

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт химии твердого тела и механохимии

Сибирского отделения Российской академии наук

На правах рукописи



Лесничёва Алёна Сергеевна

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

1.4.15. Химия твердого тела

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук
Кузьмин Антон Валериевич

Новосибирск – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	14
1.1 Классификация протонпроводящих оксидов.....	14
1.2 Протонные дефекты и механизм протонной проводимости в протонпроводящих оксидах со структурой перовскита	15
1.2.1 Дефектообразование и концентрация дефектов	15
1.2.2 Механизм протонной проводимости	17
1.3 Протонпроводящие оксиды со структурой перовскита.....	18
1.3.1 Материалы со структурой перовскита типа $A^{+2}B^{+4}O_3$	18
1.3.2 Материалы со структурой перовскита типа $A^{+3}B^{+3}O_3$	21
1.4 Протонпроводящие оксиды на основе $LaScO_3$	23
1.4.1 Фазовые равновесия и кристаллическая структура в оксидных системах на основе $LaScO_3$	23
1.4.2 Влияние природы и концентрации допанта на транспортные свойства материалов на основе $LaScO_3$	29
1.4.3. Электрохимические устройства на основе $LaScO_3$	32
1.5 Подходы к формированию электролитических мембран на основе $LaScO_3$	34
1.6 Постановка цели и задач исследования.....	35
ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ ...	38
2.1 Методика синтеза соединений и изготовления лабораторных керамических образцов	38
2.2 Методы рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа	39
2.3 Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.....	40
2.4 Метод растровой электронной микроскопии с рентгеновским энергодисперсионным микроанализом	40

2.5	Метод определения плотности керамических образцов.....	41
2.6	Метод Брунауэра-Эммета-Теллера	42
2.7	Метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.....	42
2.8	Метод термогравиметрического анализа	43
2.9	Метод контактной дилатометрии.....	44
2.10	Метод высокотемпературной оптической микроскопии.....	46
2.11	Четырехзондовый метод измерения электропроводности на постоянном токе	47
2.12	Метод импедансной спектроскопии	48
2.13	Метод определения чисел переноса и расчета парциальных проводимостей	50
2.13.1	Метод ЭДС.....	50
2.13.2	Метод Фраде и Баека	52
2.13.3	Сопоставление парциальных проводимостей, рассчитанных с использованием двух независимых методов.....	54
2.14	Метод расчета подвижности носителей заряда	56
2.15	Изготовление несущих электролитов трубчатой геометрии.....	56
2.16	Изготовление единичного протонно-керамического топливного элемента	57
2.17	Измерение электрохимических характеристик единичного протонно-керамического топливного элемента	58
ГЛАВА 3. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ПРОТОННЫЙ ТРАНСПОРТ В ДОПИРОВАННЫХ $La_{1-x}M_xScO_{3-\delta}$ (M = Ca, Sr, Ba) МАТЕРИАЛАХ.....		
3.1	Фазовые равновесия в твердых растворах $La_{1-x}M_xScO_{3-\delta}$ (M = Ca, Sr, Ba) .	59
3.1.1	Твердые растворы $La_{1-x}Ca_xScO_{3-\delta}$ (x=0.03 - 0.1)	59
3.1.2	Твердые растворы $La_{1-x}Sr_xScO_{3-\delta}$ (x=0.05 - 0.35)	65

3.1.3 Твердые растворы $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x=0.025 - 0.1$)	72
3.1.4 Краткое заключение.....	77
3.2 Влияние природы допанта на физико-химические и транспортные свойства керамических материалов $\text{La}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{ScO}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$).....	77
3.2.1 Термогравиметрический анализ процесса гидратации $\text{La}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{ScO}_{3-\delta}$	77
3.2.2 Транспортные свойства $\text{La}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{ScO}_{3-\delta}$	80
3.2.2.1. Проводимость объема и границ зерен	80
3.2.2.2 Общая и парциальные проводимости	81
3.2.3 Краткое заключение.....	89
3.3 Влияние концентрации стронция на физико-химические и транспортные свойства керамических материалов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$	90
3.3.1 Термогравиметрический анализ процесса гидратации $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$	90
3.3.2 Химическое расширение $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$	93
3.3.3 Высокотемпературный анализ структуры $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ в атмосфере сухого воздуха	98
3.3.4 Транспортные свойства $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$	100
3.3.5 Краткое заключение.....	109
ГЛАВА 4. ОПТИМИЗАЦИЯ ХАРАКТЕРИСТИК КЕРАМИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ СКАНДАТА ЛАНТАНА ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ.....	111
4.1. Влияние химической природы спекающей добавки на кинетику спекания, фазовый состав, микроструктуру и транспортные свойства керамики $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta} + 1.0$ мас. % Me_yO_z ($\text{Me} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$)	112
4.1.1 Кинетика спекания $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta} + 1.0$ мас. % Me_yO_z ($\text{Me} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$).....	112

4.1.2 Фазовый состав, микроструктура и электропроводность керамических образцов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta} + 1.0$ мас. % Me_yO_z ($\text{Me} = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$).....	114
4.2 Влияние добавки 0.5 мас. % Co_3O_4 на фазовый состав, термодинамику гидратации и ионную проводимость керамики $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$	121
4.2.1 Фазовый и химический состав керамических образцов	121
4.2.2 Термодинамика процесса гидратации, ионная проводимость	124
4.3. Электрохимические характеристики единичного протонно-керамического топливного элемента с несущим электролитом на основе $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta} + 0.5$ мас. % Co_3O_4	127
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	130
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ	133
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	134

ВВЕДЕНИЕ

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 [1-7].

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 [5-8]. Кроме того, протонно-керамические топливные элементы 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 [5,6,9], среди которых наиболее исследованы оксиды типа $A^{2+}B^{4+}O_3$ (где $A = Ba, Sr$; и $B = Ce, Zr$) [2-5, 10-18]. Однако данным материалам свойственна нестабильность во влажных и углерод-содержащих атмосферах из-за высокого содержания в их составе щелочноземельных металлов [5,11-18].

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 [5, 20-33]. 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 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 $0.5 \text{ мас.}\% \text{ Co}_3\text{O}_4$ 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 ($0.5 \text{ мас.}\% \text{ Co}_3\text{O}_4$), 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 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta} + 0.5 \text{ мас.}\% \text{ Co}_3\text{O}_4$ и исследованы его электрохимические характеристики в условиях работы топливного элемента.

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 и рентгеноструктурного анализа были использованы для аттестации фазового состава полученных материалов и уточнения параметров кристаллической структуры; метод растровой электронной микроскопии – для исследования микроструктуры поверхности и шлифов поперечного сечения керамических образцов; метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии – для изучения элементного анализа керамических образцов; метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии – 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 – 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 мощностных 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 неоднозначное влияние на процесс спекания и фазовый состав керамических материалов на основе LaScO_3 . Среди исследуемых допантов, стронций является оптимальным, поскольку его растворение в кристаллической решетке 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 определяются разницей электроотрицательностей между La и допантом, которая определяет сродство атомов кислорода к протону. В области рабочих температур электрохимических устройств (600-800 °C) 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 °C 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.% Co_3O_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 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.

Ряд работ выполнен совместно с сотрудниками различных российских организаций: синтез образцов – к.х.н., ст.н.с. Строевой А.Ю. (ВятГУ) и к.х.н., н.с. Новиковой Ю.В. (ИВТЭ УрО РАН); атомно-эмиссионная спектроскопия – к.х.н., ст.н.с. Москаленко Н.И. (ИВТЭ УрО РАН); рентгенофазовый и

рентгеноструктурный анализ – мл.н.с. Ходимчук А.В. (ИВТЭ УрО РАН) и к.х.н., ст.н.с. Петровой С.А. (ИМЕТ УрО РАН); микроструктурный и термогравиметрический анализ – к.х.н., мл.н.с. Фарленковым А.С. (УрФУ); дилатометрия и импедансная спектроскопия – мл.н.с. Беляковым С.А. (ИВТЭ УрО РАН); рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия – к.ф.-м.н., н.с. Сараевым А.А. (ИК СО РАН), электрохимические характеристики топливных элементов – д.х.н., ст.н.с. Осинкиным Д.А. (ИВТЭ УрО РАН). Исследования проводились с использованием оборудования центров коллективного пользования «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН, «Урал-М» ИМЕТ УрО РАН и «НЦИК» ИК СО РАН.

Структура и объем работы

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

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Классификация протонпроводящих оксидов

Твердооксидные материалы с протонной проводимостью привлекают внимание многих исследователей и все чаще используются для создания электрохимических устройств. Это связано с тем, что протонпроводящие оксиды по сравнению с традиционными кислород-ионными проводниками имеют более высокую ионную проводимость в среднетемпературном диапазоне из-за низкой энергии активации протонного переноса, что позволяет снижать рабочую температуру устройства без существенного уменьшения его производительности, увеличивая тем самым его срок службы и коммерческую привлекательность [5-8].

Существует множество классификаций протонпроводящих материалов, среди которых наиболее общей является условное разделение на низко- и высокотемпературные протонные проводники.

К первой группе принадлежат материалы, в которых протонная проводимость обусловлена наличием структурного водорода в составе соединения. Примерами таких соединений являются кислые соли [34,35], аммониевые соединения [36], полимерные материалы [37] и другие. Однако указанные водородсодержащие материалы подвержены разложению при температурах выше 200 °С.

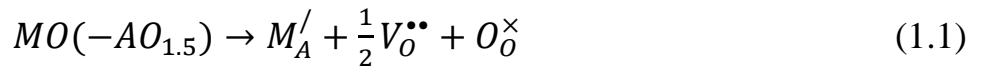
Вторая группа материалов имеет принципиальные отличия от первой, а именно, водород изначально не является структурной единицей соединений. Протонная проводимость в таких материалах реализуется в результате взаимодействия кислородных вакансий с газовой атмосферой, содержащей пары воды [1-7]. Кислородные вакансии в таких материалах могут быть созданы путём акцепторного допирования основных катионов элементами меньшей валентности (примесные дефекты) [2-7] или путем собственного структурного разупорядочения кислородной подрешетки (структурные дефекты) [38-45]. Примерами высокотемпературных протонпроводящих материалов являются простые и сложные оксиды со структурой перовскита [5,6,9], браунмиллерита [38-40],

пирохлора [41-43] и шеелита [44,45] др. Среди указанных материалов наибольшая протонная проводимость реализуется в оксидах со структурой перовскита.

1.2 Протонные дефекты и механизм протонной проводимости в протонпроводящих оксидах со структурой перовскита

1.2.1 Дефектообразование и концентрация дефектов

В оксидных материалах ABO_3 со структурой перовскита при гетеровалентном допировании оксидами MO происходит формирование дефектов замещения M'_A и кислородных вакансий $V_O^{\bullet\bullet}$. В символике Крёгера-Винка этот процесс описывается квазихимическим уравнением (1.1):



где O_O^\times - кислород в узле кристаллической решетки ABO_3 .

Во влажной атмосфере при повышенных температурах наличие кислородных вакансий приводит к встраиванию в них молекул воды H_2O с образованием протонных дефектов OH_O^\bullet (1.2):



В этом случае концентрация протонных дефектов имеет вид:

$$[OH_O^\bullet] = (K_H \cdot [V_O^{\bullet\bullet}] \cdot [O_O^\times] \cdot p_{H_2O})^{1/2} \quad (1.3)$$

где K_H – константа равновесия (гидратации) уравнения (1.3), p_{H_2O} – парциальное давление паров воды в газовой фазе, выраженное в атм.

В окислительной атмосфере в области повышенных температур вакансии кислорода помимо взаимодействия с парами воды могут вступать в реакцию с кислородом газовой фазы, образуя электронные дефекты p-типа (электронные дырки, h^\bullet) (1.4):



В этом случае концентрация электронных дырок, равна (1.5):

$$[h^\bullet] = (K_p \cdot [O_O^\times]^{-1} \cdot [V_O^{\bullet\bullet}] \cdot p_{O_2}^{1/2})^{1/2} \quad (1.5)$$

где K_p – константа равновесия (окисления) уравнения (1.5), p_{O_2} – парциальное давление кислорода в газовой фазе, выраженное в атм.

