

На правах рукописи



Лесничёва Алёна Сергеевна

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ПРОТОННЫЙ ПЕРЕНОС В  
АКЦЕПТОРНО-ДОПИРОВАННЫХ СКАНДАТАХ ЛАНТАНА**

1.4.15. Химия твердого тела

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Новосибирск – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук

Научный руководитель: кандидат химических наук **Кузьмин Антон Валериевич**

Официальные оппоненты: **Патракеев Михаил Валентинович**, доктор химических наук, ФГБУН Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипяна Российской академии наук (г. Черноголовка), ведущий научный сотрудник лаборатории технологии твердооксидных электролизных и топливных элементов

**Лысков Николай Викторович**, кандидат химический наук, ФГБУН Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук (г. Черноголовка), заведующий отделом функциональных материалов для химических источников энергии

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Челябинский государственный университет», г. Челябинск

Защита состоится 01 марта 2023 г. в 14:00 на заседании диссертационного совета 24.1.148.01 в Институте химии твёрдого тела и механохимии Сибирского отделения РАН по адресу: 630090, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Института химии твёрдого тела и механохимии СО РАН: <http://www.solid.nsc.ru>.

Автореферат разослан «\_\_\_» января 2023 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
д.х.н.

Шахтшнейдер Татьяна Петровна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

В настоящее время активно ведутся разработки в области среднетемпературных (500-700 °С) электрохимических устройств с протонно-керамическими электролитами. В таких устройствах в качестве электролита используются оксидные материалы с протонной проводимостью. Особенностью данного класса оксидов является то, что протонные носители заряда в объеме материала образуются в результате взаимодействия молекул воды из газовой атмосферы с кислородными вакансиями [1-3].

По сравнению с традиционными твердооксидными топливными элементами с кислород-ионными электролитами, протонно-керамические топливные элементы (ПКТЭ) способны эффективно функционировать в среднетемпературном диапазоне, что обусловлено низкой энергией активации и высокой подвижностью протонов [3]. Кроме того, ПКТЭ позволяют осуществлять прямую подачу углеводородного топлива в анодное пространство, минуя стадию предварительного риформинга. Указанные преимущества обеспечивают высокую эффективность, длительный срок службы и экономическую привлекательность протонно-керамических топливных элементов.

В группе протонпроводящих оксидов наибольшая протонная проводимость реализуется в акцепторно-допированных материалах со структурой типа перовскита [3], среди которых наиболее исследованы оксиды типа  $A^{2+}B^{4+}O_3$  (где  $A = Ba, Sr$ ; и  $B = Ce, Zr$ ) [1-3]. Однако данным материалам свойственна нестабильность во влажных и углерод-содержащих атмосферах из-за высокого содержания в их составе щелочноземельных металлов.

Среди оксидов со структурой перовскита типа  $A^{3+}B^{3+}O_3$ , в базовой решетке которых отсутствуют щелочноземельные металлы, перспективными являются материалы на основе  $LaScO_3$  благодаря высокой химической и термической стабильности [3-5]. Однако имеющиеся в литературе сведения об области существования однофазных твердых растворов, кристаллической и дефектной структуре, транспортных свойствах  $La_{1-x}M_xScO_{3-\delta}$  ( $M=Ca, Sr, Ba$ ) неполные, а порой даже противоречивые. Поэтому систематическое и всестороннее исследование влияния внутренних (катионный состав, кристаллическая структура, микроструктура) и внешних (температура, состав газовой атмосферы) факторов на свойства данных материалов является важной и актуальной фундаментальной задачей, решение которой позволит выявить оптимальные составы электролита и адаптировать его для практического применения в протонно-керамических электрохимических устройствах.

### Разработанность темы исследования

На данный момент в литературных источниках представлены разрозненные, а иногда противоречащие друг другу данные о влиянии

химической природы и концентрации допанта на кристаллическую и дефектную структуру твердых растворов на основе скандата лантана, а также на процессы гидратации и переноса заряда в зависимости от внешних условий (температура, состав газовой фазы), которых явно недостаточно для выбора составов с оптимальными свойствами для получения электролитных мембран на их основе. Оценка возможности практического применения данных материалов в качестве электролитов протонно-керамических электрохимических устройств ограничена из-за отсутствия разработанных для них способов массового изготовления газоплотной керамики промышленными методами, такими как шликерное литьё. В частности, отсутствуют данные о влиянии спекающих добавок на фазовый состав, микроструктуру и транспортные свойства  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ , введение которых применяется в качестве эффективного приема для получения газоплотной керамики из тугоплавких оксидов.

**Цель работы** – установление закономерностей влияния катионного состава на структуру и транспортные свойства протонпроводящих твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{ScO}_{3-\delta}$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ), выявление оптимального состава и условий формирования керамических материалов на основе скандата лантана для создания твердоэлектролитных мембран протонно-керамических электрохимических устройств.

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

1. Изучение влияния химической природы и концентрации допанта на фазовый состав и микроструктуру керамических материалов системы  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{ScO}_{3-\delta}$  ( $\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ).
2. Установление взаимосвязи между химической природой допанта и транспортными свойствами керамических материалов  $\text{La}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{ScO}_{3-\delta}$  ( $\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ).
3. Определение закономерностей изменения кристаллической структуры и транспортных свойств керамических материалов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$  в зависимости от концентрации стронция и внешних условий (температура, парциальное давление кислорода и паров воды).
4. Изучение влияния химической природы и концентрации сверхстехиометрических добавок  $\text{MeO}_x$  на процесс спекания, фазовый состав, микроструктуру и ионную проводимость тонкостенных керамических образцов  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta} + z \text{ мас. \% MeO}_x$  ( $z=0.3-1.0\%$ ;  $\text{Me} = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$ ) трубчатой геометрии, изготовленных методом горячего шликерного литья под давлением.
5. Демонстрация возможности изготовления и исследование электрохимических характеристик единичного трубчатого протонно-керамического топливного элемента на несущем электролите  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta} + 0.5 \text{ мас. \% Co}_3\text{O}_4$ .

## Научная новизна

1. Впервые проведены систематические исследования фазовых равновесий в твердых растворах  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{ScO}_{3-\delta}$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) с использованием данных рентгенофазового анализа и растровой электронной микроскопии, установлено влияние химической природы и концентрации допанта на микроструктурные параметры керамических материалов.
2. Для твердых растворов систем  $\text{La}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{ScO}_{3-\delta}$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) впервые показано, что характеристики протонного переноса определяются разницей электроотрицательностей между La и атомом допанта.
3. Впервые в материалах  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$  при концентрации допанта  $x \geq 0.25$  экспериментально установлено существование полиморфной модификации с пространственной группой *Imma*. В  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$  ( $x = 0.05-0.20$ ), кристаллизующихся в пространственной группе *Pnma*, впервые выявлено существенное отличие транспортных свойств  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$  ( $x = 0.05$  и  $0.10$ ) и  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$  ( $x=0.15$  и  $0.20$ ) из-за ассоциации кислородных вакансий с атомами стронция в последних.
4. В ряду составов  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta} + \text{MeO}_x$  ( $\text{Me} = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$ ) впервые показано, что добавки оксидов никеля и кобальта способствуют воспроизводимому получению газоплотных тонкостенных керамических изделий трубчатой геометрии промышленным методом горячего шликерного литья под давлением. Впервые установлено, что 0.5 мас.%  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$  приводит к снижению протонной проводимости из-за частичного растворения атомов кобальта в подрешетке скандия.

## Теоретическая и практическая значимость

*Теоретическая значимость* работы заключается в установлении фундаментальных закономерностей влияния химической природы и концентрации допанта, а также спекающих добавок оксидов переходных металлов, на кристаллическую структуру, фазовый и химический состав, микроструктуру, термодинамику гидратации и транспортные свойства носителей заряда в акцепторно-допированных материалах на основе скандата лантана.

*Практическая значимость* работы определяется достигнутыми результатами, которые будут востребованы при создании протонно-керамических электрохимических устройств с электролитом на основе скандата лантана:

1. Определен состав твердого раствора ( $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$ ) со стабильной структурой и максимальной протонной проводимостью в области рабочих температур электрохимических устройств.
2. Выявлен химический состав и концентрация спекающей добавки (0.5 мас.%  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), которая позволяет получать газоплотную керамику на

основе  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$  трубчатой геометрии промышленным методом горячего шликерного литья под давлением.

3. Изготовлен единичный протонно-керамический топливный элемент трубчатой конфигурации на несущем электролите  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta} + 0.5$  мас. %  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и исследованы его электрохимические характеристики.

#### **Методология и методы исследования**

Исследование включало в себя этапы получения оксидных материалов, а также комплексное изучение их структуры и физико-химических свойств. Синтез порошков оксидных материалов  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{ScO}_{3-\delta}$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) был проведен цитрат-нитратным методом. Для осуществления комплексного изучения физико-химических свойств материалов были использованы современные методы исследования и высокоточные измерительные приборы. Методы рентгенофазового анализа (РФА) и рентгеноструктурного анализа были использованы для аттестации фазового состава полученных материалов и уточнения параметров кристаллической структуры; метод растровой электронной микроскопии (РЭМ) – для исследования микроструктуры поверхности и шлифов поперечного сечения керамических образцов; метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии – для изучения элементного анализа керамических образцов; метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) – для определения химического состояния и концентрации катионов в приповерхностном слое образцов; метод атомно-эмиссионной спектроскопии – для определения общего элементного состава образцов; метод высокотемпературного термогравиметрического анализа (ТГА) – для исследования термодинамики процесса гидратации; метод оптической дилатометрии – для определения усадки образцов при спекании, метод контактной дилатометрии – для исследования линейного расширения керамических образцов; четырех-зондовый метод на постоянном токе и двух-зондовый метод импедансной спектроскопии – для исследования электротранспортных свойств керамических образцов; вольтамперометрия и метод прерывания тока – для измерения электрохимических характеристик единичных протонно-керамических топливных элементов.

