography. – 1995. – Vol. 51. – P. 7-19.

30. Goldschmidt, V. M. Die Gesetze der Krystallochemie / V. M. Goldschmidt // Naturwissenschaften. – 1926. – Vol. 14. – № 21. – P. 477-485.

31. Tiep, N. H. Recent Advances in Improving the Stability of Perovskite Solar Cells / N. H. Tiep, Z. Ku, H. J. Fan // Advanced Energy Materials. – 2016. – Vol. 6. – № 3. – P. 1501420.

32. Kim, J. Triple-Conducting Layered Perovskites as Cathode Materials for Proton-Conducting Solid Oxide Fuel Cells / J. Kim, S. Sengodan, G. Kwon, D. Ding, J. Shin, M. Liu, G. Kim // ChemSusChem. – 2014. – Vol. 7. – P. 1-5.

33. Nomura, K. Neutron diffraction study of LaScO 3 -based proton conductor / K. Nomura, H. Kageyama // Solid State Ionics. – 2014. – Vol. 262. – P. 841-844.

34. J.Rodríguez-Carvajal, M. Hennion, F. Moussa, A. H. M. Neutron-diffraction study of the Jahn-Teller transition in stoichiometric LaMnO 3 / A. H. M. J.Rodríguez-Carvajal, M. Hennion, F. Moussa // Physical Review B. – 1998. – Vol. 57. – № 6. – P. 3189-3192.

35. Lim, D.-K. Investigations on Electrochemical Performance of a Proton-Conducting Ceramic-Electrolyte Fuel Cell with La0.8Sr0.2MnO3 Cathode / D.-K.

Lim, S.-J. S. Im, Ha-Ni Im, Bhupendra Singh // Journal of The Electrochemical Society. – 2015. – Vol. 162. – № 6. – P. 547-554.

36. Suntivich, J. on perovskite oxide catalysts for fuel cells and metal – air batteries / J. Suntivich, H. A. Gasteiger, N. Yabuuchi, H. Nakanishi, J. B. Goodenough, Y. Shao-horn // Nature Chemistry. – 2011. – Vol. 3. – № 7. – P. 546-550.

37. Li, Y. Surface modification of Sr-doped LaMnO3 coating by spray drying on Ni-rich LiNi0.8Mn0.1Co0.1O2 cathode material for lithium-ion batteries / Y. Li, F. Lai, X. Zhang, H. Wang, Z. Chen, X. He, Q. Li // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. – 2019. – Vol. 102. – P. 225-232.

38. Pchelina, D. I. The structural and magnetic features of perovskite oxides La1–xSrxMnO3+δ (x = 0.05, 0.10, 0.20) depending on the strontium doping content and heat treatment / D. I. Pchelina, V. D. Sedykh, N. I. Chistyakova, V. S. Rusakov, Y. A. Alekhina, A. N. Tselebrovskiy, B. Fraisse, L. Stievano, M. T. Sougrati // Ceramics International. – 2023. – Vol. 49. – № 7. – P. 10774-10786.

39. Norby, P. The Crystal Structure of Lanthanum Manganate(lll), LaMnO3, at Room Temperature and at 1273 K under N2 / P. Norby, I. G. K. Andersen // Journal of Solid State Chemistry. – 1995. – Vol. 119. – № 1. – P. 191-196.

40. Eriksson, S.-G. Phase Transitions and Magnetic Order in La 1−x Sr x MnO 3+δ (x≤ 0.2; 2.85≤ 2−δ≤ 3.00) / S.-G. Eriksson, M. Valkeapää, S. Ivanov, J. Eriksen, H. Rundlöf, L.-G. Johansson, R. Mathieu, P. Svedlindh, J. Bäckström, L. Börjesson // Ferroelectrics. – 2002. – Vol. 269. – № 1. – P. 309-314.

41. Asamitsu, A. A structural phase transition induced by an external magnetic field / A. Asamitsu, Y. Moritomo, Y. Tomioka, T. Arima, Y. Tokura // Nature. – 1995. – Vol. 373. – № 6513. – P. 407-409.

42. J. A. Alonso, M. J. Martinez-Lope, M. T. Casais, M. T. F.-D. Evolution of the Jahn - Teller Distortion of MnO 6 Octahedra in RMnO 3 Perovskites (R) Pr, Nd, Dy, Tb, Ho, Er, Y): A Neutron Diffraction Study / M. T. F.-D. J. A. Alonso, M. J. Martinez-Lope, M. T. Casais // Inorganic Chemistry. – 2000. – № 15. – P. 917-923.