В атмосферах, обеднённых кислородом (восстановительные условия), при потере кислорода оксидом могут возникать электронные дефекты n-типа (электроны, e') (1.6):



В этом случае концентрация электронов соответствует уравнению (1.7):

$$[e'] = (K_c \cdot [O_O^\times] \cdot [V_O^{\bullet\bullet}]^{-1} \cdot pO_2^{-1/2})^{1/2} \quad (1.7)$$

где K_c – константа равновесия (восстановления) уравнения (1.7).

Учитывая все возможные концентрации дефектов для акцепторно-допированных материалов ABO_3 (уравнения 1.1, 1.3, 1.5, 1.7), общее уравнение электронейтральности выглядит следующим образом (1.8):

$$[M'_A] + [e'] = [h^\bullet] + 2 \cdot [V_O^{\bullet\bullet}] + [OH_O^\bullet] \quad (1.8)$$

где $[M'_A]$ – концентрация акцепторного допанта.

Принимая во внимание, что концентрации электронных дефектов p-типа $[h^\bullet]$ и n-типа $[e']$ намного меньше концентраций кислородных вакансий $[V_O^{\bullet\bullet}]$ и протонных дефектов $[OH_O^\bullet]$, общее уравнение электронейтральности (1.8) может быть переписано в виде (1.9):

$$[M'_A] = 2 \cdot [V_O^{\bullet\bullet}] + [OH_O^\bullet] \quad (1.9)$$

Следует отметить, что в условиях высокой влажности, низких pO_2 и температур кислородные вакансии полностью заполнены протонными дефектами ($[V_O^{\bullet\bullet}] \approx 0$), поэтому уравнение (1.9) упростится до (1.10):

$$[M'_A] \approx [OH_O^\bullet], \quad (1.10)$$

т.е. в условиях полной гидратации максимальная концентрация определяется концентрацией акцепторной примеси.

Принимая во внимание уравнение (1.9) и баланс кислородных позиций (1.11):

$$[V_O^{\bullet\bullet}] + [OH_O^\bullet] + [O_O^\times] = 3, \quad (1.11)$$

уравнение для концентрации протонных дефектов $[OH_O^\bullet]$ может быть записано следующим образом (1.12):

$$[OH] = \frac{3 \cdot K_H \cdot p_{H_2O}}{4} \cdot \left[-1 + \left(1 + \frac{8 \cdot [M'_R]}{3 \cdot K_H \cdot p_{H_2O}} \right)^{1/2} \right] \quad (1.12)$$

В [25] рассматривают и другое приближение, когда концентрация кислорода в узле кристаллической решетки в уравнении (1.3) равна единице ($[O_O^\times] = 1$). В этом случае концентрация протонных дефектов рассчитывается по уравнению (1.13):

$$[OH] = \frac{K_H \cdot p_{H_2O}}{4} \cdot \left[-1 + \left(1 + \frac{8 \cdot [M_{R'}]}{K_H \cdot p_{H_2O}} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (1.13)$$

Константа гидратации K_H в уравнениях (1.12) и (1.13) может быть найдена через термодинамические параметры (1.14):

$$K_H = \exp\left(\frac{\Delta S_{hydr}}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{hydr}}{R \cdot T}\right) \quad (1.14)$$

где ΔS_{hydr} – энтропия гидратации, ΔH_{hydr} – энтальпия гидратации, R – универсальная газовая постоянная, T – температура. Параметры ΔS_{hydr} и ΔH_{hydr} обычно определяют из экспериментальной температурной зависимости концентрации протонов, полученной методом высокотемпературной термогравиметрии [5].

1.2.2 Механизм протонной проводимости

Протонная проводимость в высокотемпературных протонных проводниках является примесной, поэтому появление протонов в оксиде приводит к неизбежному изменению его кристаллической решетки. Согласно литературным данным [5,46-48], механизм переноса протона в таких оксидных материалах, в общих чертах, соответствует механизму Гротгуса.

В связи с тем, что размер и масса протона по сравнению с другими ионами кристаллической решетки пренебрежимо малы, протон как самостоятельная частица существовать не может и преимущественно локализуется вблизи иона кислорода. При этом образуется связь протон-кислород (О-Н), которая намного слабее, чем связь кислород-иона с решеткой оксида, поэтому перенос протона осуществляется не в виде гидроксильной группы OH^- , а в виде индивидуальной частицы H^+ . Разрыв связи протон-кислород приводит к вращению протона около кислород-иона с последующим его транспортом (перескоком) между стационарными атомами кислорода. Очевидно, что среди указанных стадий, лимитирующей является перескок протона между узлами кислорода. Величина

энергии активации перескока зависит от расстояния между ионами кислорода в решетке оксида и увеличивается при отклонении структуры от идеальной кубической сингонии [5,47]. Для сложных оксидов со структурой перовскита величина энергии активации процесса переноса протона посредством механизма Гроттуса составляет ~ 0.5 эВ [48].

1.3 Протонпроводящие оксиды со структурой перовскита

1.3.1 Материалы со структурой перовскита типа $A^{+2}B^{+4}O_3$

Среди протонпроводящих материалов со структурой перовскита, группа оксидов с общей формулой $A^{+2}B^{+4}O_3$ (где А – основной щелочноземельный элемент со степенью окисления +2 (Ba, Sr, Ca); В – основной элемент со степенью окисления +4 (Ti, Zr, Ce, Hf)) к настоящему времени наиболее широко изучена [11-18]. Комплекс публикаций по исследованию транспортных свойств указанных материалов позволяет выделить ряд факторов, влияющих на величину их протонной проводимости.

Одним из факторов является химическая природа А и В-катионов, в частности значения электроотрицательностей А и В-катионов. Так, Кройер (Kreuer, K. D.) с соавт. [5] предположили, что энтальпия реакции гидратации имеет тенденцию становиться более отрицательной с уменьшением электроотрицательности А и В-катионов, т.е. в ряду элементов $Ca \rightarrow Sr \rightarrow Ba$ и $Sn \rightarrow Nb \rightarrow Ti \rightarrow Zr \rightarrow Ce$. В тоже время, Норби (Norby, T.) с соавт. [49] установили корреляцию между энтальпией гидратации и разницей в значениях электроотрицательности В- и А-катионов (рисунок 1.1).

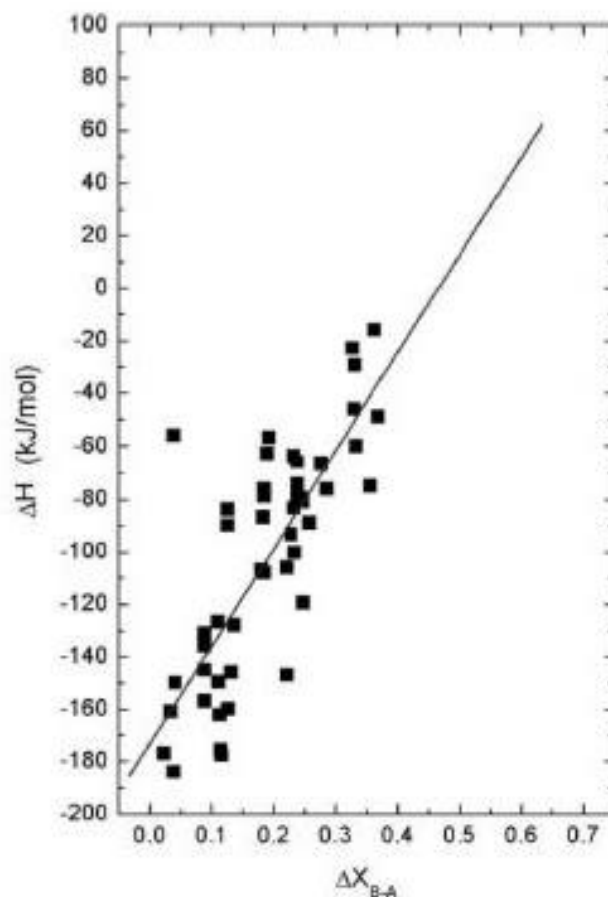


Рисунок 1.1 – Энтальпия гидратации в зависимости от разницы электроотрицательностей между В- и А-катионами в перовскитах [49,50]

Другим важным фактором, определяющим величину протонной проводимости, является симметрия кристаллической решетки. Так, в группе оксидов ABO_3 ($A = Ba, Sr, Ca$; $B = Ti, Hf, Zr, Ce$) с понижением ионного радиуса А-катиона и повышением ионного радиуса В-катиона отклонение от идеальной кубической решетки растет. Как указано в работах [5,47] для Y-допированных $BaCeO_3$ и $SrCeO_3$, отклонения от идеальной кубической симметрии решетки приводят к увеличению энергии активации подвижности протонов и энтальпии гидратации. Это объясняется тем, что орторомбическое искажение решетки оказывает сильное влияние на состояние атомов кислорода. Вследствие этого влияния атомы кислорода в различных позициях кристаллической решетки демонстрируют различные электронные плотности и, соответственно, различные энергии связи с протоном. Протонный транспорт в таком случае включает перенос протона между энергетически различными позициями атомов кислорода, что

может быть одной из причин более высокой энергии активации в случае орторомбического искажения по сравнению с кубической структурой.

Если сравнивать величину электропроводности среди перовскитов типа $A^{+2}B^{+4}O_3$ (где $A = Ba, Sr, Ca$; $B = Ti, Zr, Ce, Hf$) (рисунок 1.2), то материалы на основе церата бария ($BaCeO_3$) и цирконата бария ($BaZrO_3$) обладают наибольшим уровнем общей, в т.ч. протонной проводимости. Однако, несмотря на высокую проводимость, для данных материалов характерны серьезные недостатки. Акцепторно-допированные материалы на основе $BaCeO_3$ являются химически неустойчивыми в атмосферах с высоким содержанием H_2O , CO_2 , SO_2 и SO_3 [5,11-15,17,18] и демонстрируют ряд структурных переходов при повышении температуры [14,51-53]. Материалы на основе $BaZrO_3$ лишены указанных недостатков, но при этом требуют высокие температуры спекания (1700-1900 °C) для формирования плотной керамики [14-16,54], демонстрируют низкую общую проводимость из-за высокого вклада граничнозеренного сопротивления [16, 55-58] и слабую способность к гидратации в области рабочих температур устройства (800-600 °C) [53]. Для комплексного преодоления указанных недостатков $BaZrO_3$ и $BaCeO_3$ была предложена стратегия создания твердых растворов $BaCe_{1-x}Zr_xO_3$ [53, 57-66]. Систематические исследования твердых растворов $BaZr_{1-x-y}Ce_xM_yO_3$ показывают, что в диапазоне температур от 500 до 700 °C, с увеличением содержания Ce в этих соединениях повышается температура дегидратации и концентрация протонов, что приводит к увеличению ионной проводимости, а, следовательно, и к улучшению характеристик топливных элементов и электролизеров [53]. При этом проблемы с химической устойчивостью для твердых растворов $BaCe_{1-x}Zr_xO_3$ из-за высокого содержания катионов церия все еще остаются нерешенными. Кроме этого, появляются вопросы, связанные с однородностью распределения всех катионов в объеме керамических материалов вследствие сложного многокомпонентного состава этих материалов.