#### **Основные положения, выносимые на защиту**

1. В ряду твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{ScO}_{3-\delta}$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) химическая природа и концентрация допанта оказывают комплексное влияние на процесс спекания и фазовый состав керамических материалов на основе  $\text{LaScO}_3$ . Среди исследуемых допантов стронций является оптимальным, поскольку его растворение в кристаллической решетке  $\text{LaScO}_3$  и спекание керамики проходят в широком диапазоне концентраций в отличие от материалов, где допантами являются Ca и Ba.

2. В системах  $\text{La}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{ScO}_{3-\delta}$  в ряду допантов Ca – Sr – Ba концентрация и подвижность протонов зависят от разницы электроотрицательностей между La и допантом, которая определяет сродство атомов кислорода к протону. В

области рабочих температур электрохимических устройств (600-800 °С) наибольшая протонная проводимость реализуется в системе со стронцием, демонстрирующей оптимальное соотношение концентрации и подвижности протонов.

3. В материалах  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$  ( $x = 0.05-0.20$ ) при концентрации стронция выше 0.15 ат.% в области температур 800-600 °С происходит ассоциация кислородных вакансий с атомами стронция. В данном температурном диапазоне энергии активации протонного и кислород-ионного переноса для составов с  $x = 0.15$  и  $0.20$  значительно выше по сравнению с материалами, где  $x = 0.05$  и  $0.10$ .

4. В ряду составов  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta} + \text{MeO}_x$  ( $\text{Me} = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$ ) добавки оксидов никеля и кобальта способствуют воспроизводимому получению газоплотных керамических изделий трубчатой геометрии промышленным методом горячего шликерного литья под давлением. Добавка 0.5 мас.%  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$  позволяет достичь максимальной плотности керамики, оказывает положительное влияние на граничнозеренную проводимость, но приводит к снижению протонной проводимости.

**Достоверность результатов исследования** обеспечена использованием комплекса аттестованных высокоточных современных приборов и взаимодополняющих физико-химических методов исследования состава, структуры, микроструктуры и свойств материалов, воспроизводимостью результатов, а также соответствием результатов, полученных с помощью различных методов.

#### **Апробация работы**

Основные результаты работы представлены и обсуждались на следующих российских и международных конференциях: Четвертая Всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (Россия, г. Суздаль, июнь 2017), 14-е Совещание с международным участием «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (Россия, г. Черноголовка, сентябрь 2018); XXIX Российская молодежная научная конференция с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Россия, г. Екатеринбург, апрель 2019); 22nd International conference on Solid State Ionics (Korea, Pyeong Chang, June 2019); III Всероссийская конференции с международным участием «Горячие точки химии твердого тела: от новых идей к новым материалам» (Россия, г. Новосибирск, октябрь 2019); 15-е Международное Совещание «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (Россия, г. Черноголовка, ноябрь-декабрь 2020); Восьмая Всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (Россия, г. Черноголовка, сентябрь 2021). Первая и Вторая школа молодых ученых «Электрохимические устройства:

процессы, материалы, технологии» (Россия, г. Новосибирск, октябрь 2021, ноябрь 2022).

**Личный вклад автора** заключался в подборе, изучении и анализе литературных данных, подготовке образцов для измерений, проведении исследования электропроводности четырехзондовым методом на постоянном токе при различных внешних условиях (температура, парциальное давление паров воды и кислорода), обработке экспериментальных данных. Обсуждение и обобщение полученных результатов выполнены автором совместно с научным руководителем и соавторами публикаций.

### **Публикации**

Основные результаты диссертационной работы изложены в 20 публикациях, в том числе 2 патентах, 5 статьях в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science/Scopus, и 13 тезисах докладов на международных и всероссийских конференциях.

### **Структура и объём работы**

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, выводов и списка литературы. Полный объём диссертации составляет 147 страниц машинописного текста, включая 15 таблиц и 57 рисунков. Библиографический список содержит 138 наименований.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ**

Во **введении** обосновывается актуальность диссертационного исследования, сформулированы цель и задачи, описаны научная новизна, методология и методы исследования, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, приведены основные положения, выносимые на защиту, а также представлены сведения о личном вкладе автора, апробации и структуре диссертационной работы.

В **первой главе** представлен литературный обзор по протонпроводящим материалам со структурой перовскита, где анализируется влияние катионного состава и кристаллической структуры на протонную проводимость. Среди протонпроводящих материалов хорошей химической стабильностью и протонной проводимостью обладают акцепторно-допированные оксидные материалы на основе  $\text{LaScO}_3$  со структурой перовскита типа  $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$ . Для указанных оксидов обобщены литературные сведения о фазовом составе, кристаллической структуре, микроструктуре, данные о влиянии природы и концентрации допанта на транспортные свойства, а также описаны результаты испытания топливных ячеек с электролитами на основе  $\text{LaScO}_3$ . Анализ литературных данных позволил выявить основные пробелы в исследовании акцепторно-допированных материалов на основе  $\text{LaScO}_3$ , а следовательно, сформулировать цель и задачи настоящей диссертационной работы.



Во **второй главе** представлены методы синтеза материалов и способы изготовления образцов для исследования; описаны методы аттестации материалов, а также способы и условия проведения экспериментов; указано использованное оборудование.

**Третья глава** посвящена изучению фазовых равновесий в системах  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{ScO}_{3-\delta}$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ), их кристаллической структуры и микроструктуры, а также выявлению влияния природы и концентрации допанта на физико-химические и транспортные свойства керамических материалов на основе скандата лантана с целью определения оптимального состава твердого электролита для протонно-керамических топливных элементов.

В **разделе 3.1** по данным РФА и РЭМ установлены фазовый и химический состав керамических образцов  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{ScO}_{3-\delta}$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ), а также изучена их микроструктура.

Твердые растворы  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{ScO}_{3-\delta}$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) синтезированы цитрат-нитратным методом и спечены в засыпке аналогичного состава на воздухе при температуре 1650 °С (5 ч). По данным РФА установлено, что  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ScO}_{3-\delta}$  ( $x = 0.03-0.10$ , LCSx),  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$  ( $x = 0.05-0.35$ , LSSx),  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{ScO}_{3-\delta}$  ( $x = 0.025-0.10$ , LBSx) имеют структуру перовскита с орторомбическими искажениями. Структура твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ScO}_{3-\delta}$  ( $x = 0.03-0.10$ ),  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$  ( $x = 0.05-0.20$ ),  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{ScO}_{3-\delta}$  ( $x = 0.025-0.10$ ) описывается пространственной группой *Pnma*, в то время как повышение концентрации стронция до  $x = 0.25$  приводит к смене пространственной группы на *Imma*. Получено, что природа допанта и его концентрация оказывают комплексное влияние на фазовый состав и спекаемость материалов на основе  $\text{LaScO}_3$ .

В ряду твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ScO}_{3-\delta}$  ( $x = 0.03-0.10$ ) при  $x=0.075$  и 0.10 отмечено явное отклонение объемов элементарной ячейки от линейной концентрационной зависимости теоретических объемов (рисунок 1 (а)). Этот результат позволил сделать предположение, что кальций имеет склонность растворяться не только в подрешетке La, но и Sc, причем предельная растворимость кальция в кристаллической решетке  $\text{LaScO}_3$  составляет  $\approx 4.4$  ат.%. Не растворившийся кальций образует в объеме керамики  $\text{CaSc}_2\text{O}_4$  примесную фазу, количество которой тем больше, чем выше вводимая концентрация кальция. Относительная плотность полученных керамических материалов составляет  $\sim 95$  %. Средний размер зерен керамических образцов линейно возрастает в ряду LCS3-LCS7.5 и варьируется в диапазоне 1.0-2.0 мкм (рисунок 1 (б)).

Для  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$  ( $x = 0.05-0.35$ , LSSx) отмечено существование твердых растворов в достаточно широком диапазоне концентраций. Граница области однофазности для LSSx находится в диапазоне  $x = 0.25-0.30$ , поскольку при  $x = 0.30$  и 0.35 обнаружено наличие примесной фазы  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  на поверхности керамики. Согласно рисунку 1 (а), поведение объема элементарной ячейки в зависимости от концентрации стронция является нелинейным с максимумом

при  $x = 0.10$ . Постепенное снижение объема элементарной ячейки при  $x \geq 0.15$  обусловлено уменьшением параметра  $b$ . Относительная плотность керамических образцов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$  при  $0.05 \leq x \leq 0.15$  составляет  $\sim 97-98\%$ , в то время как при  $x = 0.20$  происходит снижение плотности до  $\sim 90\%$ , а при  $x = 0.25$  – до  $\sim 86\%$ . Средний размер зерен линейно возрастает в ряду LSS5-LSS25 и варьируется в диапазоне 0.9-2.0 мкм (рисунок 1 (б)).