43. Cooper, S. L. Localized to itinerant electronic transition in perovskite oxides.

Vol. 98 / S. L. Cooper, T. Egami, J. B. Goodenough, J.-S. Zhou. – Springer, 2003.

44. Fisher, C. Structural Phase Transitions of LaScO3 from First Principles / C. Fisher, A. Taguchi, T. Ogawa, A. Kuwabara // Materials Today Communications. – 2021. – Vol. 26. – P. 102048.

45. Roosmalen, J. A. M. Van. The Defect Chemistry of LaMnO3±δ / J. A. M. Van Roosmalen // ournal of Solid State Chemistry. – 1994. – Vol. 110. – № 1. – P. 100-105.

46. Bindu, R. Structural studies of La1−xSrxMnO3+δ (x = 0.1–1.0) / R. Bindu // The European Physical Journal. – 2013. – Vol. 37. – P. 321-327.

47. Mizusaki, J. Oxygen nonstoichiometry and defect equilibrium in the perovskite-type oxides La1-xSrx MnO 3+d / J. Mizusaki, N. Mori, H. Takai, Y. Yonemura, H. Minamiue, H. Tagawa, M. Dokiya, H. Inaba, K. Naraya, T. Sasamoto, T. Hashimoto // Solid State Ionics. – 2000. – Vol. 129. – P. 163-177.

48. Kamata, H. High temperature electrical properties of the perovskite-type oxide La1 - xSrxMnO3 - d / H. Kamata, J. Mizusaki, H. Tagawa, K. Narayat, T. Sasamotot // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1995. – Vol. 56. – № 7. – P. 943-950.

49. Mizusaki, J. Electronic conductivity, Seebeck coefficient, defect and electronic structure of nonstoichiometric La1−xSrxMnO3 / J. Mizusaki, Y. Yonemura, H. Kamata, K. Ohyama, N. Mori, H. Takai, H. Tagawa, M. Dokiya, K. Naraya, T. Sasamoto, H. Inaba, T. Hashimoto // Solid State Ionics. – 2000. – Vol. 132. – № 3. – P. 167-180.

50. Jiang, S. P. Development of lanthanum strontium manganite perovskite cathode materials of solid oxide fuel cells : a review / S. P. Jiang // Journal of Materials Science. – 2008. – Vol. 43. – № 21. – P. 6799-6833.

51. Stroeva, A. Nature of conductivity of Perovskites La1 − x Sr x ScO3 − α (x = 0.01–0.15) under oxidative and reducing conditions / A. Stroeva, V. Gorelov // Russian Journal of Electrochemistry. – 2012. – Vol. 48.

52. Buciuman, F. C. TPR-study of Substitution Effects on Reducibility and Oxidative Non-stoichiometry of La0.8A’0.2MnO3+δ Perovskites / F. C. Buciuman,

F. Patcas, J. Zsakó // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2000. – Vol. 61. – № 3. – P. 819-825.

53. Takahashi, T. Ionic Conduction in Perovskite-type Oxide Solid Solution and its Application to the Solid Electrolyte Fuel Cell / T. Takahashi, H. Iwahara // Energy Conversion. – 1971. – Vol. 11. – № 3. – P. 105-111.

54. Ullmann, H. Correlation between thermal expansion and oxide ion transport in mixed conducting perovskite-type oxides for SOFC cathodes / H. Ullmann, N. Trofimenko, F. Tietz, D. Stöver, A. Ahmad-Khanlou // Solid State Ionics. – 2000. – Vol. 138. – № 1. – P. 79-90.

55. Yasuda, I. Oxygen tracer diffusion coefficient of (La, Sr)MnO3 ± δ / I. Yasuda, K. Ogasawara, M. Hishinuma, T. Kawada, M. Dokiya // Solid State Ionics. – 1996. – Vols. 86-88. – P. 1197-1201.

56. Endo, A. Cathodic reaction mechanism for dense Sr-doped lanthanum manganite electrodes / A. Endo, M. Ihara, H. Komiyama, K. Yamada // Solid State Ionics. – 1996. – Vols. 86-88. – P. 1191-1195.

57. Farlenkov, A. S. Oxygen isotope exchange in proton-conducting oxides based on lanthanum scandates / A. S. Farlenkov, A. V Khodimchuk, N. A. Shevyrev, A. Y. Stroeva, A. V Fetisov, M. V Ananyev // International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – Vol. 44. – № 48. – P. 26577-26588.

58. Lesnichyova, A. Insights into Barriers to Increasing Proton Conductivity of Lanthanum Scandate Ceramics via High Sr-Doping / A. Lesnichyova, S. Belyakov, S. Petrova, A. Stroeva, A. Kuzmin // ACS Applied Energy Materials. – 2024. – Vol. 7. – P. 8583-8595.