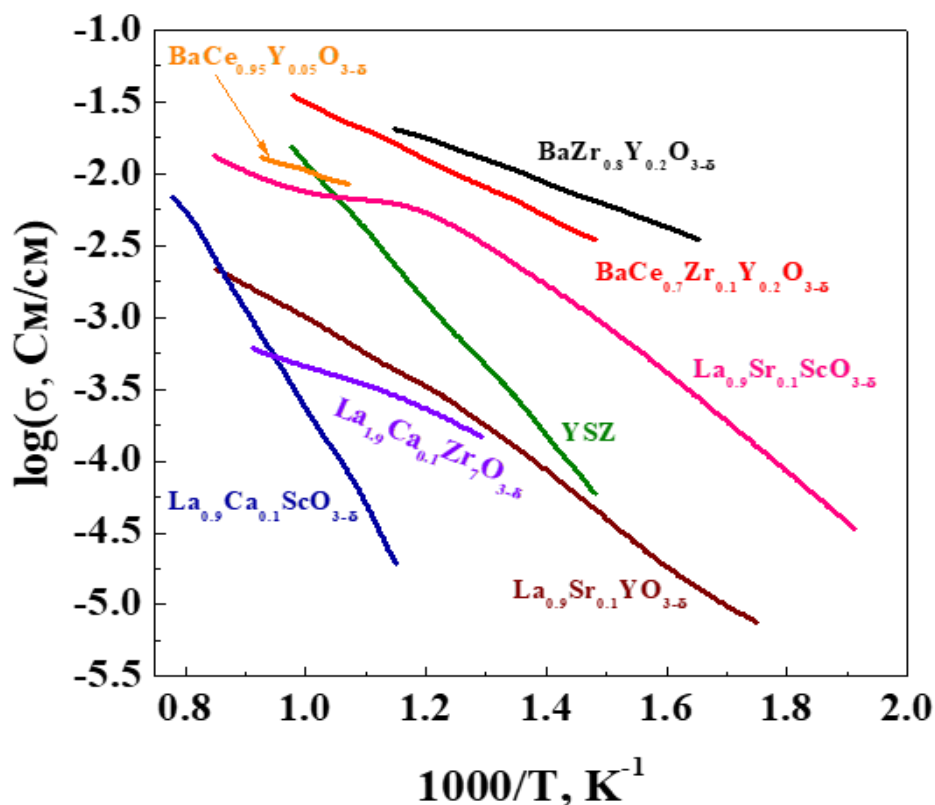


Рисунок 1.2 – Температурные зависимости электропроводности акцепторно-замещенных оксидов с протонной проводимостью [8,25,32,67-69]

1.3.2 Материалы со структурой перовскита типа $A^{3+}B^{3+}O_3$

Для ряда сложных оксидов с общей формулой $A^{3+}B^{3+}O_3$ (где А – основной катион со степенью окисления +3 (La, Nd, Sm, Gd); В – основной катион со степенью окисления +3 (Y, Yb, Sc, In, Lu)) также характерно наличие протонного переноса. Несмотря на более низкий уровень общей и протонной проводимости, по сравнению с материалами на основе $BaZrO_3$ и $BaCeO_3$ (рисунок 1.2), они привлекают внимание исследователей из-за отсутствия в их базовой решетке щелочноземельных элементов и элементов с переменной степенью окисления. Это делает $A^{3+}B^{3+}O_3$ материалы более термически и химически стабильными в CO_2 -, H_2O -, CH_4 -содержащих атмосферах.

В оксидах $A^{3+}B^{3+}O_3$, как и в соединениях $A^{2+}B^{4+}O_3$, наблюдается тенденция к увеличению степени орторомбических искажений кристаллической решетки с уменьшением ионного радиуса А-катиона (La→Nd→Sm) и увеличением ионного радиуса В-катиона (Sc→In→Lu→Yb→Y). В дополнении к указанному, Номура (Nomura K.) с соавт. показали (рисунок 1.3), что в оксидах $La_{0.9}Sr_{0.1}BO_{3-\delta}$ (В= Sc,

In, Lu) с возрастанием ионного радиуса В-катиона увеличиваются расстояния между кислородными узлами O1-O2 и O2-O2, а также углы наклона между октаэдрами VO_6 [70]. Эти структурные изменения согласуются с экспериментальными значениями протонной проводимости для $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{BO}_{3-\delta}$ (B= Y, Yb, Lu, In, Sc): среди указанных материалов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$ демонстрирует наибольшую протонную проводимость [22,25,70], которую авторы объясняют максимально высокой подвижностью протонов в этом материале [25,70].

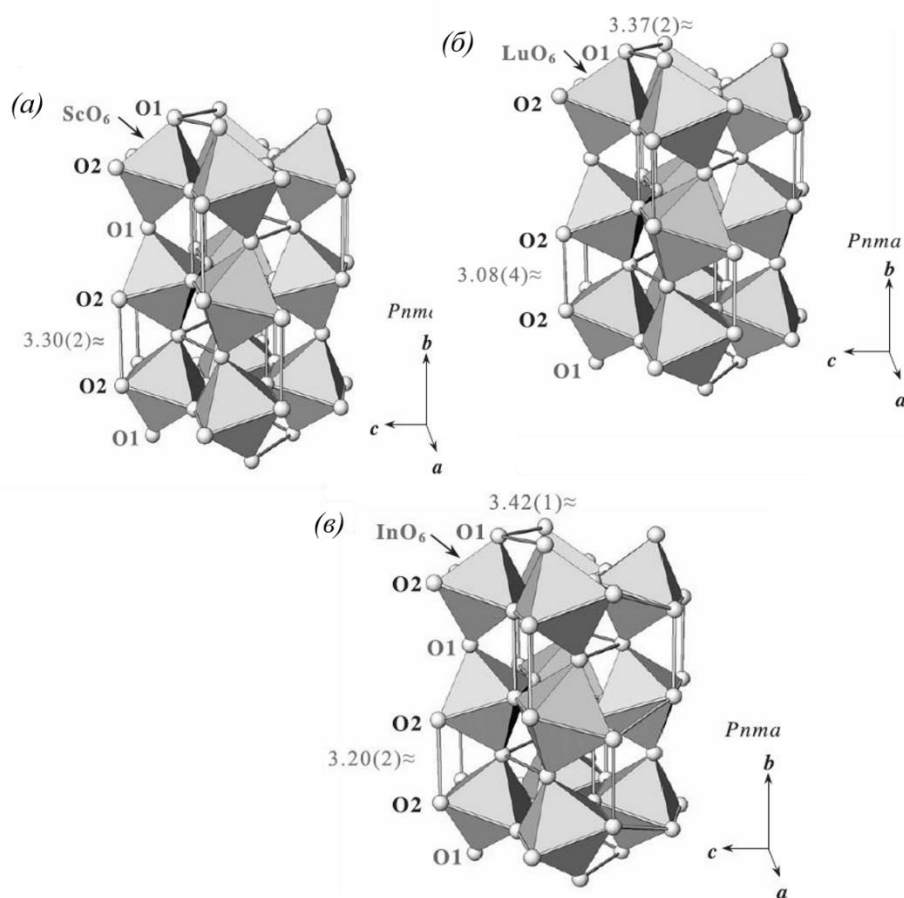


Рисунок 1.3 – Кристаллическая структура и расстояние между кислородными узлами O1 и O2, и O2 и O2 для $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$ (а), $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{LuO}_{3-\delta}$ (б), $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{InO}_{3-\delta}$ (в) при 873 К в атмосфера влажного воздуха ($p_{\text{H}_2\text{O}}=0.042 \text{ атм.}$) [70]

Кроме этого, для этой группы перовскитов $\text{A}^{+3}\text{B}^{+3}\text{O}_3$ наблюдается аналогичная с оксидами типа $\text{A}^{+2}\text{B}^{+4}\text{O}_3$ корреляция между значениями энтальпии гидратации и разницей в значениях электроотрицательности В- и А-катионов (рисунок 1.4(а)): с увеличением разницы в значениях электроотрицательности В- и А-катионов ($\Delta\chi_{\text{В-А}}$), энтальпия гидратации повышается. Следует отметить, что в

общую зависимость не попадает образец $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{YO}_{3-\delta}$, вероятнее всего из-за неточного расчета значения ΔH_{hydr} . К сожалению, других данных ΔH_{hydr} для материала на основе LaYO_3 в литературе не найдено. При этом полученные значения ΔH_{hydr} для $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Yb}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ [71] хорошо встраиваются в зависимость $\Delta H_{hydr}=f(\Delta X_{B-A})$.

В тоже время, Окуяма (Окуяма, Y.) с соавт. [25] показали (рисунок 1.4 (б)), что концентрация протонов в $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{BO}_{3-\delta}$ (где $B = Y, Yb, Sc, In$) возрастает в ряду: Y, Yb, Sc, In , хотя в работах [25,31] сообщается, что $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$ обладает среди них наибольшей протонной проводимостью [31].

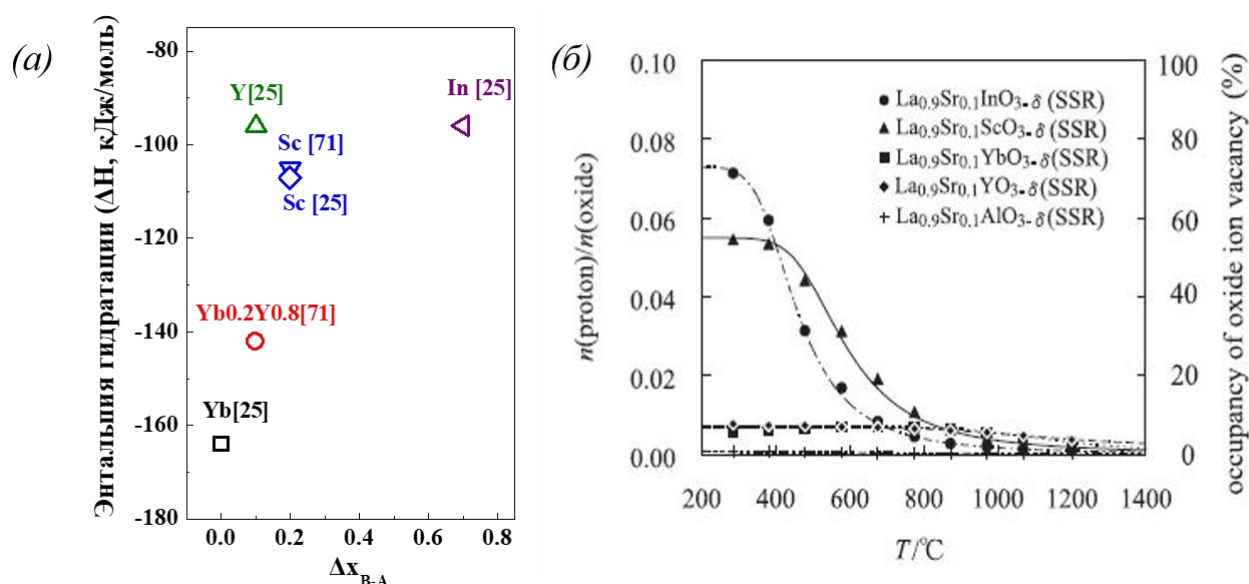


Рисунок 1.4 – (а) Зависимость энтальпии гидратации от разницы в значениях электроотрицательности В- и А-катионов (ΔX_{B-A}) для $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{InO}_{3-\delta}$ [25], $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$ [25,72], $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{YO}_{3-\delta}$ [25], $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Yb}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ [71], $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{YbO}_{3-\delta}$ [25]; (б) Зависимости концентрации протонов в образцах $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{BO}_{3-\delta}$ ($M = Al, Sc, In, Yb, Y$) от температуры при $p\text{H}_2\text{O} = 0.019$ атм и $p\text{O}_2 = 0.1$ атм [25]

1.4 Протонпроводящие оксиды на основе LaScO_3

1.4.1 Фазовые равновесия и кристаллическая структура в оксидных системах на основе LaScO_3

Сложный оксид LaScO_3 при комнатной температуре имеет структуру типа перовскита с орторомбическими искажениями (пространственная группа $Pnma$) и