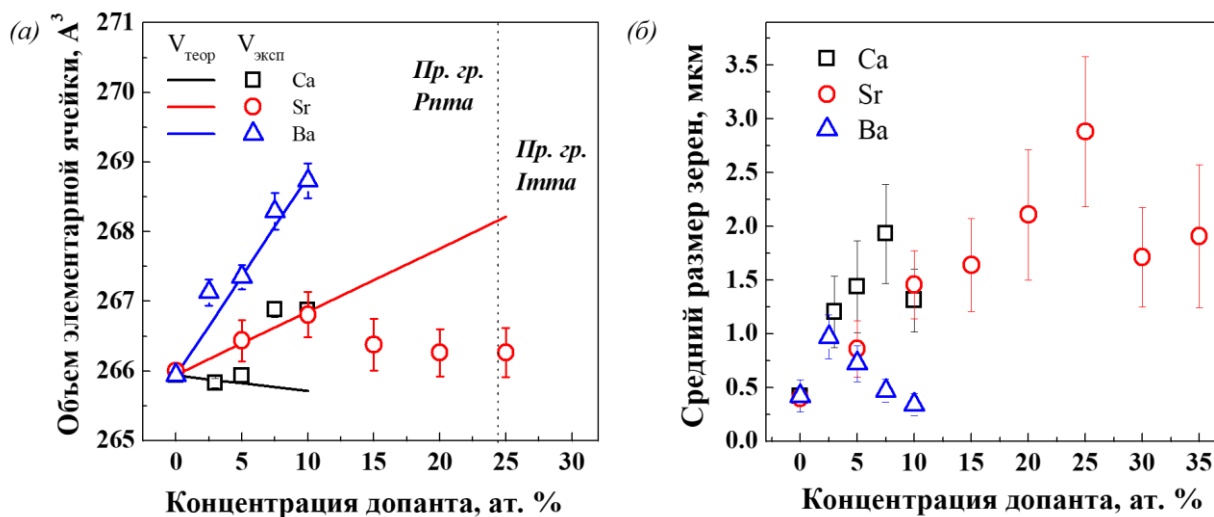


Рисунок 1 – Зависимости объема элементарной ячейки (а) и среднего размера зерна (б) от природы и концентрации допанта в  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{ScO}_{3-\delta}$  ( $\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ )

В случае  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{ScO}_{3-\delta}$  ( $x = 0.025-0.10$ ) установлено, что однофазными являются оксиды во всем исследуемом диапазоне концентраций бария. Объемы элементарных ячеек для Ba-допированного  $\text{LaScO}_3$  возрастают линейно с повышением концентрация допанта и хорошо согласуются с теоретическими значениями объемов для этих материалов (рисунок 1(а)). Однако относительная плотность спеченных керамических материалов резко уменьшается от  $\sim 94\%$  для  $x = 0.025$  до  $\sim 76\%$  для  $x = 0.1$ . Поведение среднего размера зерна имеет аналогичную тенденцию: он уменьшается с  $\sim 1.0$  мкм до  $\sim 0.25$  мкм с увеличением концентрации бария (рисунок 1(б)). Дополнительный обжиг в вакуумной печи при  $1800\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 2 часов позволил получить керамику LBS5 с относительной плотностью  $\sim 98\%$  и средним размером зерен  $\sim 7$  мкм. Ее химический состав близок к заданному, а распределение катионов в объеме и на поверхности гомогенно.

В **разделе 3.2** приведены результаты исследования влияния химической природы допанта на транспортные свойства керамических материалов  $\text{La}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{ScO}_{3-\delta}$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ).

В ходе исследований методом ТГА установлено, что предел насыщения при гидратации материалов соответствует фактической концентрации допанта в объеме зерна, полученной в элементном анализе шлифов поперечного сечения керамики (рисунок 2(а)). Энтальпия гидратации становится более положительной с увеличением разницы в значениях электроотрицательности

La и атома допанта (рисунок 2 (б)), что свидетельствует о том, что в ряду допантов Ca – Sr – Ba ослабевает связь атомов кислорода с протоном [3], что приводит к увеличению подвижности протонов в указанном ряду.

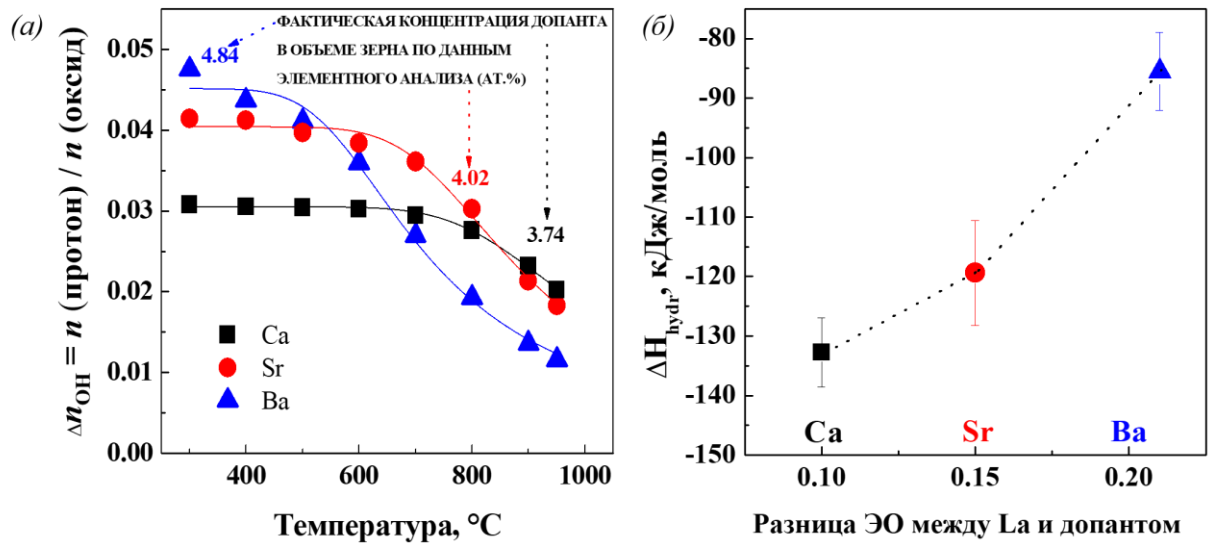


Рисунок 2 – Температурная зависимость концентрации протонов (а) и энтальпия гидратации (б) для LCS5, LSS5 и LBS5

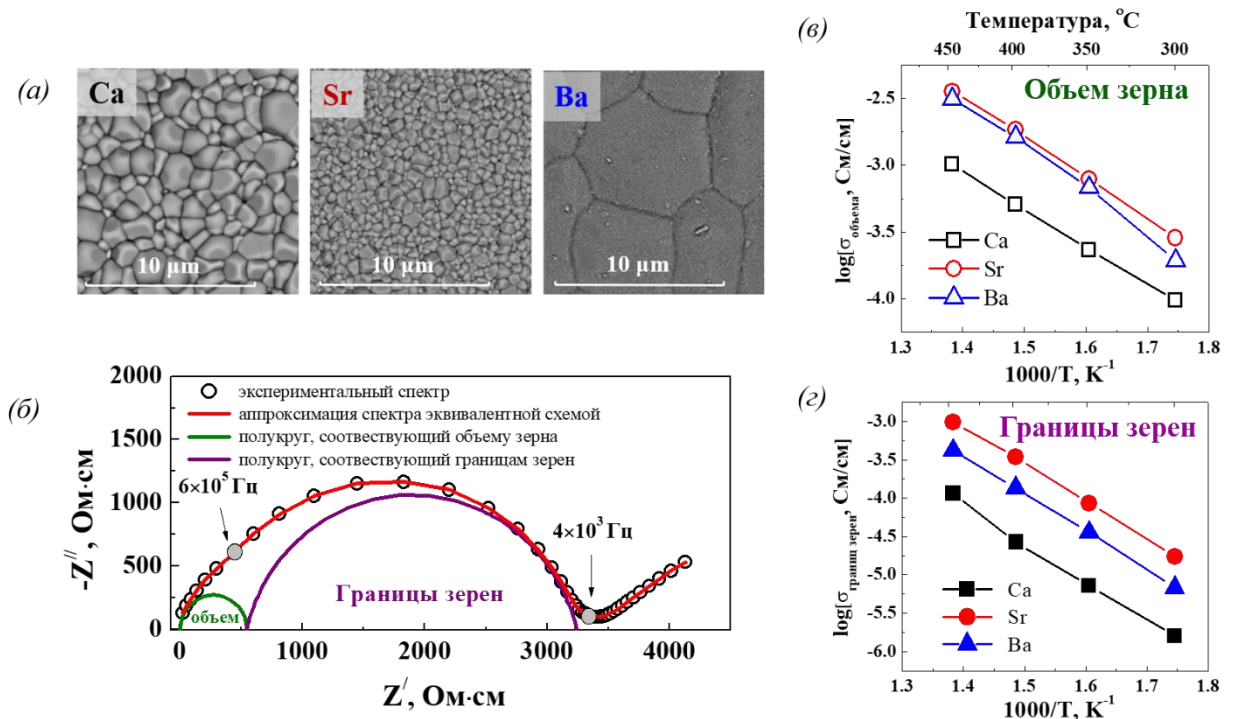


Рисунок 3 – (а) РЭМ-изображения поверхности керамики LCS5, LSS5 и LBS5; (б) Типичный спектр импеданса LSS5 при 400 °С, разложенный на вклады объема и границ зерен с помощью эквивалентной схемы; (в) и (г) Температурные зависимости объема и границ зерен LCS5, LSS5 и LBS5

Согласно данным микроструктурного анализа (рисунок 3 (а)), средний размер зерен керамических материалов  $\text{La}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{ScO}_{3-\delta}$  значительно

отличается. Поэтому, чтобы оценить влияние различной микроструктуры  $\text{La}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{ScO}_{3-\delta}$  образцов на их протонную проводимость, был использован метод электрохимической импедансной спектроскопии, который позволяет разделять вклады сопротивления объема и границ зерен из общей проводимости (рисунок 3(б)).