59. Stroeva, A. Y. Nature of Conductivity of Perovskites La1–xSrxScO3–α (x =0.01–0 .15) under Oxidative and Reducing Conditions / A. Y. Stroeva, V. P. Gorelov // Russ J Electrochem. – 2012. – Vol. 48. – № 11. – P. 1079-1085.

60. Kreuer, K. D. A The relation between crystal structure and the formation and mobility of protonic charge carriers in perovskite-type oxides : A case study of Y-doped / K. D. Kreuer, J. Maier, T. Physik, K. D. Kreuer, G. Seifert, J. Maier // Phase Transitions: A Multinational Journal. – 1999. – Vol. 68. – № 3. – P. 567-586.

61. Norby, T. Proton Conductivity in Perovskite Oxides / T. Norby // Fuel Cells and Hydrogen Energy. – 2009. – № 0349. – P. 217-241.

62. Nomura, K. Crystal Structures and Conduction Paths of Sc-Doped CaTiO 3 Fast Oxide-Ion Conductors with Orthorhombic Symmetry / K. Nomura, S. Hashimoto, T. Namioka, H. Kato, T. Hagiwara // Inorganic Chemistry. – 2022. – Vol. 45. – № 62. – P. 17985–17992.

63. Wang, N. Incorporation of Bulk Proton Carriers in Cubic Perovskite Manganite Driven by Interplays of Oxygen and Manganese Redox / N. Wang, S. Hinokuma, T. Ina, H. Toriumi, M. Katayama, Y. Inada, C. Zhu, H. Habazaki, Y. Aoki // Chemistry of Materials. – 2019. – Vol. 2019.

64. Sarma, D. D. Contrasting behavior of homovalent-substituted and hole-doped systems: O K-edge spectra from $LaNi_{1-x}O_3$ (M=Mn, Fe, and Co) and $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ / D. D. Sarma, O. Rader, T. Kachel, A. Chainani, M. Mathew, K. Holldack, W. Gudat, W. Eberhardt // Physical Review B. – 1994. – Vol. 49. – № 20. – P. 14238-14243.

65. Murakami, Y. Charge ordering in Bi1−xCaxMnO3 (x>~0.75) studied by electron-energy-loss spectroscopy / Y. Murakami, D. Shindo, H. Chiba, M. Kikuchi, Y. Syono // Physical Review B. – 1999. – Vol. 59. – № 9. – P. 6395-6399.

66. Zener, C. Interaction between the d-Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure / C. Zener // Physical Review. – 1951. – Vol. 82. – № 3. – P. 403-405.

67. Shannon, R. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Study of Inter Atomic Distances in Halides and Chalcogenides / R. Shannon // Acta Crystallographica Section A. – 1976. – Vol. 32. – P. 751-767.

68. Rietveld, H. The Rietveld Method: A Retrospection / H. Rietveld // Zeitschrift fur Kristallographie. – 2010. – Vol. 225. – P. 545-547.

69. Toby, B. GSAS-II: the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package / B. Toby, R. Dreele // Journal of Applied Crystallography. – 2013. – Vol. 46. – P. 544-549.

70. Sco, S. Water uptake, ionic and hole transport in La0.9Sr0.1ScO3−δ / S. Sco,

A. S. Farlenkov, L. P. Putilov, M. V Ananyev, E. P. Antonova, V. A. Eremin // Solid State Ionics. – 2017. – № April. – P. 0-1.

71. Boukamp, B. A. A linear Kronig-Kramers transform test for immittance data validation . Vol. 142 / B. A. Boukamp. – 1995.

72. Bervitskaya, O. S. Effects of the Synthesis on the Electrochemical Characteristics of a Novel Lanthanum Manganite-Based Cathode Material / O. S. Bervitskaya, A. Y. Stroeva, V. A. Ichetovkina, M. S. Bobro, A. V Kuz // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2026. – Vol. 71. – № 2. – P. 178-186.

73. Roosmalen, J. A. M. van. Phases in the Perovskite-Type LaMnO3+δ Solid Solution and the La2O3-Mn2O3 Phase Diagram / J. A. M. van Roosmalen, P. van Vlaanderen, E. H. P. Cordfunke, W. L. IJdo, D. J. W. IJdo // Journal of Solid State Chemistry. – 1995. – Vol. 114. – № 2. – P. 516-523.

74. Robinson, J. W. Practical Handbook of Spectroscopy / J. W. Robinson. – CRC Press, 1991.

75. Bervitskaya, O. S. Synthesis and Physico-Chemical Properties of La0.9Sr0.1Sc1 –xMnxO3 – δ Ceramic Materials with Mixed Electronic and Ionic Conductivity / O. S. Bervitskaya, A. Y. Stroeva, B. A. Ananchenko, V. A. Ichetovkina, A. V. Kuzmin // Russian Journal of Electrochemistry. – 2024. – Vol. 60. – № 1. – P. 1-10.