параметрами решетки $a = 5.7913(6) \text{ \AA}$, $b = 8.0943(8) \text{ \AA}$, $c = 5.6793(5) \text{ \AA}$ [74]. Как указано в ряде работ, кристаллическая структура твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x=0.05-0.2$) [32], $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x=0.01-0.35$) [19,74], $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x=0.05-0.27$) [27,75], $\text{LaSc}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ ($y=0.01-0.1$) [76], $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Sc}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ [77], $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y=0.1-0.2$) [78,79]; $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Sc}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ [80], $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y=0.003-0.47$) [81], $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Sc}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.325$, $y=0.02$; $x=0.1$, $y=0.05$, 0.1) [82,83] при указанной концентрации допанта описана в рамках той же пространственной группы – *Pnma*. Кроме этого, в литературе представлены системы $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x=0.3$, 0.4 и 0.5) [27], $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Sc}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.325$ и 0.35 ; $y=0.01$, 0.02 и 0.05) [19], $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Sc}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y=0.5-1$) [84], которые демонстрируют кубическую симметрию. Ожидается, что при замещении лантана катионом с меньшим ионным радиусом (Ca) объем элементарной ячейки будет уменьшаться относительно недопированного LaScO_3 , а при замещении катионами с большими ионными радиусами (Sr и Ba) – будет расти. Однако согласно имеющимся литературным данным для $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{YbO}_{3-\delta}$ ($M=\text{Ca}$, Sr , Ba) [30] и $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{ErO}_{3-\delta}$ ($M=\text{Ca}$, Sr , Ba) [85] трудно выявить отчетливые тенденции изменения параметров решетки в зависимости от радиуса допанта. Для материалов на основе LaScO_3 с дефицитом в подрешетке скандия $\text{LaSc}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ ($y=0.01-0.1$), $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Sc}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ и допированных 3-d металлами $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Sc}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y=0.003-1$), $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y=0.02$, 0.05 , 0.1), $\text{La}_{0.675}\text{Sr}_{0.325}\text{Sc}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y=0.01$, 0.02 и 0.05) прослеживается тенденция к уменьшению объема элементарной ячейки относительно недопированного LaScO_3 , которое тем больше, чем выше концентрация переходного металла в В-подрешетке (рисунок 1.5). К сожалению, в литературе только для материалов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x=0.01-0.35$) указана информация о влиянии концентрации допанта на параметры элементарной ячейки [19, 74]. Как можно видеть из рисунка 1.6, согласно данным Строевой (Stroeva A. Yu.) с соавт. [74], объем элементарной ячейки слабо возрастает от концентрации стронция. В то же время Като (Kato, H.) с соавт. [19] показывают нелинейное поведение объема элементарной ячейки с увеличением концентрации стронция, где максимальное значение объема элементарной ячейки наблюдается при $x=0.10$. Как можно видеть, для материалов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$ наблюдаются разногласия в экспериментальном определении объема элементарной ячейки.

Скорее всего, это обусловлено разным содержанием воды в кристаллической решетке оксида [73], поскольку в работах [19,22,25,70,74] не указывается информация об проведении дегидратации порошка перед структурными исследованиями.

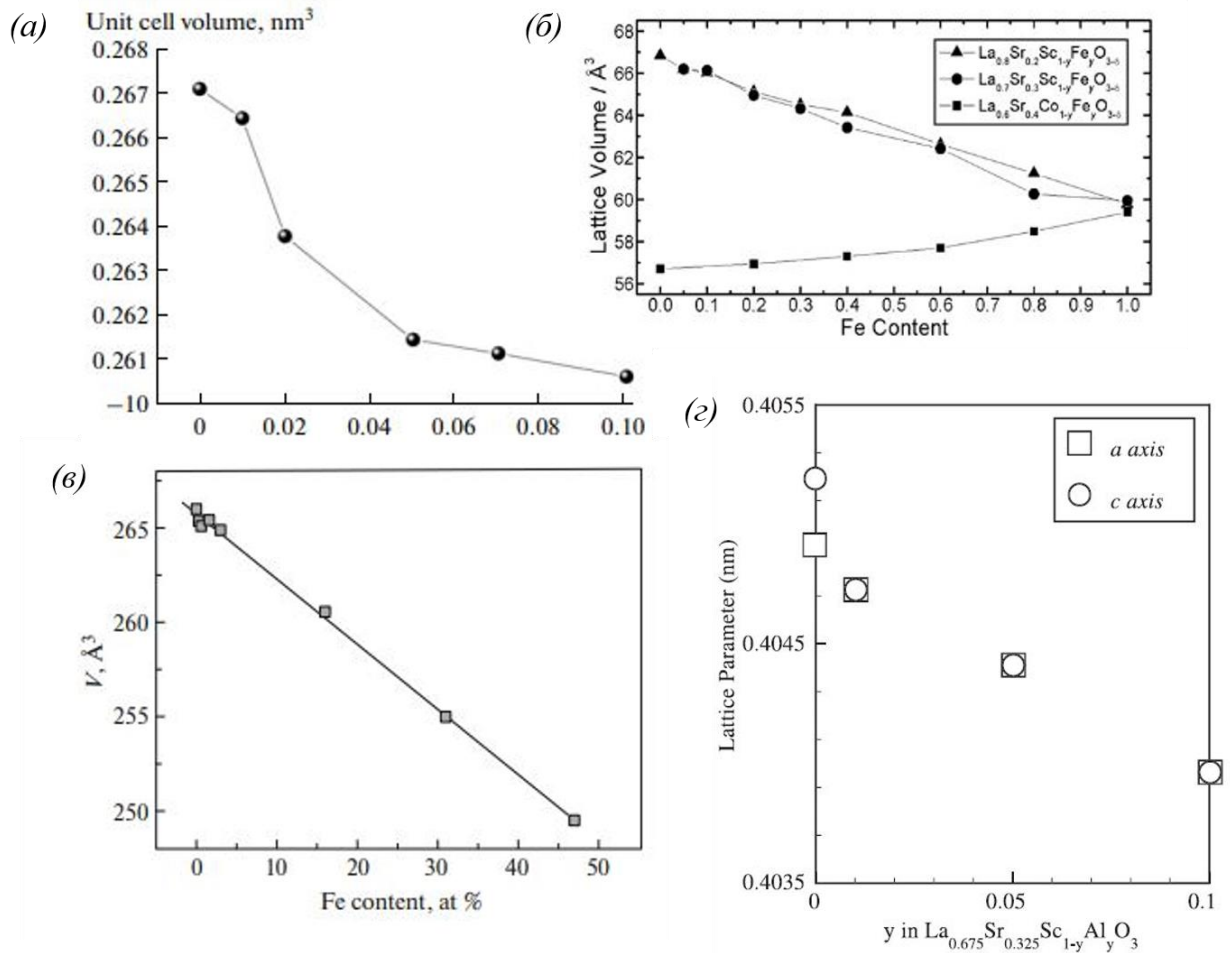


Рисунок 1.5 – Зависимости объемов элементарной ячейки для материалов на основе LaScO_3 с дефицитом в подрешетке скандия $\text{LaSc}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ ($y=0.01-0.1$) (а) и допированных по В-подрешетке 3-d металлами (б-г): $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Sc}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.2$ и 0.3) (б) [84], $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y=0.003-0.47$) (в) [81], $\text{La}_{0.675}\text{Sr}_{0.325}\text{Sc}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_{3-\delta}$ (г) [19] в зависимости от концентрации 3-d металла в В-подрешетке

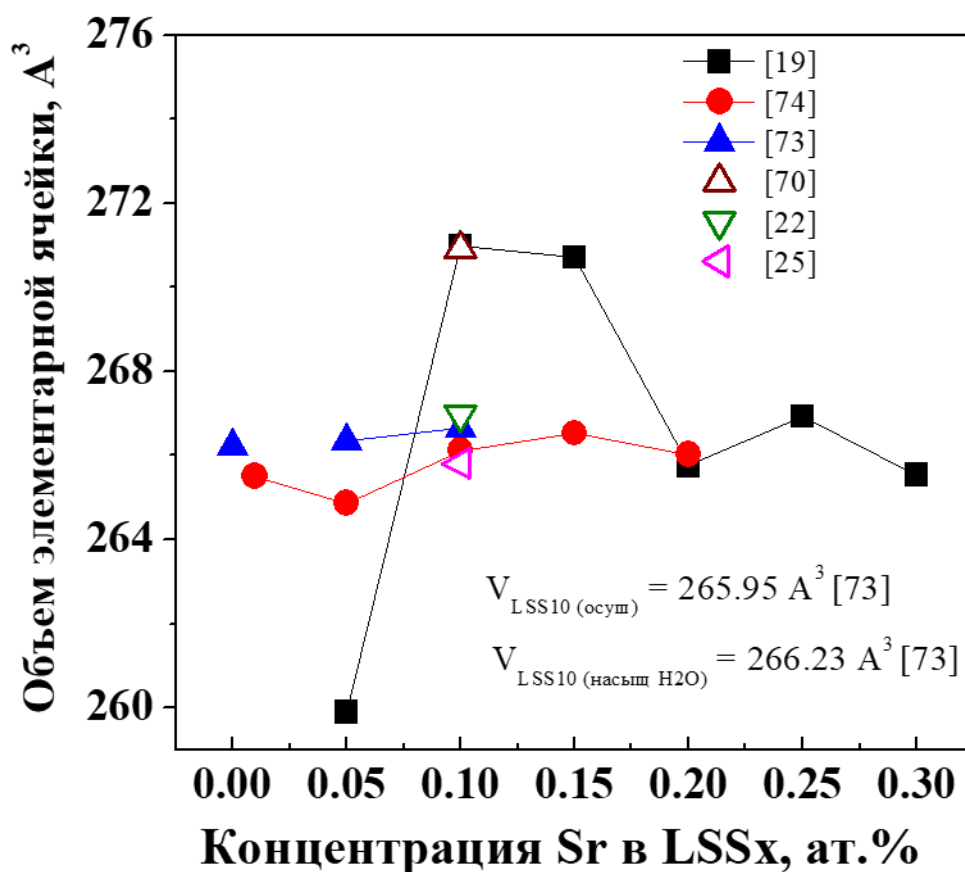


Рисунок 1.6 – Зависимость объема элементарной ячейки оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ от содержания стронция [19,22,25,70,73,74]

В работе [19] рассматриваются структурные превращения в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ вплоть до границы растворимости стронция ($x = 0.325$). Повышение концентрации стронция приводит к уменьшению орторомбических искажений – разница между параметрами a и c уменьшается. Переход первого рода из орторомбической в тетрагональную фазу проявляется в виде скачка объёма решетки только лишь у состава $x = 0.325$ при температуре около 850°C . Однако недостатком этих исследований является отсутствие контроля влажности атмосферы. Влияние влажности на структуру $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{ScO}_{3-\delta}$ было продемонстрировано в работе [73]. Авторы показали, что локальная симметрия кристаллической решетки материала существенно изменяется из-за наличия в ней протонных дефектов. Внедрение молекул воды в кристаллическую решетку материалов приводит к понижению симметрии кристаллической решетки. Это явление было наглядно показано для систем на основе BaCeO_3 [86], где концентрация воды в материале отражается на каскаде структурных переходов. В

частности, осушенный образец $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ имеет при комнатной температуре орторомбическую структуру, а насыщенный водой – моноклинную. Следует отметить, что в работе [73], где исследовались материалы на основе LaScO_3 при различных условиях влажности среды, изменений пространственной группы и фазовых переходов отмечено не было. Однако в недавней работе [87] для LaScO_3 материалов были теоретически предсказаны структурные переходы при повышении температуры, где авторы указали на наличие дополнительной пространственной группы $Imma$, которая также принадлежит орторомбической сингонии, но при этом она более симметричная (ее параметры a и c очень близкие), и является промежуточной при переходе от орторомбической решетки с пространственной группой $Pnma$ к тетрагональной с пространственной группой $I4/mcm$.