Среди исследуемых материалов наибольшую объемную и граничнозеренную проводимость демонстрирует LSS5, а наименьшую - LCS5. Такое поведение вкладов объема и границ зерен хорошо объясняется различием концентрации протонных дефектов  $\text{OH}_0^\bullet$  в исследуемом диапазоне температур (рисунок 2 (а)).

Сопоставление общих проводимостей при двух значениях  $p\text{O}_2$  и  $p\text{H}_2\text{O}$  показало, что все составы на воздухе обладают смешанной ионно-дырочной проводимостью, где доля дырочной проводимости уменьшается с понижением температуры, а в восстановительной атмосфере – только ионной, где доля протонной проводимости растет при понижении температуры.

В диапазоне температур 800-600 °С самые низкие значения парциальных дырочной, кислород-ионной и протонной проводимостей демонстрирует

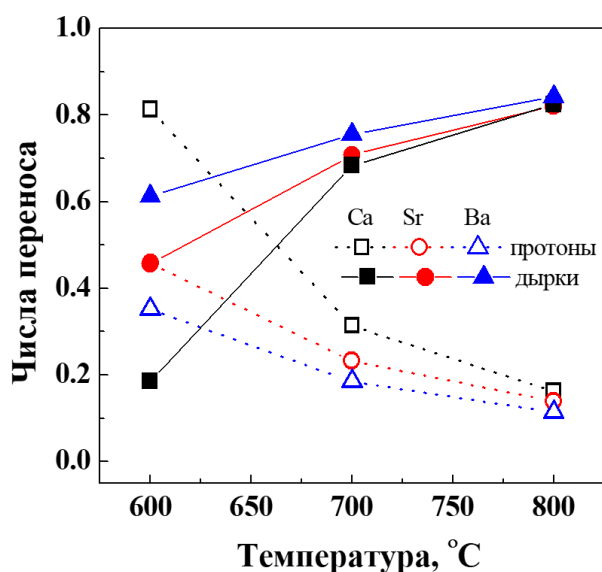


Рисунок 4 – Температурные зависимости чисел переноса протонов и дырочной проводимости для  $\text{La}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{ScO}_{3-\delta}$  (M = Ca, Sr, Ba) материалов во влажном воздухе

LCS5, что обусловлено низкой растворимостью допанта в LCS5, а не его химической природой, поскольку LCS5 имеет самые высокие числа переноса протонов среди исследуемых материалов (рисунок 4). Парциальные дырочные и кислород-ионные проводимости для LSS5 и LBS5 сопоставимы, в то время как наибольшая протонная проводимость получена для LSS5 из-за того, что концентрация протонов в диапазоне температур 800-600 °С для LSS5 выше, по сравнению с LBS5 (рисунок 2(а)).

Таким образом, Sr является оптимальным допантом для материалов на основе  $\text{LaScO}_3$ , поскольку в системе  $\text{LCS}_x$  наблюдается ограниченная растворимость Ca в кристаллической решетке  $\text{LaScO}_3$ , а в системе  $\text{LBS}_x$  – низкая ионная проводимость в диапазоне температур 800-600 °С.

**Раздел 3.3** направлен на исследование влияния концентрации стронция и состава газовой фазы на кристаллическую структуру и транспортные свойства  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$  с целью установления оптимального состава протонпроводящего твердого электролита для ПКТЭ.

Согласно данным ТГА  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$  ( $x = 0.05-0.20$ ) материалов (рисунок 5(а)) поведение изобары гидратации в областях температур 600-300 °С и 900-600 °С отличается. Так, в интервале температур 600-300 °С для всех исследуемых образцов концентрация протонов постоянна и возрастает пропорционально фактической концентрации стронция в объеме зерна, полученной в элементном анализе шлифов поперечного сечения керамики. В диапазоне температур 900-600 °С для LSS15 и LSS20 происходит изменение формы изобары гидратации по сравнению с LSS5 и LSS10 материалами, что отражается на поведении значений энтальпии гидратации  $\Delta H_{hydr}$  (рисунок 5(б)). При  $x = 0.05$  и  $0.1$  значения  $\Delta H_{hydr}$  изменяются в пределах погрешности, а при  $x \geq 0.15$  они уменьшаются, тем больше, чем выше концентрация стронция. Такое поведение энтальпии гидратации для LSS5 и LSS10 схоже с  $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$  [2], а для LSS15 и LSS20 – с  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$  [1]. Снижение энтальпии гидратации LSS15 и LSS20 может быть вызвано структурным переходом по аналогии с  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$  системами, поскольку ранее высокотемпературный структурный переход был показан для LSS35 [4].

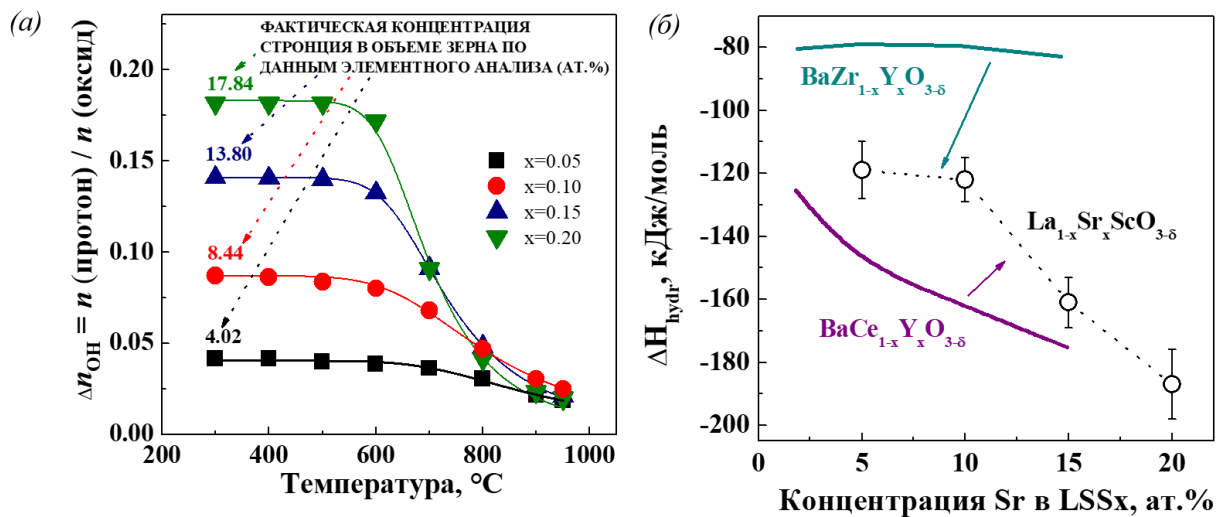


Рисунок 5 – Температурная зависимость концентрации протонов (а) и концентрационная зависимость энтальпии гидратации  $\Delta H_{hydr}$  (б) для LSSx

Результаты дилатометрических исследований  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$  ( $x=0.05-0.20$ ) (рисунок 6) показывают, что во влажном воздухе происходит отклонение линейных размеров образцов от зависимости линейного расширения в сухом воздухе, которое увеличивается с повышением концентрации стронция. Причиной нелинейного поведения дилатометрических кривых во влажном воздухе является химическое расширение кристаллической решетки вследствие заполнения кислородных вакансий протонными дефектами. Так, появление одного протонного дефекта приводит к изменению объема кристаллической решетки LSS5 и LSS10 на  $3.13 \text{ \AA}^3$ , а LSS15 и LSS20 – на  $3.41 \text{ \AA}^3$ . Разница в поведении объемов кристаллической решетки указанных образцов может быть обусловлена различием в их локальной структуре.

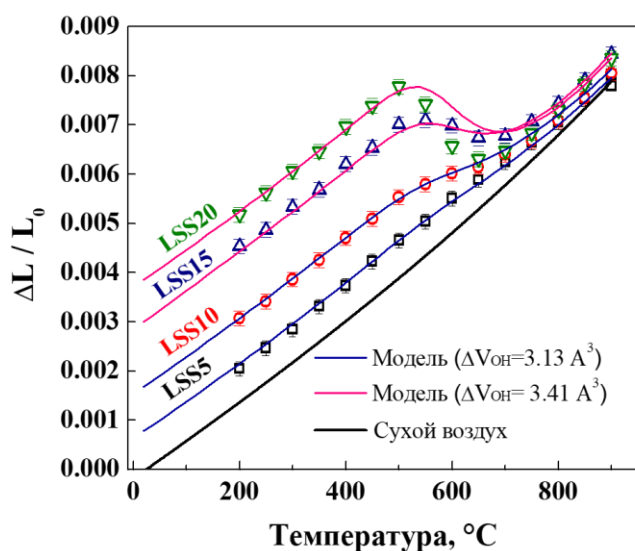


Рисунок 6 – Химическое расширение LSSx материалов во влажном воздухе, описанное через изменение объема при образовании одного протонного (OH<sup>-</sup>) дефекта

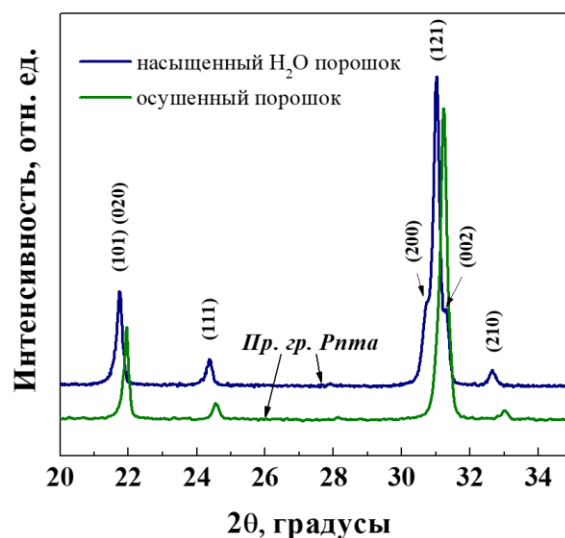


Рисунок 7 – Рентгеновские дифрактограммы осушенного и насыщенного водой порошков LSS15

Изотермические исследования влияния влажности на кристаллическую структуру  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$  ( $x=0.05-0.20$ ) демонстрируют, что образование протонных дефектов в  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$  не вызывает структурных переходов, а сопровождается увеличением наклона кислородных октаэдров  $\text{ScO}_6$  [5], которое на рентгеновских дифрактограммах (рисунок 7) проявляется в виде увеличения расстояния между рефлексами с четной суммой индексов Миллера в мультиплетах, увеличения интенсивности рефлексов с нечетной суммой индексов Миллера, а также смещения всех рефлексов в сторону меньших углов. Последнее приводит к изменению параметров элементарной ячейки (таблица 1), а именно, к увеличению параметра  $a$ .