76. Nomura, K. High temperature crystallographic study of (La0.9Sr0.1)MIIIO3−δ (MIII=Sc, In, and Lu) perovskite proton conductor / K. Nomura, T. Takeuchi, H. Kageyama, Y. Miyazaki // Solid State Ionics. – 2003. – Vols. 162-163. – P. 99-104.

77. Miyoshi, S. Lattice creation and annihilation of LaMnO3+δ caused by nonstoichiometry change / S. Miyoshi, J.-O. Hong, K. Yashiro, A. Kaimai, Y. Nigara, K. Kawamura, T. Kawada, J. Mizusaki // Solid State Ionics. – 2002. – Vols. 154-155. – P. 257-263.

78. BOGUSH, A. K. Structural Phase Transitions in the LaMnO3 System / A. K. BOGUSH, V. I. PAVLOV, L. V. BALYKO // Crystal Res. & Technol. – 1983. – Vol. 18. – № 5. – P. 589-598.

79. Moudler, J. F. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy / J. F. Moudler, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben // Perkin-Elmer, Eden Prairie, MN. – 1992. – Vol. 52. – P. 259.

80. Bervitskaya, O. Structure Characterization, Thermal Expansion and Electrochemical Properties of Mixed Ionic and Electronic Conductors La0. 9Sr0. 1Sc1-xMnxO3±δ / O. Bervitskaya, F. F. Chausov, V. Ichetovkina, M. Bobro, A. Stroeva, A. Kuzmin // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2026. – P. 15.

81. Kuzmin, A. V. Synthesis and characterization of dense proton-conducting La1-xSrxScO3-α ceramics / A. V Kuzmin, A. Y. Stroeva, V. P. Gorelov, Y. V. Novikova, A. S. Lesnichyova, A. S. Farlenkov, A. V Khodimchuk // International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – Vol. 44. – № 2. – P. 1130-1138.

82. Липанов, А. М. Структурные превращения в допированных лантанатах La0.9Sr0.1Sc1–xMnxO3±δ по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии в атмосфере особо чистого аргона / Structural Transformations in Doped Lanthanates La0.9Sr0.1Sc1–xMnxO3±δ According to X-ray Pho / А. М. Липанов, М. Ю. Альес, Е. Ю. Шелковников, О. С. Бервицкая, А. В. Кузьмин, Н. В. Ломова, Н. Ю. Исупов, Ф. Ф. Чаусов // Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах / Doklady Chemistry. – 2026. – Vol. 528. – P. 174-187.

83. Vogel, E. M. The reduction of alkali substituted LaMnO3 / E. M. Vogel, D. W. Johnson // Thermochimica Acta. – 1975. – Vol. 12. – № 1. – P. 49-55.

84. Nakamura, T. Stability of the perovskite phase LaBO3 (B = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) in reducing atmosphere I. Experimental results / T. Nakamura, G. Petzow, L. J. Gauckler // Materials Research Bulletin. – 1979. – Vol. 14. – № 5. – P. 649-659.

85. Benamira, M. Comparison Between Ultrathin Films of YSZ Deposited at the Solid Oxide Fuel Cell Cathode/Electrolyte Interface by Atomic Layer Deposition, Dip-Coating or Sputtering / M. Benamira, A. Ringuedé, M. Cassir, D. Horwat, J.-F. Pierson, P. Lenormand, F. Ansart, J. Bassat, J. Fullenwarth // The Open Fuels & Energy Science Journal. – 2009. – Vol. 2. – P. 87-99.

86. Agbede, O. O. Electrical conductivities and microstructures of LSM, LSM-YSZ and LSM-YSZ/LSM cathodes fabricated on YSZ electrolyte hollow fibres by dip-coating / O. O. Agbede, K. Hellgardt, G. H. Kelsall // Materials Today Chemistry. – 2020. – Vol. 16. – P. 100252.

87. Kiryukhin, V. Uncorrelated and correlated nanoscale lattice distortions in the paramagnetic phase of magnetoresistive manganites / V. Kiryukhin, A. Borissov, J. S. Ahn, Q. Huang, J. Lynn, S.-W. Cheong // Physical Review B. – 2004. – Vol. 70.

88. West, A. Electroceramics : Characterization by Impedance Spectroscopy / A. West, J. Irvine, D. Sinclair // Advanced Materials. – 1990. – Vol. 2. – № 3. – P. 132-138.