Следует отметить, что для материалов на основе LaScO_3 наличие дополнительной пространственной группы $Imma$ экспериментально еще не подтверждено. Хотя в [19], авторы, возможно, наблюдали наличие промежуточной пространственной группы ($Imma$) для состава LSS35, поскольку полученные параметры a и c для этого материала очень близкие. Однако в этой работе [19] авторы по каким-то причинам не указывают информацию о пространственных группах для $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x=0.05-0.35$), а только приводят тип сингонии (орторомбическая или тетрагональная). Следовательно, не исключено, что пространственная группа $Imma$ может существовать при определенных условиях (концентрация допанта, температура, влажность среды) в акцепторно-допированных материалах на основе LaScO_3 .

В таблице 1.1 представлены литературные данные об области гомогенности для всех исследуемых материалов на основе LaScO_3 . Согласно этим данным, растворимость допантов, в частности Ca, Sr и Ba, в структуре LaScO_3 составляет не ниже 20 ат.%, а, например, в случае Ba достигает 50 ат.%. Однако, следует отметить, что гомогенность большинства твердых растворов на основе LaScO_3 , за исключением $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ [82], была установлена только по данным РФА, без использования дополнительных методов исследований фазового и химического состава поверхности и/или объема образцов.

Таблица 1.1 – Области гомогенности допированных материалов на основе LaScO_3

	Ca	Sr	Ba	10 ат.% Sr			32.5 ат.% Sr		35 ат.% Sr
				Mg	Co	Fe	Al	Co	Al
0.01	×	O [74]	×	O [78]	O [82]	O [81]	O [19]	×	×
0.02	×	×	×	×	×	O [81]	O [19]	O [83]	O [19]
0.05	O [32]	O [19,73,74]	O [27]	O [78]	O [82]	O [82,84]	O [19]	×	×
0.1	O [32]	O [19,25,74]	ПО [27], НО [79]	O [78]	×	O [82,84]	×	×	×
0.15	O [32]	O [19,74]	×	O [78], НО [79]	×	×	×	×	×
0.2	O [32]	O [19,74]	ПО [27]	O [78], НО [79]	×	O [81,84]	×	×	×
0.27	×	×	O[75]	×	×	×	×	×	×
0.3	×	O [19]	ПО [27]	×	×	O [81]	×	×	×
0.325	×	НО [19]	×	×	×	×	×	×	×
0.35	×	НО [19]	×	×	×	×	×	×	×
0.4	×	×	O [27]	×	×	O [84]	×	×	×
0.5	×	×	O [27]	×	×	O [81,84]	×	×	×

О – однофазный; ПО – псевдо-однофазный (смесь орторомбической и кубической фаз); НО – неоднородный; × – информация отсутствует

Следует отметить, что в большинстве работ, отсутствуют сведения об аттестации химического состава и микроструктуры компактных образцов. В работах Фарленкова (Farlenkov, A.S.) с соавт. [72,73] для $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_3$ ($x=0.05$ и 0.10) и Кендрика (Kendrick E.) с соавт. [75] для $\text{La}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{ScO}_3$ было показано, что после высокотемпературного спекания фактическая концентрация допанта не соответствует заданной при синтезе. Если в случае материалов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_3$ ($x=0.05$ и 0.10) отклонение фактической концентрации допанта от заданной составляло ~ 1 ат.%, то для $\text{La}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{ScO}_3$ разница между фактической концентрацией бария (27 ат.%) и заданной (40 ат.%) была очень существенной. Следовательно, для достоверного установления закономерности влияния природы и концентрации допанта на физико-химические свойства материалов важно подтверждение химического состава образцов после их высокотемпературного спекания.

1.4.2 Влияние природы и концентрации допанта на транспортные свойства материалов на основе LaScO_3

Анализ данных о проводимости твердых растворов на основе LaScO_3 в различных атмосферах свидетельствует, что данным материалам в окислительной атмосфере свойственна смешанная кислород-ионная, протонная и дырочная проводимость, а в восстановительных условиях они демонстрируют только кислород-ионный и протонный перенос [29].

В работах [78,79] исследуется электропроводность $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Sc}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($x=y=0.01-0.2$) в различных атмосферах. Для $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Sc}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($x=y=0.01-0.2$) отмечается слабое изменение проводимости в зависимости от концентрации допантов. Сопоставление данных электропроводности $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ показало, что в случае материалов на основе LaScO_3 допирование Sr только по А-подрешетке является более эффективным, чем двойное допирование Sr и Mg по А и В-подрешетке, соответственно. Авторы работы [79] уменьшение электропроводности $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ связывают с сегрегацией MgO на границах зерен, которую они наблюдали при исследовании

образцов методом просвечивающей электронной микроскопии. Также отмечено снижение объемной ионной проводимости, а также чисел переноса протонов для $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ по сравнению с $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$ [29].

Проводимость $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Sc}_{1-y}\text{Z}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Z}=\text{Al}, \text{Fe}, \text{Co}$) представлена на рисунке 1.7. Материалы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Sc}_{1-y}\text{Z}_y\text{O}_{3-\delta}$ при малой концентрации ($y=0.01$) 3-d металла в В-подрешетке демонстрируют близкий или более низкий уровень электропроводности по сравнению с $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$, как только концентрация допанта значительно увеличивается, проводимость $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-y}\text{Z}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y>0.05$; $\text{N}=\text{Fe}, \text{Co}$) возрастает. Как указывают авторы работ [81-83] причиной этого является увеличение дырочной проводимости в материале, поэтому такие материалы могут быть рассмотрены в качестве электродов для электрохимических устройств.

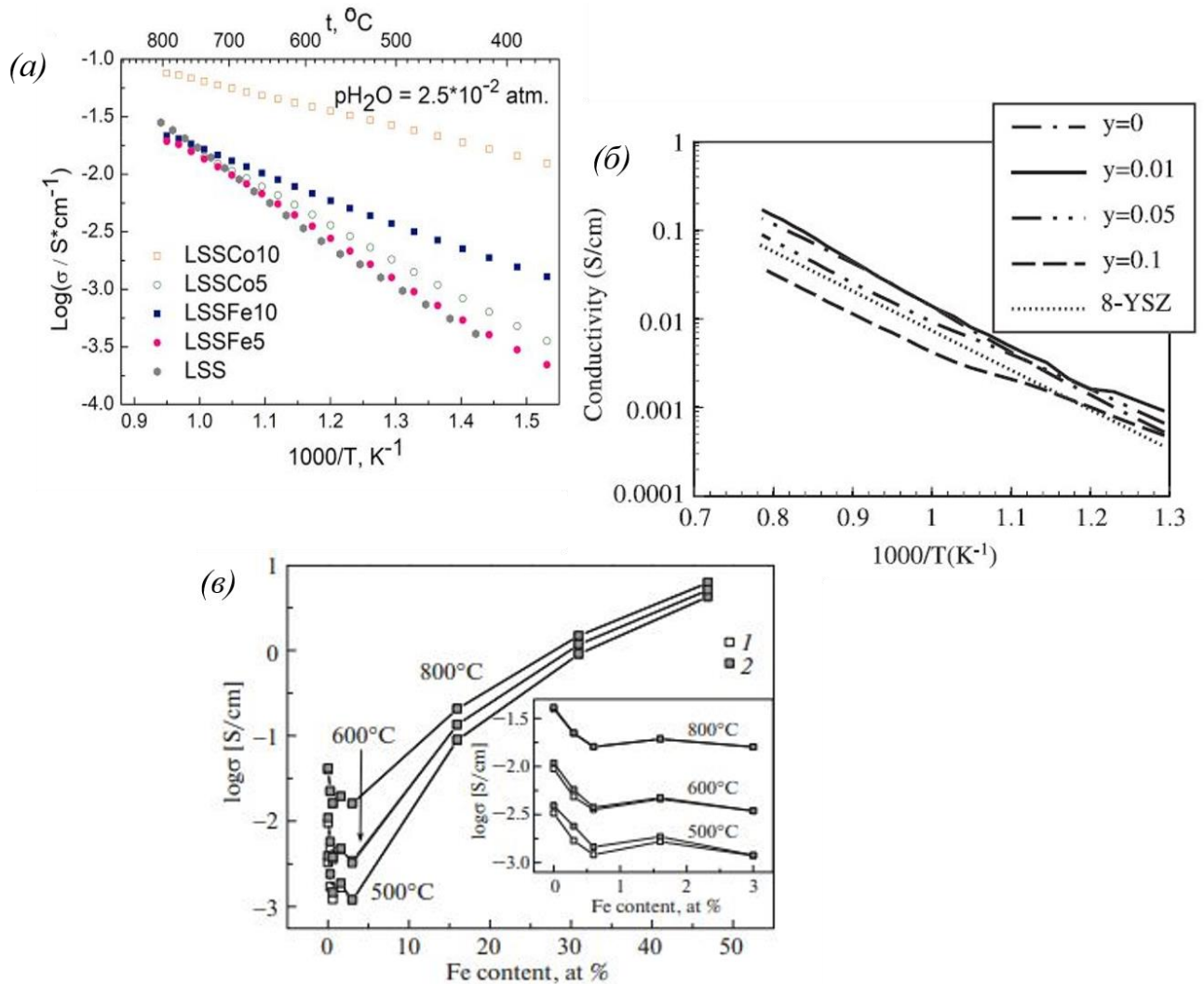


Рисунок 1.7 – Электропроводность $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Sc}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ (a) [82], $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Sc}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_{3-\delta}$ (б) [19], $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Sc}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (в) [81] материалов

Зависимость протонной проводимости от химической природы допанта была получена для $\text{La}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{YbO}_{3-\delta}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) [30], где показано, что величина проводимости растет с увеличением ионного радиуса допанта и определяется поведением концентрации протонов для этих материалов. В тоже время в работе [85] для оксидов $\text{La}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{ErO}_{3-\delta}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) представлены данные о подвижности основных носителей заряда (протонов, кислород-ионов и дырок) в этих материалах, где иллюстрируется, что наибольшей подвижностью протонов обладает Sr-допированный материал, а наибольшей подвижностью кислород-ионов и дырок – Ba-допированный оксид. Для материалов на основе скандата лантана $\text{La}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$ с допантами различной химической природы ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) комплексная информация о влиянии химической природы допанта на парциальные проводимости, концентрацию и подвижность протонов отсутствует. Тем не менее, сопоставление общих проводимостей для оксидов $\text{La}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) (рисунок 1.8) показывает повышение общей проводимости при увеличении ионного радиуса допанта. Однако не смотря на высокие значения протонной проводимости $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$ [27], материалы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ являются наиболее широко исследованными [19,22,25,33,70,72-74].

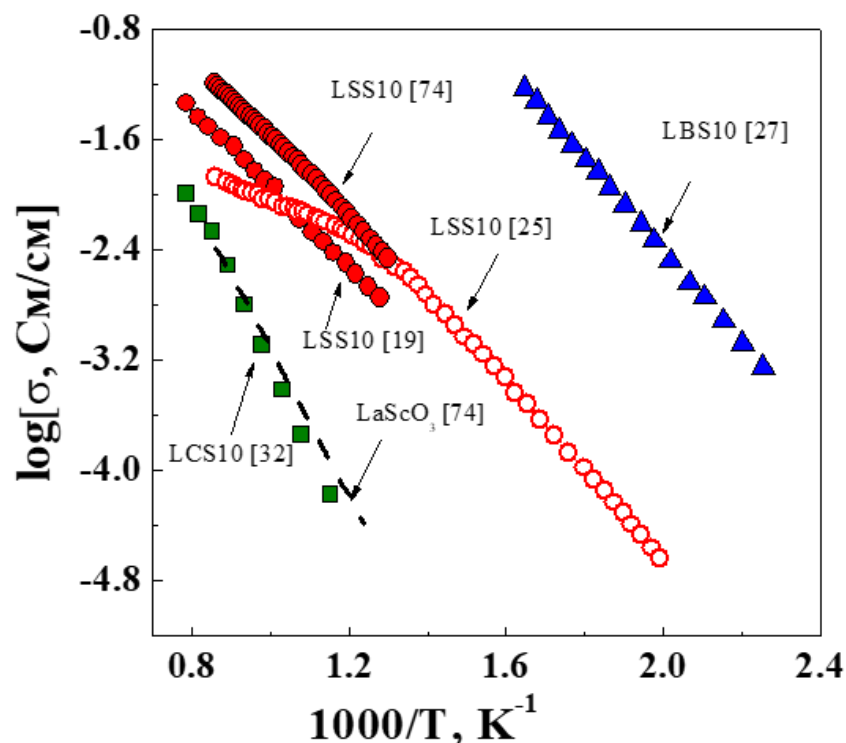


Рисунок 1.8 – Общие проводимость $\text{La}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$ керамических материалов в зависимости от природы допанта: Ca [32], Sr [19,25,74], Ba [27]

Согласно результатам исследования Като (Kato, H.) с соавт. [19], величина протонной проводимости в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ материалах возрастает с увеличением концентрации стронция. В то время как по данным Горелова (Gorelov V.P.) с соавт. [29] протонная проводимость $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x=0.01-0.15$) достигает максимального значения при $x = 0.10$, а при $x=0.15$ резко уменьшается. К сожалению, причину такого поведения проводимости LSS15 авторы не указывают.