Таблица 1 – Параметры элементарной ячейки порошков LSS15

	$a, \text{ \AA}$	$b, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$V, \text{ \AA}^3$
Осушенный порошок	$5.7710 \pm 0.0025$	$8.1071 \pm 0.0035$	$5.7030 \pm 0.0037$	266.82
Насыщенный водой порошок	$5.8116 \pm 0.0017$	$8.1144 \pm 0.0054$	$5.7028 \pm 0.0023$	268.93

Анализ рентгенограмм порошков LSS10 и LSS15, зарегистрированных в диапазоне температур 30-900 °C в атмосфере сухого воздуха, свидетельствует, что структура исследуемых образцов в указанном температурном диапазоне описывается ромбической сингонией с пространственной группой *Pnma*, что указывает на отсутствие структурных переходов.

Температурные зависимости общей проводимости  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$  ( $x=0.05-0.20$ ) показаны на рисунке 8. Для LSS5 и LSS10 они имеют практически линейный вид, в то время как для LSS15 и LSS20 они нелинейны с перегибом в области  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . Поведение зависимостей общей проводимости от концентрации стронция выше и ниже  $600\text{ }^\circ\text{C}$  различается.

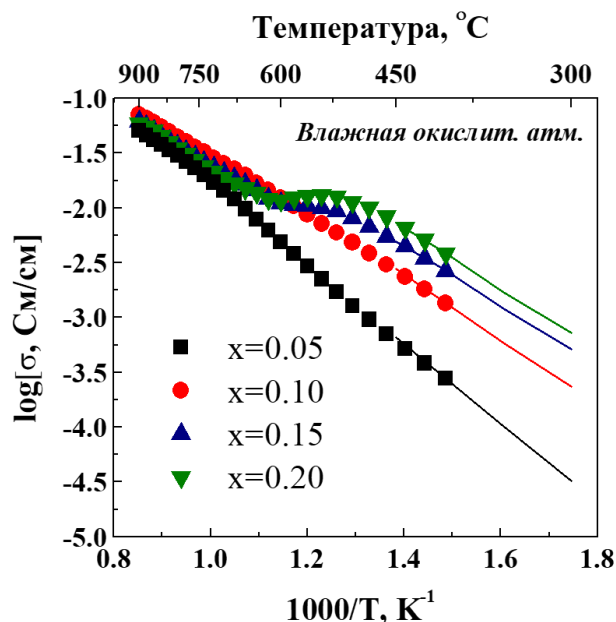


Рисунок 8 – Температурные зависимости общей проводимости LSSx во влажном воздухе, измеренные четырехзондовым методом на постоянном токе (точки) и методом электрохимического импеданса (линии)

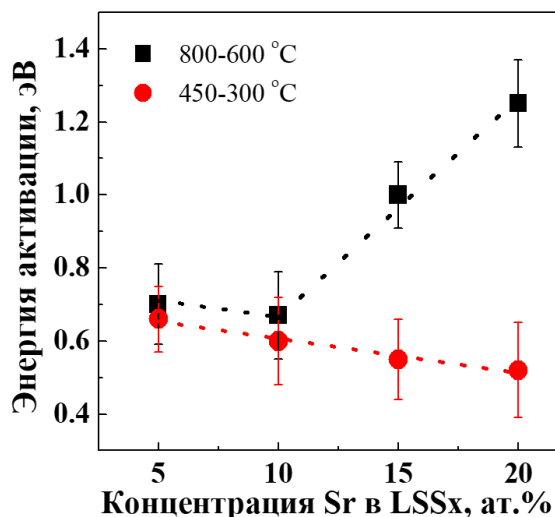


Рисунок 9 – Концентрационные зависимости энергии активации протонного транспорта в LSSx материалах в области низких ( $450-300\text{ }^\circ\text{C}$ ) и высоких ( $800-600\text{ }^\circ\text{C}$ ) температур

Сопоставление значений энергий активации протонного переноса в области низких ( $450-300\text{ }^\circ\text{C}$ ) и высоких ( $800-600\text{ }^\circ\text{C}$ ) температур (рисунок 9) демонстрирует, что для LSS5 и LSS10 они слабо изменяются от температуры, в то время как для LSS15 и LSS20 в области температур  $800-600\text{ }^\circ\text{C}$  энергии активации протонного транспорта значительно увеличиваются. Наблюдаемые закономерности могут быть объяснены повышением стабильности кислородных вакансий в LSS15 и LSS20, вызванной их ассоциацией с атомами допанта, что приводит к снижению подвижности ионов кислорода и протонов, поскольку их перенос взаимосвязан.

Таким образом, в области рабочих температур протонно-керамических электрохимических устройств, с точки зрения стабильности структуры и высокой протонной проводимости, состав  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$  в ряду твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$  ( $x = 0.05-0.20$ ) является оптимальным и может быть рекомендован в качестве материала электролита ПКТЭ.

**Четвертая глава** посвящена изучению влияния природы и концентрации спекающих добавок на процесс спекания, фазовый состав, микроструктуру и ионную проводимость керамических материалов  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta} + z \text{ мас. \% Me}_y\text{O}_z$  ( $z=0 \div 1$ ;  $\text{Me} = \text{Cu, Ni, Co, Fe, Mn}$ ), полученных методом горячего шликерного литья под давлением, а также формированию единичных протонно-керамических топливных ячеек, изготовленных на несущем электролите трубчатой формы, и исследованию их электрохимических характеристик.

В **разделе 4.1** рассмотрено влияние химической природы спекающей добавки на способность к спеканию, фазовый состав, микроструктуру и транспортные свойства керамики  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta} + 1.0 \text{ мас. \% Me}_y\text{O}_z$  ( $\text{Me} = \text{Cu, Ni, Co, Fe, Mn}$ ).

Исследование кинетики спекания «сырых» образцов LSS10 и  $\text{LSS10} + 1.0 \text{ мас. \% Me}_n\text{O}_m$  ( $\text{Me} = \text{Cu, Ni, Co, Fe, Mn}$ ) выполнено методом оптической дилатометрии. Получено, что все добавки оказывают положительное влияние на спекание LSS10, причем с уменьшением ионного радиуса катиона,  $\text{Mn} \rightarrow \text{Fe} \rightarrow \text{Co} \rightarrow \text{Ni} \rightarrow \text{Cu}$ , происходит повышение скорости усадки, максимум которой смещается в область меньших температур (рисунок 10 (а)).