Информация о влиянии концентрации стронция на концентрацию протонов и их подвижность еще более ограничена. Так, в литературе значения подвижности протонных дефектов представлены только для $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$ в восстановительных условиях [25,33], а данные о концентрации протонов – только для $\text{La}_{0.96}\text{Sr}_{0.04}\text{ScO}_{3-\delta}$ [73], $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ [72,73], $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$ [25,33] и $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{ScO}_{3-\delta}$ [84]. В работе [73] Фарленков (Farlenkov, A.S.) с соавт. получили, что эффективные концентрации протонов в $\text{La}_{0.96}\text{Sr}_{0.04}\text{ScO}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ составляют 0.038 и 0.082, что соответствует фактической концентрации стронция в объеме материала, определенной методами атомно-эмиссионной спектроскопии и рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии. В то же время Окуяма (Okuyama, Y.) с соавт. [25] для LSS10 получили, что только 55% кислородных вакансий заполняются протонами при $p\text{H}_2\text{O} = 1.9$ кПа. Разницу между эффективной и максимальной концентрациями протонов авторы объясняют тем, что кислородные вакансии находятся в двух энергетически разных позициях из-за неэквивалентности структурных позиций O1 и O2 в кристаллической решетке с пространственной группой $Pm\bar{3}n$. В работе [84] авторы для LSS20 также получают ограниченный уровень насыщения кислородных вакансий протонными дефектами, который достигает 66% от максимального при $p\text{H}_2\text{O} = 5$ кПа, при этом причину затруднения процесса гидратации в LSS20 авторы не описывают. Следует отметить, что в обеих работах [25,84] отсутствуют данные о фактическом химическом составе исследуемых материалов.

1.4.3. Электрохимические устройства на основе LaScO_3

В ряде работ представлены испытания единичных топливных элементов с электролитами на основе LaScO_3 , имеющих планарную геометрию.

В работах [88,89] авторами исследовано электрохимическое поведение топливной ячейки на несущем электролите $\text{La}_{0.675}\text{Sr}_{0.325}\text{Sc}_{0.99}\text{Al}_{0.01}\text{O}_3$, с различными анодами, такими как Pt, $\text{NiO}:\text{Zr}_{0.818}\text{Y}_{0.181}\text{O}_{1.91} = 60:40$ мас.% (Ni-YSZ) или $\text{Ni-Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ (Ni-SDC) и катодами – Pt или $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM). Несмотря на высокие значения э.д.с., получены низкие показатели удельной мощности – 38 и 33 мВт/см² при 800°C для топливных ячеек Ni-SDC/LSS/LSM и с Ni-YSZ/LSS/Pt, соответственно. Для единичного элемента с Ni-YSZ несущим анодом и LSM катодом удельная мощность составляет всего около 6 мВт/см² при 1000°C. Низкую эффективность этих топливных ячеек авторы связывали с химическим взаимодействием между материалами электролита и электрода, в которое они вступают при температурах спекания функциональных материалов и/или рабочих температурах электрохимической ячейки.

В другой работе [83] методом импульсного лазерного напыления были сформированы тонкопленочные слои электролита $\text{La}_{0.675}\text{Sr}_{0.325}\text{Sc}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_{3-\delta}$ (LSSCo) на анодной композитной керметной подложке NiO–8YSZ, в качестве катода использовалась платина. Данный способ формирования электролитного слоя на никель-керметной подложке позволил существенно снизить температуру спекания слоев топливной ячейки и предотвратить химическое взаимодействие между функциональными слоями анода и электролита в диапазоне рабочих температур топливного элемента. Однако, это не позволило получить более высокую мощность: максимальная мощность топливной ячейки Pt|LSSCo|NiO–8YSZ при 800°C составила 33 мВт/см². С понижением температуры мощностные характеристики топливной ячейки падали до 21.6, 8.8, 3.5 и 1.9 мВт/см² при 780, 700, 650 и 600 °C, соответственно. Низкие мощностные характеристики авторы объясняли высокой дырочной проводимостью электролита LSSCo.

В работе [82] авторы для создания топливной ячейки на несущем электролите $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_3$ (LSS) предложили схожий с электролитом электродный материал $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. Вследствие того, что указанный состав имел высокую долю электронной проводимости, он служил одной из составляющих, как анодного, так и катодного материала. Однако, удельная мощность топливной ячейки $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ - $\text{LaFe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$ |LSS| $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ -Ni имела также

невысокие значения (~ 35.5 мВт/см² при 800°C). Низкие электрохимические характеристики топливной ячейки авторы обуславливали потерями мощности на электролите: во-первых, из-за высокого омического сопротивления электролита, которое вызвано его большой толщиной (260 мкм); во-вторых – из-за наличия пор и примесной фазы в материале электролита.

Таким образом, вопрос практического применения оксидных материалов на основе LaScO₃ в качестве электролитных мембран для твердооксидных топливных элементов все еще является малоизученным. Одной из основных проблем при использовании материалов на основе скандата лантана является высокая температура спекания (более 1600 °C), необходимая для получения газоплотной электролитной мембраны.

1.5 Подходы к формированию электролитических мембран на основе LaScO₃

Согласно литературным данным, простым твердофазным методом, даже при многочасовом и многократном перетирании порошка исходных оксидов, изостатическом прессовании и длительном (не менее 10 ч) высокотемпературном спекании (1600-1700 °C), не удастся получить керамику La_{1-x}Sr_xScO_{3-δ} с плотностью выше 80 % относительно теоретической [22,25,31]. В то же время, жидкофазные методы получения порошков, такие, как метод сжигания [25] и метод соосаждения [29] при аналогичных условиях спекания позволяют синтезировать керамику данного состава высокой плотности. Однако, указанные растворные методы имеют недостаток, связанный с использованием в качестве прекурсоров нитратов лантана и скандия. Эти соли не являются весовыми формами и требуют использования титрованных растворов, что делает процесс менее технологичным, и применимы только для получения газоплотных образцов керамики в лабораторных условиях.

Для достижения экономической эффективности электрохимические ячейки необходимо производить с использованием технологичных промышленных методов, таких как экструзия [90,91], горячее шликерное литье (slip casting) [92-94], пленочное литье (tape casting) [95,96], метод окунания (dip-coating) [97,98]. Данные методы получения серийных керамических изделий требуемой формы и геометрического размера предполагают использование суспензий, содержащих

различные органические связующие. Во время спекания изделий, органические компоненты выгорают, что чаще всего приводит к формированию пористой микроструктуры, что может стать значительной проблемой для получения газоплотной электролитической мембраны.

Введение в исходные материалы небольших количеств сверхстехиометрических спекающих добавок (чаще всего оксидов переходных металлов) является одним из наиболее простых и эффективных путей получения газоплотных керамических изделий при относительно невысокой температуре спекания. Оксиды меди, цинка, алюминия, кобальта и никеля получили широкое применение для приготовления высокоплотных материалов на основе диоксидов циркония и церия [99-101], а также для протонпроводящих оксидных материалов на основе цератов и цирконатов бария [102,103]. Для оксидов на основе LaScO_3 такой метод формирования плотной керамики ранее практически не использовался. Имеются единичные работы, где авторы вводили оксиды алюминия [19], железа [81,82,84] или кобальта [82,83] в подрешетку Sc, после чего отмечали улучшение спекания материалов на основе скандата лантана. Кроме этого, Като (Kato, H.) с соавт. [19] установили, что наличие малых количеств алюминия в составе $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Sc}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y=0.01-0.05$) приводит к стабилизации структуры (отсутствие структурных переходов, примесных фаз) и повышению сингонии кристаллической решетки от орторомбической до кубической.

Недавние исследования [104-107] показали, что включение сверхстехиометрических атомов переходных металлов в кристаллическую решетку протонпроводящих оксидов $\text{Ba}(\text{Zr},\text{Ce},\text{Y})\text{O}_3$ оказывает отрицательное влияние на процесс гидратации материалов (снижается предел насыщения протонами) и их ионную (в т.ч. протонную) проводимость. При этом следует отметить, что в ряду катионов Mn-Fe-Co-Ni-Cu наименьшее отрицательное влияние на перенос протонов материалов $\text{Ba}(\text{Zr},\text{Y})\text{O}_3$ оказывают оксиды Co и Ni [106,107].

1.6 Постановка цели и задач исследования

Анализ литературных данных показал, что среди протонпроводящих материалов хорошей химической стабильностью и достаточным уровнем

протонной проводимости обладают акцепторно-допированные оксидные материалы на основе LaScO_3 со структурой перовскита типа $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$. Однако исследователями до сих пор не установлено влияние природы и концентрации допанта на фазовое равновесие и микроструктуру керамических образцов $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). Отсутствуют комплексные исследования изменения кристаллической структуры, термодинамики гидратации, линейного расширения и электротранспорта носителей зарядов в данных соединениях в зависимости от внутренних (природа и концентрация допанта) и внешних (температура, парциальное давление кислорода и паров воды) факторов. Также отмечено, что использование электролитных мембран на основе скандата лантана в составе протонно-керамических топливных элементов сопряжено с рядом факторов, одним из которых является получение газоплотных мембран промышленными методами. На примере материалов на основе церата-цирконта бария показано, что введение малых количеств сверхстехиометрических спекающих добавок, чаще всего оксидов переходных металлов, в порошок электролита позволяет улучшить спекание керамических материалов, но при этом оказывает негативное влияние на величину их ионной проводимости. В случае материалов на основе LaScO_3 не найдено информации о влиянии сверхстехиометрических спекающих добавок на процесс спекания, фазовый состав, микроструктуру и ионную проводимость. Ввиду отмеченных пробелов в исследовании акцепторно-допированных материалов на основе LaScO_3 в рамках настоящей диссертационной работы сформулированы цель и задачи, достижение которых позволит сделать важный шаг для создания серийного производства протонно-керамических электрохимических устройств.

Таким образом, цель настоящей работы заключается в установлении закономерностей влияния катионного состава на структуру и транспортные свойства протонпроводящих твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), выявлении оптимального состава и условий формирования керамических материалов на основе скандата лантана для создания твердоэлектролитных мембран протонно-керамических электрохимических устройств.

Для достижения поставленной цели необходимо решение следующих задач:

1. Изучение влияния химической природы и концентрации допанта на фазовый состав и микроструктуру керамических материалов системы $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ (M=Ca, Sr, Ba).

2. Установление взаимосвязи между химической природой допанта и транспортными свойствами керамических материалов $\text{La}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{ScO}_{3-\delta}$ (M=Ca, Sr, 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 MeO_x на процесс спекания, фазовый состав, микроструктуру и ионную проводимость тонкостенных керамических образцов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta} + z \text{ мас. \% MeO}_x$ ($z=0.3-1.0\%$; Me = Cu, Ni, Co, Fe, 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 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta} + 0.5 \text{ мас. \% Co}_3\text{O}_4$.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ

2.1 Методика синтеза соединений и изготовления лабораторных керамических образцов

Синтез порошков твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x=0.03-0.10$), $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x=0.05-0.35$) и $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x=0.025-0.10$) проводили цитрат-нитратным методом. В качестве исходных реагентов использовали оксиды лантана La_2O_3 (ЛаО-Д) и скандия Sc_2O_3 (ос.ч.), а также карбонаты кальция (CaCO_3) (ос.ч), стронция SrCO_3 (ос.ч) или бария BaCO_3 (ос.ч). Стехиометрические количества исходных оксидов с учетом их коэффициентов потери массы при прокаливании переводили в раствор нитратов с помощью раствора азотной кислоты. После полного растворения всех прекурсоров в полученную смесь добавляли лимонную кислоту и выпаривали до прохождения реакции горения. Полученные порошки отжигали при температуре $800\text{ }^\circ\text{C}$ (2 часа) для декарбонизации, после этого проводили гомогенизацию порошкообразной смеси в среде изопропилового спирта с использованием планетарной шаровой мельницы Retch100 в течение 1 часа (350 об./мин), после чего полученную смесь сушили при комнатной температуре до полного высыхания. Далее, осушенные порошки подвергали предварительному синтезу при температуре $1200\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 часов.

Из полученных порошков изготавливали образцы в виде таблеток различного диаметра (6 и 14 мм) толщиной $\sim 2-3$ мм, прямоугольных параллелепипедов длиной 12-15 мм, шириной и высотой $\sim 2-3$ мм, а также колец с внешним диаметром 14 мм и толщиной $\sim 2-3$ мм с помощью лабораторного одноосного гидравлического пресса Lab Tools ПЛГ–20 в стальных пресс-формах под давлением ~ 400 МПа. Окончательное спекание образцов проводили при температуре $1650\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 ч на воздухе в засыпке из порошка соответствующего состава. Кроме указанного способа спекания, спекание $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{ScO}_{3-\delta}$ вели при $1600\text{ }^\circ\text{C}$ (3 часа) на воздухе, а затем проводили дополнительный обжиг в вакуумной печи при $1800\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 часов с использованием засыпки аналогичного состава. Далее, полученные образцы

керамики обжигали на воздухе при 1100 °С в течение 2 ч. Для получения материалов в порошкообразном виде, керамику размалывали в агатовой ступке.

Перед РФА порошки всех составов дегидратировали в атмосфере осушенного цеолитами воздуха ($p_{H_2O} < 0.1$ кПа) при температуре 900 °С в течение 24 ч, кроме этого порошки $La_{1-x}Sr_xScO_{3-\delta}$ гидратировали в атмосфере влажного воздуха ($p_{H_2O} = 2.8$ кПа) при температуре 500 °С в течение 24 ч.

2.2 Методы рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа

Методы рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа использовали для анализа фазового состава и кристаллической структуры порошкообразных образцов. Рентгеновские дифрактограммы регистрировали на дифрактометре D/MAX-22 (RIGAKU, Япония) ($Cu_{K\alpha}$ - излучение, $\lambda = 1.5418\text{\AA}$), а также на дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker AXS, Германия) ($Cu_{K\alpha}$ - излучение, $\lambda = 1.5418\text{\AA}$), оснащенным высокотемпературной камерой Anton Paar XRK-900. Запись дифрактограмм проводили в интервале углов $2\theta = 15 \div 85^\circ$ с шагом записи 0.02° при комнатных условиях и в атмосфере сухого воздуха ($p_{H_2O} \leq 0.1$ кПа) в диапазоне температур 900-30 °С с шагом 30 °С (съемки при $T=30^\circ$ и 900°C выполнялись с выдержкой 1679 секунд в каждой точке).

Фазовый состав образцов идентифицировали с использованием базы данных PDF4+ ICDD (Release 2021). Расчет параметров элементарных ячеек проводили в программах MDI Jade 6.5, Match-DEMO и Celref. Полнопрофильное уточнение структуры по методу Ритвельда проводили с использованием программного пакета TOPAS.

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

$$V_{\text{теор}} = 4 \cdot a^3, \quad (2.1)$$

где a – параметр псевдокубической ячейки, определяемый для $La_{1-x}M_xScO_{3-\delta}$ ($M=Ca, Sr, Ba$) 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):

$$r_A = (1 - x) \cdot r_{La} + x \cdot r_M, \quad (2.3)$$

где r_{La} – ионный радиус La^{3+} по Шеннону, равный 1.36 (КЧ=12); r_M – ионный радиус Ca^{2+}, Sr^{2+} и Ba^{2+} по Шеннону, равные 1.34, 1.44 и 1.61 Å (КЧ=12), соответственно [108]; r_B – ионный радиус Sc^{3+} по Шеннону, равный 0.75 Å (КЧ=6) [108]; r_O – средний ионный радиус аниона O^{2-} по Шеннону, равный 1.38 Å [108].

2.3 Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

Исследование химического состава поверхности материалов проводилось методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на электронном спектрометре SPECS Surface Nano Analysis GmbH (Германия), оснащенным полусферическим анализатором PNOIBOS-150-MCD-9 и источником рентгеновского характеристического излучения XR-50 с двойным Al/Mg анодом. Спектры регистрировали с использованием немонахроматизированного излучения $Al K\alpha$ ($h\nu = 1486.61$ эВ). Количественный анализ элементов осуществлялся по интегральным интенсивностям РФЭС-линий с учетом сечений фотоионизации соответствующих термов. Для детального анализа спектров использовали разложение спектров на индивидуальные составляющие. Обработка данных производилась с помощью пакета программ CasaXPS. Форма пиков аппроксимирована симметричной функцией, полученной перемножением функций Гаусса и Лоренца. После вычитания фона по методу Ширли, экспериментальная кривая раскладывалась на ряд линий, соответствующих фотоэмиссии электронов из атомов в различном химическом окружении.

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 MIRA 3 LMU (Tescan, Чехия) в режимах вторичных

(SE) и обратно-рассеянных (BSE) электронов. Ускоряющее напряжение составляло от 10 до 20 кВ. Элементный анализ поперечного сечения проводили при помощи системы рентгеновского энергодисперсионного микроанализа (EDX) с беззотным 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 %.

Поперечное сечение образцов исследовали на шлифах, изготовленных путем заливки под вакуумом керамических образцов в эпоксидную смолу с последующей шлифовкой и полировкой на шлифовально-полировальном комплексе MetPrep 4/PH-4 System (Allied, США) с использованием алмазных суспензий.

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

2.5 Метод определения плотности керамических образцов

Относительную плотность керамических образцов определяли через следующее соотношение (2.4):

$$\rho = \frac{\rho_{\text{эксп}}}{\rho_{\text{теор}}}, \quad (2.4)$$

где $\rho_{\text{эксп}}$ – экспериментальная плотность, определенная геометрически; $\rho_{\text{теор}}$ – теоретическая (или рентгенографическая) плотность.

Геометрическую плотность рассчитывали по формуле (2.5):

$$\rho_{\text{эксп}} = \rho_{\text{геом}} = \frac{m}{V} = \frac{m}{\pi \cdot \frac{d^2}{4} \cdot h}, \quad (2.5)$$

где m – масса образца; V – объем образца, вычисленный из размерных характеристик образца (его высоты (h) и диаметра (d)).

Размеры образца измеряли микрометром после шлифовки, погрешность измерения составляла ± 0.01 мм. 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 (2.6):

$$\rho_{\text{теор}} = \frac{M \cdot z}{V \cdot N_A}, \quad (2.6)$$

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.

2.6 Метод Брунауэра-Эммета-Теллера

Удельную поверхность порошков определяли методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) с использованием прибора Сорби N.4.1.(МЕТА, Россия). Перед измерением образцы дегазировали гелием с чистотой потока 99,995% при температуре 200 °С в течение 1 ч.

2.7 Метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой

Установление количественного элементного состава полученных порошкообразных образцов проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) с индуктивно связанной плазмой. Перед проведением анализа исследуемые твердые материалы предварительно переводились в раствор с помощью азотной кислоты. Запись спектров атомной эмиссии проводили на спектрометре OPTIMA 4300 DV (Perkin Elmer), имеющем спектральный диапазон 166 ÷ 782 нм, разрешение 0.004 нм при длине волны $\lambda = 193$ нм. Точность определения не превышала 3 отн.% от измеряемой величины, пределы обнаружения $10^{-1} \div 10^{-5}$ мас. %.

2.8 Метод термогравиметрического анализа

Исследование термодинамики процессов гидратации полученных керамических образцов проводили методом высокотемпературного термогравиметрического анализа (ТГА) с использованием термического анализатора STA 449 F3 Jupiter (Netzsch, Германия) и генератора водяного пара Asteam DV2МК (Adrop, Германия). Для исследований использовали порошкообразные материалы с размером частиц 10-20 мкм и удельной поверхностью $\sim 1 \text{ м}^2/\text{г}$. Перед экспериментом керамический порошок нагревали со скоростью $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ в потоке сухого аргона ($p_{\text{H}_2\text{O}} < 10^2 \text{ Па}$) от комнатной температуры до $950 \text{ }^\circ\text{C}$ и выдерживали при этой температуре минимум 8 часов для установления постоянства массы образца. После этого атмосфера сухого аргона автоматически сменялась на атмосферу влажного аргона ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 24.1 \text{ кПа}$). Далее проводили ступенчатое охлаждение с $950 \text{ }^\circ\text{C}$ до $300 \text{ }^\circ\text{C}$ (шаг $100 \text{ }^\circ\text{C}$) со скоростью охлаждения $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ и времени стабилизации на каждой температуре 2 часа, где на каждом шаге фиксировали изменение массы образца. На рисунке 2.1 (а) в качестве примера показана температурная программа измерений и изменение массы образца $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{ScO}_{3-\delta}$. С использованием полученных экспериментальных данных рассчитывали концентрацию протонов в исследуемых образцах при каждой температуре с использованием формулы (2.7):

$$\Delta n_{\text{OH}} = \frac{2 \cdot \Delta m \cdot M_{\text{оксид}}}{m_{\text{оксид}} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (2.7)$$

где Δm – изменение массы образца, $M_{\text{оксид}}$ – молярная масса соединения, $m_{\text{оксид}}$ – масса образца при температуре $950 \text{ }^\circ\text{C}$ и $p_{\text{H}_2\text{O}} \leq 0.1 \text{ кПа}$, $M_{\text{H}_2\text{O}}$ – молярная масса воды. Рассчитанная температурная зависимость концентрации протонов для $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{ScO}_{3-\delta}$ представлена на рисунке 2.1 (б).