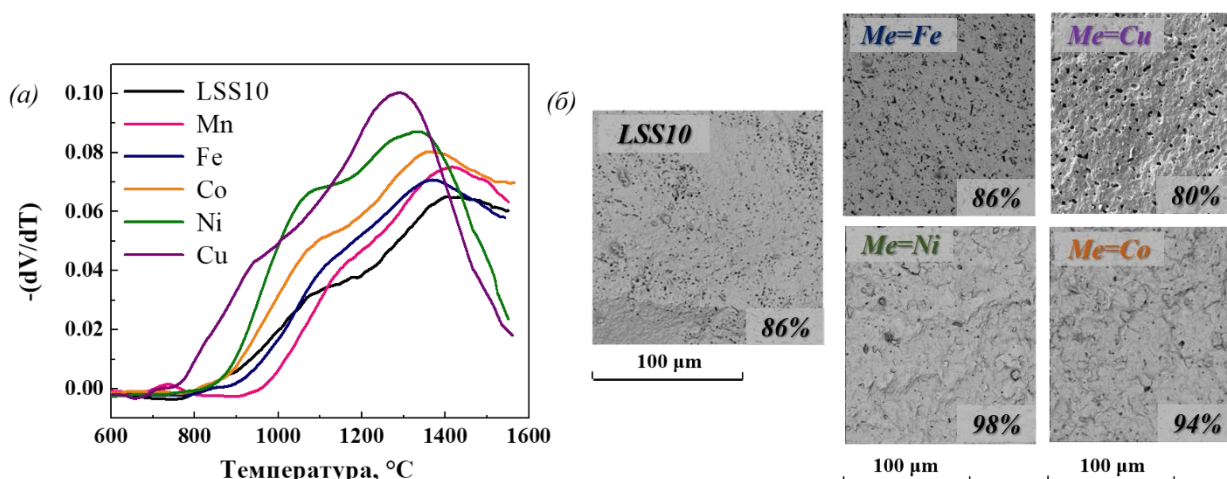


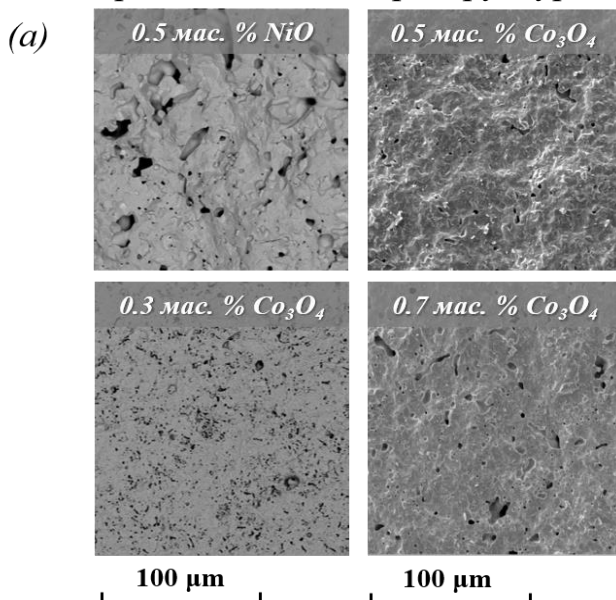
Рисунок 10 – (а) Температурные зависимости скорости усадки LSS10 и  $\text{LSS10} + 1.0 \text{ мас. \% Me}_n\text{O}_m$ , где  $\text{Me} = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu}$ ; (б) РЭМ-изображения сломов керамики LSS10 и  $\text{LSS10} + 1.0 \text{ мас. \% Me}_n\text{O}_m$ , где  $\text{Me} = \text{Fe, Cu, Ni, Co}$

Результаты аттестации сломов керамических материалов LSS10 и  $\text{LSS10} + 1.0 \text{ мас. \% Me}_n\text{O}_m$  (где  $\text{Me} = \text{Fe, Cu, Ni, Co}$ ), изготовленных методом горячего шликерного литья под давлением и спеченных при температуре 1650 °C, представлены на рисунке 10 (б). LSS10 обладает пористой микроструктурой с относительной плотностью  $\sim 86\%$  и однородным распределением пор со средним размером  $\sim 1 \text{ мкм}$ . Химическая природа катионов оксидов  $\text{Me}_n\text{O}_m$  оказывает различное влияние на микроструктуру керамики LSS10. Добавки 1.0 мас. %  $\text{NiO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  способствуют спеканию LSS10 и позволяют получить керамику с очень малым количеством пор и относительной плотностью  $\sim 98$  и



94%, соответственно, в то время как добавка  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  оказывает нейтральное влияние на спекание LSS10, а добавка  $\text{CuO}$ , наоборот, значительно снижает способность к спеканию LSS10 и приводит к понижению относительной плотности до  $\sim 80\%$  и образованию пор со средним размером  $\sim 10$  мкм.

Измерения электропроводности керамических образцов показали, что добавка 1.0 мас.% оксида меди приводит к повышению проводимости LSS10, несмотря на то, что микроструктура керамики пористая, а 1.0 мас.% добавок



$\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{NiO}$  в LSS10, наоборот, немного снижают проводимость LSS10 в области температур 700-500 °С. Следует отметить, что общая проводимость образцов со спекающими добавками ниже проводимости плотной керамики LSS10, синтезированной цитрат-нитратным методом.

С целью снижения негативного воздействия спекающей добавки на проводимость LSS10 на примере  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{NiO}$  рассмотрено влияние их концентрации на микроструктуру (рисунок 11 (а)) и общую проводимость (рисунок 11 (б)). Снижение концентрации с 1.0 мас. % до 0.5 мас. % в случае  $\text{NiO}$  приводит к уменьшению плотности с 98 до 82%, а в случае  $\text{Co}_3\text{O}_4$  – к ее увеличению с 94 до 97%. Дальнейшее снижение концентрации  $\text{Co}_3\text{O}_4$  до 0.3 мас.% позволяет получать керамические образцы с относительной плотностью не выше 93%. Согласно данным на рисунке 11 (б), наибольшую величину проводимости демонстрирует образец с добавкой 0.5 мас. %  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Однако его проводимость при 700 °С также ниже проводимости плотной керамики LSS10, синтезированной цитрат-нитратным методом.

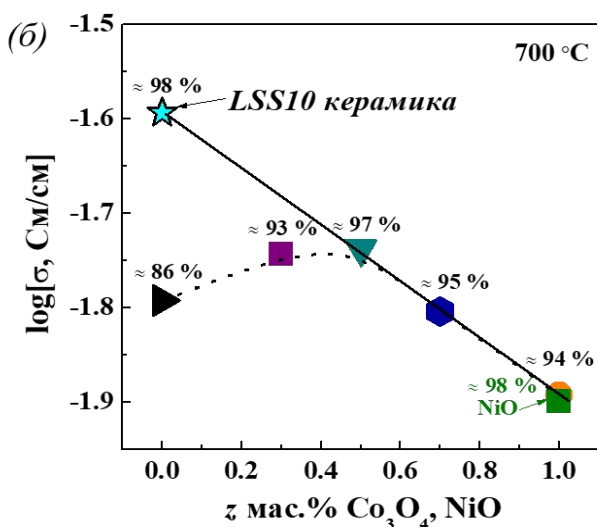


Рисунок 11 – (а) РЭМ-изображения сломов керамики

LSS10 + 0.5 мас.%  $\text{NiO}$  и LSS10 +  $z$  мас.%  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ( $z = 0.3, 0.5$  и  $0.7$ );  
 (б) Концентрационная зависимость проводимости при 700 °С LSS10, LSS10 +  $z$  мас.%  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и LSS10 керамики, синтезированной цитрат-нитратным методом  
 (в % указана плотность образцов)

и химический состав, процесс растворения паров воды и ионную проводимость LSS10 с целью установления возможности дальнейшего использования этих материалов в качестве электролита трубчатого ПКТЭ.

Согласно данным РФА, рентгенограмма LSS10 + 0.5 мас. %  $\text{Co}_3\text{O}_4$  не содержит дополнительных пиков от продуктов химического взаимодействия LSS10 и  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . При этом РЭМ-изображения и элементный анализ шлифов поперечного сечения свидетельствуют, что добавление 0.5 мас. %  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в LSS10 приводит к образованию в объеме образца небольшого количества скандий-обогащенной примесной фазы. В то же время, по данным РФЭС был установлен избыток суммы La и Sr в приповерхностном слое зерен LSS10 + 0.5 мас. %  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , при этом содержание Co является очень низким, что свидетельствует об интенсивной диффузии Co в объём зерна. Справедливо предположить, что атомы кобальта, вытесняя часть атомов Sc, встраиваются в их позиции кристаллической решетки, в результате образуя соединение типа  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Sc}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$  со структурой подобной  $\text{LaScO}_3$ , где Co выступает источником дополнительных электронных дырок ( $h^+$ ).

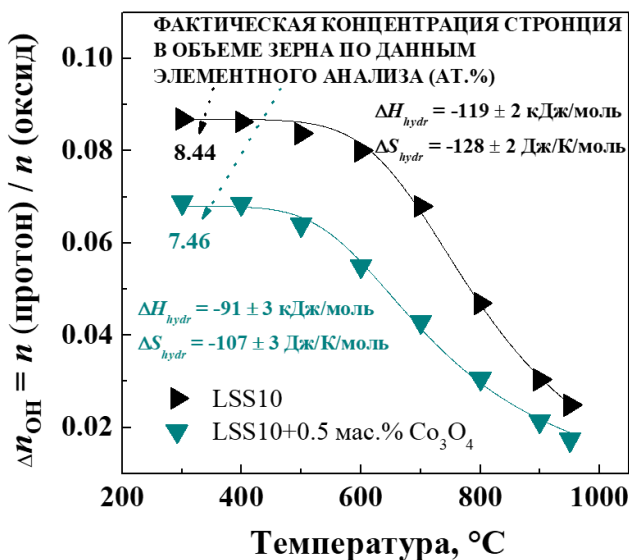


Рисунок 12 – Температурные зависимости концентрации протонов для LSS10 и LSS10 + 0.5 мас. %  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ( $\Delta H_{hydr}$  и  $\Delta S_{hydr}$  - термодинамические параметры гидратации)

ниже, чем в LSS10 (рисунок 12). Эти различия в фактической концентрации допанта в образцах объясняют разницу в их объемной проводимости (рисунок 13), которая при температуре ниже 500 °C является

Указанное предположение подтверждают термодинамические параметры,  $\Delta H_{hydr}$  и  $\Delta S_{hydr}$ , гидратации для LSS10 + 0.5 мас. %  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , которые становятся более положительными по сравнению с LSS10 (рисунок 12), а также повышение граничнозеренной проводимости LSS10 + 0.5 мас. %  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и уменьшение ее энергии активации относительно LSS10 (рисунок 13).

Предельный уровень насыщения при гидратации LSS10+0.5 мас. %  $\text{Co}_3\text{O}_4$  соответствует фактической концентрации допанта в объеме зерна, полученной в элементном анализе шлифов поперечного сечения керамики, и расположен

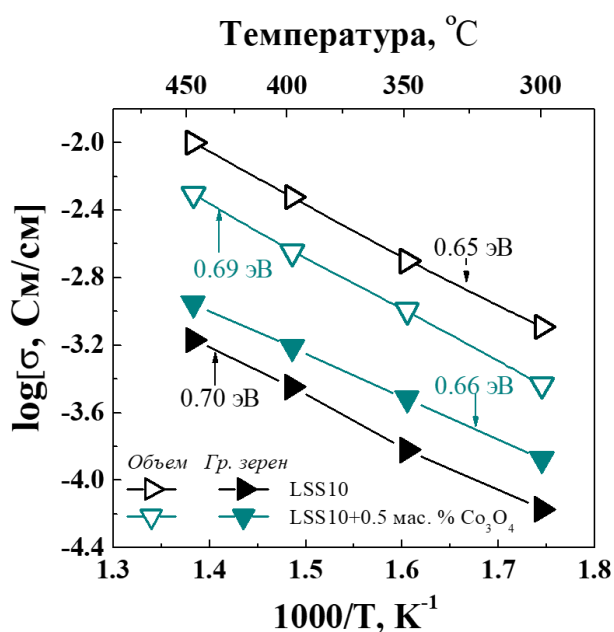


Рисунок 13 – Температурные зависимости объемной и граничнозеренной проводимости LSS10 и LSS10 + 0.5 мас. %  $\text{Co}_3\text{O}_4$  материалов во влажном воздухе

является плотным, а в сечении отсутствуют признаки химического взаимодействия между материалами электролита и электродов.

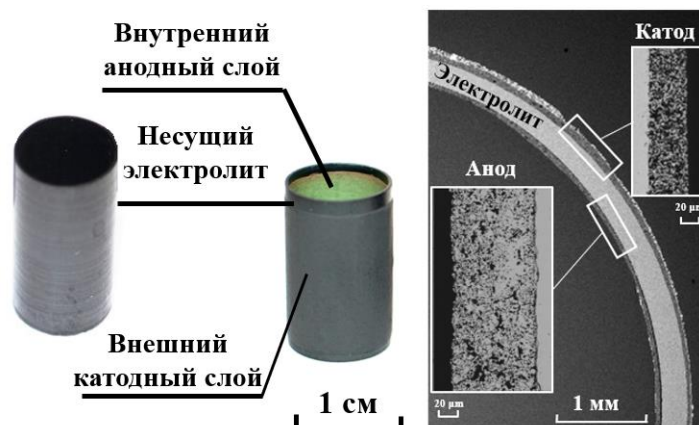


Рисунок 14 – Внешний вид и поперечное сечение единичного трубчатого ПКТЭ, изготовленного на несущем электролите LSS10 + 0.5 мас. %  $\text{Co}_3\text{O}_4$

Удельная плотность мощности единичного трубчатого ПКТЭ с несущим электролитом LSS10 + 0.5 мас. %  $\text{Co}_3\text{O}_4$  составляет около 30 мВт/см<sup>2</sup> при 800°C и около 22 мВт/см<sup>2</sup> при 700°C (рисунок 15 (а)). Низкие мощностные характеристики исследуемого единичного ПКТЭ в большей степени обусловлены высоким омическим сопротивлением электролита из-за его большой толщины ( $\approx 300$  мкм), а не поляризационными потерями на

преимущественно протонной. При температуре 700 °C, которая соответствует рабочей температуре ПКТЭ, значительного снижения чисел переноса ионов для LSS10 + 0.5 мас. %  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (0.30) относительно LSS10 (0.33) не происходит.

В разделе 4.3 представлены результаты исследования электрохимических характеристик единичных протонно-керамических топливных ячеек, изготовленных на несущем трубчатом электролите LSS10 + 0.5 мас. %  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

На рисунке 14 показан внешний вид и поперечное сечение спеченного единичного трубчатого ПКТЭ:  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}\text{-LaFe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$  | LSS10 + 0.5 мас. %  $\text{Co}_3\text{O}_4$  |  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}\text{-Ni}$ . Как можно видеть, единичный трубчатый ПКТЭ имеет геометрически правильную форму, электролитный слой

электродах (рисунок 15 (б)). Следовательно, одним из очевидных способов для улучшения мощностных характеристик ПКТЭ является применение технологий изготовления тонкопленочного электролита на несущем электроде.

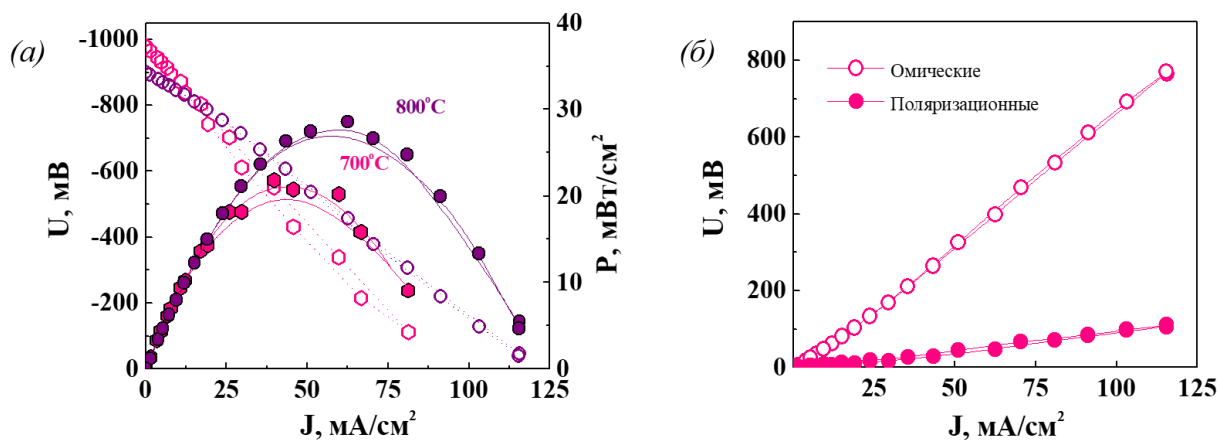


Рисунок 15 – (а) Электрохимические характеристики единичного трубчатого ПКТЭ, изготовленного на несущем электролите LSS10 + 0.5 мас. %  $\text{Co}_3\text{O}_4$  при 800 и  $700^\circ\text{C}$ ; (б) Омические и поляризационные потери на единичной протонно-керамической топливной ячейке при  $700^\circ\text{C}$

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. В ряду твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ScO}_{3-\delta}$  ( $x=0.03-0.10$ ) растворимость кальция ограничивается 4.4 ат. %, а высокая способность к спеканию позволяет получать керамику  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ScO}_{3-\delta}$  с относительной плотностью не менее 95 %. Для системы  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{ScO}_{3-\delta}$  ( $x=0.025-0.10$ ) установлено, что однофазными являются твердые растворы во всем исследуемом диапазоне концентрации бария, однако процесс спекания керамики протекает менее интенсивно (относительная плотность керамики для состава  $x = 0.10$  составляет  $\sim 76\%$ ). Для материалов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$  ( $x=0.05-0.35$ ) граница области существования однофазных твердых растворов замещения находится в диапазоне  $x = 0.25 \div 0.30$ , а относительная плотность керамики превышает 90%, когда  $x \leq 0.20$ .

2. Для оксидных материалов  $\text{La}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{ScO}_{3-\delta}$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) в ряду допантов  $\text{Ca} \rightarrow \text{Sr} \rightarrow \text{Ba}$  происходит увеличение подвижности протонов и уменьшение их концентрации. Подобное поведение обосновано разницей в значениях электроотрицательности La и атома допанта, что определяет сродство атомов кислорода к протону. Максимальные числа переноса протонов получены для  $\text{La}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{ScO}_{3-\delta}$ , а низкие значения его протонной проводимости обусловлены ограниченной растворимостью кальция в решетке скандата лантана. В области рабочих температур протонно-керамических электрохимических устройств состав  $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{ScO}_{3-\delta}$  демонстрирует наибольшую протонную проводимость.

3. В ряду твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$  ( $x=0.05-0.20$ ) установлено, что повышение влажности и температуры приводит к изменению кристаллической структуры оксидов на локальном уровне в виде увеличения степени наклона кислородных октаэдров  $\text{ScO}_6$ , тогда как смены пространственной группы не происходит. Во влажной атмосфере в области температур до  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , протонная проводимость возрастает пропорционально концентрации стронция в  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ , а эффективная энергия активации протонной проводимости уменьшается с увеличением концентрации стронция. В области температур  $800-600\text{ }^\circ\text{C}$ , поведение проводимости в зависимости от концентрации стронция нелинейно с максимумом при  $x=0.10$ . Такое поведение протонной проводимости обусловлено значительным увеличением энергии активации протонного переноса в  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$  ( $x = 0.15; 0.20$ ) из-за ассоциации кислородных вакансий с атомами стронция.

4. В ряду составов  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta} + \text{Me}_y\text{O}_z$  ( $\text{Me} = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$ ) показано, что спекающие добавки оксидов никеля и кобальта способствуют воспроизводимому получению газоплотных керамических изделий трубчатой формы промышленным методом горячего шликерного литья под давлением. Исследование влияния химической природы и концентрации спекающих добавок показало, что добавка  $0.5\text{ мас.}\%$  оксида кобальта позволяет получать газоплотную керамику с максимальной электропроводностью. Обнаружено частичное растворение кобальта в подрешетке скандия, которое приводит к снижению концентрации протонов и протонной проводимости керамических образцов  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta} + 0.5\text{ мас.}\% \text{Co}_3\text{O}_4$  по сравнению с керамикой без спекающих добавок.

5. Установлено, что плотность мощности единичного трубчатого топливного элемента с несущим электролитом  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta} + 0.5\text{ мас.}\% \text{Co}_3\text{O}_4$  не превышает  $30\text{ мВт/см}^2$  при  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . Основные потери мощности обусловлены высоким сопротивлением электролита из-за его толщины ( $\sim 300\text{ мкм}$ ). Для повышения удельной мощности протонно-керамического топливного элемента требуется существенное уменьшение толщины электролита.

#### **Цитируемая литература:**

1. Kreuer, K. D. Aspects of the formation and mobility of protonic charge carriers and the stability of perovskite-type oxides / K. D. Kreuer // Solid State Ionics. – 1999. – V. 125. – P. 285-302.
2. Kreuer, K.D. Proton conducting alkaline earth zirconates and titanates for high drain electrochemical applications / K.D. Kreuer, St. Adams, W.W. Munch, A. Fuchs, U. Klock, J. Maier // Solid State Ionics. – 2001. – V. 145, Is. 1. – P. 295-306.
3. Kreuer, K. D. Proton-conducting oxides / K. D. Kreuer // Annual Review of Materials Research – 2003. – V. 33. – P. 333–359.

4. Kato, H. Electrical conductivity of Al-doped  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_3$  perovskite-type oxides as electrolyte materials for low-temperature SOFC / H. Kato, T. Kudo, H. Naito, H. Yugami // *Solid State Ionics*. – 2003. – V.159. – P. 217-222.
5. Kendrick, E. Structural studies of the proton conducting perovskite ' $\text{La}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{ScO}_{2.8}$ ' / E. Kendrick, K.S. Knight, M.S. Islam, P.R. Slater // *Solid State Ionics*. – 2007. – V. 178, Is. 13-14. – P. 943-949.

**Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:**

**Статьи:**

1. Kuzmin, A.V. Synthesis and characterization of dense proton-conducting  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\alpha}$  ceramics / A.V. Kuzmin, A.Y. Stroeve, V.P. Gorelov, Y.V. Novikova, **A.S. Lesnichyova**, A.S. Farlenkov, A.V. Khodimchuk // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2019. – V. 44, Is. 2. – P. 1130-1138. (Кузьмин, А.В. Особенности синтеза и электропроводность плотной керамики протонпроводящих оксидов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$  / А.В. Кузьмин, А.Ю. Строева, В.П. Горелов, Ю.В. Новикова, А.С. Лесничёва, А.С. Фарленков, А.В. Ходимчук // *Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология»*. – 2017. – № 28-30. – С. 54-68.
2. Lesnichyova, A. Water uptake and transport properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ScO}_{3-\alpha}$  proton-conducting oxides / **A. Lesnichyova**, A. Stroeve, S. Belyakov, A. Farlenkov, N. Shevyrev, M. Plekhanov, I. Khromushin, T. Aksenova, M. Ananyev, A. Kuzmin // *Materials*. – 2019. – V. 12, Is. 14. – Article number: 2219.
3. Kuzmin, A.V.  $\text{LaScO}_3$ -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. Stroeve, 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. – V. 466. – Article number: 228255.
4. Lesnichyova, A.S. Proton conductivity and mobility in Sr-doped  $\text{LaScO}_3$  perovskites / **A.S. Lesnichyova**, S.A. Belyakov, A.Y. Stroeve, A.V. Kuzmin // *Ceramics International*. – 2021. – V. 47, Is. 5. – P. 6105-6113.
5. Lesnichyova, A. Densification and proton conductivity of  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{ScO}_{3-\delta}$  electrolyte membranes / **A. Lesnichyova**, S. Belyakov, A. Stroeve, S. Petrova, V. Kaichev, A. Kuzmin // *Membranes*. – 2022. – V. 12. – Article number: 1084.

**Патенты:**

1. Патент РФ на изобретение № 2651009 «Способ синтеза наноразмерного порошкообразного материала на основе скандата лантана». Авторы: Строева А.Ю., Горелов В.П., Кузьмин А.В., Новикова Ю.В., **Косых (Лесничёва) А.С.**
2. Патент РФ на изобретение № 2742140 «Единая трубчатая ячейка с несущим протонным электролитом для прямого преобразования углеводородного топлива». Авторы: Ананьев М.В., Кузьмин А.В., Осинкин

Д.А., Тропин Е.С., Строева А.Ю., Фарленков А.С., **Лесничёва А.С.**, Плеханов М.С., Беляков С.А., Солодянкина Д.М., Власов М.И.

**Тезисы докладов:**

1. **Косых А.С.**, Строева А.Ю., Горелов В.П., Новикова Ю.В., Фарленков А.С., Ходимчук А.В., Кузьмин А.В. Сравнение транспортных свойств высокоплотной керамики  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_{3-\delta}$  ( $M = \text{Sc}, \text{Y}$ ) с протонной проводимостью // Четвертая Всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе». Сборник тезисов. – г. Суздаль, 2017. – С. 114-115.
2. **Лесничёва А.С.**, Строева А.Ю., Горелов В.П., Беляков С.А., Воротников В.А., Иванов А.В., Ходимчук А.В., Кузьмин А.В. Транспортные свойства плотной керамики протонпроводящих оксидов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\alpha}$  // Всероссийская конференция с международным участием и 12-ый Всероссийский симпозиум с международным участием «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2018. Термодинамика и материаловедение». Тезисы докладов. – г. Санкт-Петербург, 2018. – С. 256.
3. **Лесничёва А.С.**, Строева А.Ю., Кузьмин А.В., Воротников В.А., Иванов А.В. Особенности ионного переноса в протонпроводящих оксидах  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\alpha}$  // 14-ое Международное Совецание «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела». Труды. – г. Черногоровка, 2018. – С. 50.
4. **Лесничёва А.С.**, Строева А.Ю., Фарленков А.С., Плеханов М.С., Беляков С.А., Кузьмин А.В. Транспортные свойства и особенности взаимодействия с газовой фазой протон-проводящих оксидов  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ScO}_{3-\alpha}$  // XXIX Российская молодежная научная конференция с международным участием «Проблемы теоретической и фундаментальной химии». Тезисы докладов. – г. Екатеринбург, 2019. – С. 280.
5. **Lesnichyova A.**, Vorotnikov V., Stroeve A., Belyakov S., Plekhanov M., Kuzmin A. Defect structure and transport properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\alpha}$  proton-conducting ceramics // 22<sup>nd</sup> International conference on Solid State Ionics. Abstracts. – Pyeong Chang, Korea, 2019. – P-TUE-251.
6. Stroeve A., **Lesnichyova A.**, Farlenkov A., Plekhanov M., Kuzmin A. Water uptake and transport properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ScO}_{3-\alpha}$  proton-conducting oxides // 22<sup>nd</sup> International conference on Solid State Ionics. Abstracts. – Pyeong Chang, Korea, 2019. – P-TUE-252.
7. **Лесничёва А.С.**, Тропин Е.С., Строева А.Ю., Воротников В.А., Макарова Д.М., Беляков С.А., Плеханов М.С., Фарленков А.С., Кузьмин А.В., Ананьев М.В. Формирование и свойства несущих твердых электролитов на основе  $\text{LaScO}_3$  для трубчатых протонно-керамических топливных элементов // Шестая Всероссийская конференция «Топливные элементы и энергоустановки на их основе». Сборник тезисов докладов. – г. Черногоровка, 2019. – С. 226-228.

8. **Лесничёва А.С.**, Беляков С.А., Строева А.Ю., Воротников В.А., Фарленков А.С., Ананьев М.В., Кузьмин А.В. Транспортные свойства Sr- и Ca-допированного  $\text{LaScO}_3$  // III Всероссийская конференция «Горячие точки химии твердого тела: от новых идей к новым материалам». Сборник тезисов докладов. – г. Новосибирск, 2019. – С.71.
9. **Лесничёва А.С.**, Тропин Е.С., Строева А.Ю., Воротников В.А., Беляков С.А., Плеханов М.С., Фарленков А.С., Кузьмин А.В., Ананьев М.В. Влияние спекающих добавок на функциональные свойства несущих электролитов на основе  $\text{LaScO}_3$  для протонно-керамических топливных элементов // XXX Российская молодежная научная конференция с международным участием «Проблемы теоретической и фундаментальной химии». Тезисы докладов. – г. Екатеринбург, 2020. – С. 293.
10. **Лесничёва А.С.**, Строева А.Ю., Беляков С.А., Кузьмин А.В. Парциальные проводимости и подвижность протонов в оксидных материалах  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$  // 15-ое Международное Совещание “Фундаментальные проблемы ионики твердого тела”. Труды. – г. Черноголовка, 2020. – С. 269.
11. **Лесничёва А.С.**, Беляков С.А., Строева А.Ю., Каичев В.В., Кузьмин А.В. Получение и свойства твердых электролитов на основе  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{ScO}_3$  для протонно-керамических топливных элементов // Восьмая Всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе». Сборник трудов. – г. Черноголовка, 2021. – С.187-189.
12. **Лесничёва А.С.**, Беляков С.А., Строева А.Ю., Кузьмин А.В. Фазовые равновесия и протонная проводимость в материалах на основе  $\text{LaScO}_3$  // Первая школа молодых ученых «Электрохимические устройства: процессы, материалы, технологии». Сборник тезисов докладов. – г. Новосибирск, 2021. – С.63.
13. **Лесничёва А.С.**, Беляков С.А., Строева А.Ю., Кузьмин А.В. Влияние концентрации стронция на фазовые равновесия и протонную проводимость оксидов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$  // Вторая школа молодых ученых «Электрохимические устройства: процессы, материалы, технологии». Сборник тезисов докладов. – г. Новосибирск, 2022. – С.62.

### **Благодарности**

Автор диссертации выражает признательность научному руководителю к.х.н. Кузьмину А.В. за постановку задач, помощь в обсуждении результатов и всестороннюю поддержку. За помощь в проведении отдельных экспериментов и обсуждении результатов автор благодарит: Белякова С.А., Строеву А.Ю., Новикову Ю.В., Воротникова В.А., Плеханова М.С., Тропина Е.С., Ходимчук А.В., Фарленкова А.С., Осинкина Д.А., Попову С.А., Гребенева В.В.