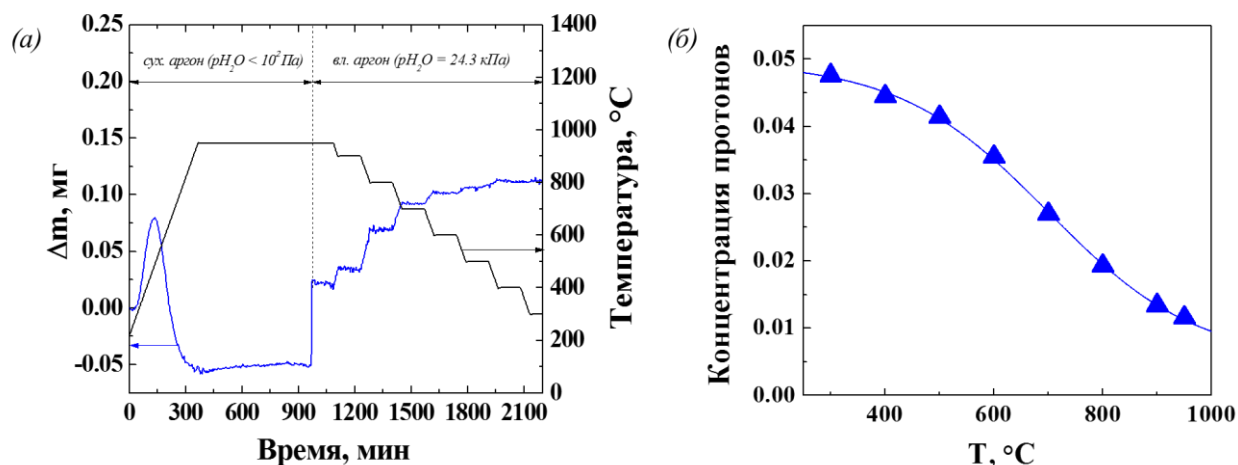


Рисунок 2.1 – (а) изменение массы $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{ScO}_{3-\delta}$ во время гидратации; (б) температурная зависимость концентрации протонов для $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{ScO}_{3-\delta}$

Значения стандартных энтальпии (ΔH_{hydr}) и энтропии (ΔS_{hydr}) гидратации рассчитывали из уравнения (2.8):

$$K_H = \exp\left(\frac{\Delta S_{hydr}}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{hydr}}{R \cdot T}\right), \quad (2.8)$$

где K_H – равновесная константа гидратации, которая была рассчитана при различных температурах из экспериментальной температурной зависимости концентрации протонных дефектов с использованием уравнения (2.9):

$$[OH] = \frac{3 \cdot K_H \cdot p_{H_2O}}{4} \cdot \left[-1 + \left(1 + \frac{8 \cdot x_{eff}}{3 \cdot K_H \cdot p_{H_2O}}\right)^{\frac{1}{2}}\right] \quad (2.9)$$

где x_{eff} – предел насыщения при гидратации, соответствующий фактической концентрации протонных дефектов.

Далее, имея значения K_H при различных температурах, строили зависимость $\ln(K_H) = f(1/T)$, из тангенса угла наклона которой рассчитывали ΔH_{hydr} , а из пересечения этой зависимости с осью ординат – ΔS_{hydr} .

2.9 Метод контактной дилатометрии

Измерения относительного линейного расширения керамических образцов осуществляли методом контактной дилатометрии в кварцевой ячейке, предназначенной для одного образца с формой прямоугольного параллелепипеда, с использованием измерителя Tesatronic TT-80 с собственным измерительным

щупом TESA GT 21HP (диапазон измерений ± 200 мкм, чувствительность 0.01 мкм).

Исследование термического расширения проводили путем нагрева образца от 100 до 900 °С со скоростью изменения температуры 2 °С/мин в атмосфере равновесного сухого ($p_{H_2O} \leq 0.1$ кПа) воздуха, а химического расширения – в режиме охлаждения от 900 до 200 °С с шагом 50 °С и изотермической выдержкой на каждом шаге до стационарных значений линейных размеров образцов в атмосфере влажного ($p_{H_2O} = 2.8$ кПа) воздуха. Влажную атмосферу устанавливали путем циркуляции воздуха через термостатированный барботер с водой. Сухую атмосферу задавали путем циркуляции воздуха через колонку с цеолитами.

Химическое расширение, вызванное процессом заполнения кислородных вакансий протонными дефектами в $La_{1-x}Sr_xScO_{3-\delta}$ материалах, описывали модельными кривыми в широком температурном диапазоне следующим образом (2.10):

$$\varepsilon(T) = \varepsilon_{\text{хим}}([OH]) + \varepsilon_{\text{темп}}(T), \quad (2.10)$$

где $\varepsilon_{\text{темп}}(T)$ определялось из экспериментальной дилатометрической кривой, измеренной в равновесном сухом воздухе, а $\varepsilon_{\text{хим}}([OH])$ – рассчитывались с использованием *Модели 1*, предложенной Андерссоном (Andersson, А.К.Е.) с соавт. [86] и *Модели 2*, предложенной Середой В.В. с соавт. [109]. В указанных моделях использовался псевдокубический параметр, чтобы нивелировать анизотропию поведения трех параметров кристаллической решетки в $La_{1-x}Sr_xScO_{3-\delta}$ материалах. Для поликристаллической керамики $La_{1-x}Sr_xScO_{3-\delta}$ это можно сделать, поскольку после ее спекания преимущественной ориентации зерен не образуется [110].

В рамках *Модели 1* химическое расширение, вызванное гидратацией, в первом приближении объясняется изменением среднего ионного радиуса анионов в структуре перовскита и описывается с помощью формулы (2.11).

$$\varepsilon_{\text{хим}} = \frac{a - a_0}{a_0}, \quad (2.11)$$

где a – псевдокубический параметр после гидратации, a_0 – псевдокубический параметр в сухом состоянии.

Псевдокубический параметр определяли с использованием формулы (2.2), при этом r_o – средний ионный радиус аниона, определяли с помощью уравнения (2.12):

$$r_o = \frac{1}{3} \cdot \left[\left(\left(3 - \frac{x_{eff}}{2} \right) - \left(\frac{[OH]}{2} \right) \right) \cdot r_{O_o^x} + \left(\frac{x_{eff}}{2} - \frac{[OH]}{2} \right) \cdot r_{V_o^{\cdot\cdot}} + ([OH] \cdot r_{OH_o^{\cdot}}) \right], \quad (2.12)$$

где $r_{O_o^x}$ – ионный радиус кислорода, равный 1.38 Å (КЧ=4) [108]; $r_{OH_o^{\cdot}}$ – ионный радиус OH_o^{\cdot} , равный 1.35 Å (КЧ=4) [108]; $r_{V_o^{\cdot\cdot}}$ – ионный радиус кислородной вакансии, равный 1.18 Å. Андерссон (Andersson, А.К.Е.) с соавт. [86] это значение ионного радиуса кислородной вакансии подобрали экспериментально для подгонки модели под полученные экспериментальные данные, оно близко к значению кажущегося ионного радиуса кислородной вакансии 1.17 Å, рассчитанного для оксидов со структурой флюорита [111].

В *Модели 2*, в отличие от *Модели 1*, пренебрегается изменением радиуса аниона и предполагается, что химическое расширение материалов, происходящее вследствие заполнения кислородных вакансий водой, вызвано изменением координационного окружения близлежащих катионов (формула 2.13).

$$\varepsilon_{хим} = \frac{2 \cdot [OH] \cdot (2 \cdot m + n + r_{OH_o^{\cdot}} - r_{O_o^x})}{a + m \cdot \left(12 - \frac{x_{eff}}{2} \right) + b + n \cdot \left(6 - \frac{x_{eff}}{2} \right) + 3 \cdot r_{O_o^x}}, \quad (2.13)$$

где коэффициенты a, m, b, n получены из уравнения прямой зависимости ионных радиусов катионов от координационного числа (КЧ), значения ионных радиусов при различных значениях КЧ были взяты из таблицы Шеннона [108]; $r_{O_o^x}$ – ионный радиус кислорода, равный 1.38 Å (КЧ=4) [108]; $r_{OH_o^{\cdot}}$ – ионный радиус OH_o^{\cdot} , равный 1.35 Å (КЧ=4) [108]; $[OH]$ – концентрации протонов при различных температурах, рассчитанные с использованием уравнения (2.8).

2.10 Метод высокотемпературной оптической микроскопии

Исследование процесса спекания «сырых» образцов, изготовленных в форме цилиндра ($d=6$ мм), вели с использованием оптической дилатометрической платформы TA Instruments ODP-868 в режиме нагревательного микроскопа в воздушной атмосфере при нагреве от комнатной температуры до 1600 °С со скоростью 2 °С/мин.

2.11 Четырехзондовый метод измерения электропроводности на постоянном токе

Общую проводимость керамических материалов измеряли четырехзондовым методом на постоянном токе с использованием оборудования ADAM-3000 (Advantech) и лабораторной четырехзондовой ячейки, в которой одновременно размещали пять образцов. Образцы имели форму прямоугольного параллелепипеда, на которые наносили «потенциаловые» и «токовые» электроды, перед их размещением в ячейке. «Потенциаловые» электроды изготавливали из платиновой проволоки ($d = 0.02$ см) на расстоянии $0.2 - 0.3$ см от торца образцов, которые фиксировали Pt пастой; «токовые» электроды – путем нанесения Pt пасты на торцы образцов. Далее, Pt пасту припекали к электродам при 1000 °С в течение 1 часа в воздушной атмосфере.

Измерения сопротивления образцов проводили в сухом ($p_{H_2O} \leq 0.1$ кПа) и влажном ($p_{H_2O} = 2.8$ кПа) воздухе, а также во влажной восстановительной среде ($p_{O_2} = 10^{-13}$ Па; $p_{H_2O} = 2.8$ кПа) в зависимости от температуры в режиме охлаждения от 900 до 400 °С с шагом 20 °С и выдержкой на каждом шаге до стационарных значений электросопротивления. Также исследования электропроводности выполнили в зависимости от парциального давления кислорода ($p_{O_2} = 21.3$ кПа - 10^{-15} Па) в изотермических условиях ($T=800, 700$ и 600 °С) и при двух значениях влажности ($p_{H_2O} \leq 0.1$ кПа и $p_{H_2O} = 2.8$ кПа).

Активность кислорода в газовом контуре измерительной системы задавали электрохимическим кислородным насосом на основе иттрий-стабилизированного оксида циркония (YSZ) и контролировали в печи с измерительной ячейкой при помощи потенциометрического кислородного датчика на основе YSZ. Способ установления сухой и влажной атмосферы описан в разделе 2.9.

Удельные значения электропроводности рассчитывали в соответствии с формулой (2.14):

$$\sigma = \frac{l}{S} \cdot \frac{1}{R}, \quad (2.14)$$

где l – среднее расстояние между потенциаловыми электродами, S – площадь поперечного сечения образца; R – сопротивление образца.

2.12 Метод импедансной спектроскопии

Оценку вкладов объемного и граничнозеренного сопротивлений в общее сопротивление исследуемых образцов осуществляли методом электрохимической импедансной спектроскопии. Измерения проводили в двухзондовом режиме в той же ячейке, которая использовалась в четырехзондовом методе. Комплексное сопротивление образцов измеряли в диапазоне частот от 100 до 7 МГц с использованием электрохимического анализатора BioLogic SP-200 в диапазоне температур 450-300 °С в атмосфере влажного ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 2.8$ кПа) воздуха. Указанный диапазон температур позволяет из годографов импеданса однозначно разложить общее сопротивление на объемную и граничнозеренную компоненты. Это обусловлено тем, что при температурах выше 450°С спектры импеданса сдвигаются в область высоких частот и вклады объема и границ зерен становятся неразличимы [25,79].

На рисунке 2.2 (а) показаны примеры типичных спектров импеданса, зарегистрированные для $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{ScO}_{3-\delta}$ при температурах 400-300 °С. Спектры импеданса для всех исследуемых образцов при всех температурах имели аналогичный вид и были разложены в программе Zview на объемную и граничнозеренную составляющие в рамках блочно-слоевой модели [112,113], используя эквивалентную схему $R_0-(R_1Q_1)-(R_2Q_2)-(R_3Q_3)$, где R – это сопротивление; Q – элемент постоянной фазы объема и границ зерен, индексы 1, 2 и 3 соответствуют объемному, граничнозеренному и электродному процессам (рисунок 2.2 (б,в)). Следует отметить, что R_0 в схеме не описывает какой-то конкретный процесс, а имитирует начало координат, обеспечивая более точное описание экспериментальных годографов, а его значение равно 0.001. Соотнесение элементов годографа к соответствующим процессам выполнено на основе анализа величин эффективных емкостей, которые рассчитывали с использованием уравнения (2.15) [113]:

$$C = (R \cdot Q)^{1/n} \cdot R^{-1}, \quad (2.15)$$

где n – показатель, обозначающий фазовое отклонение.

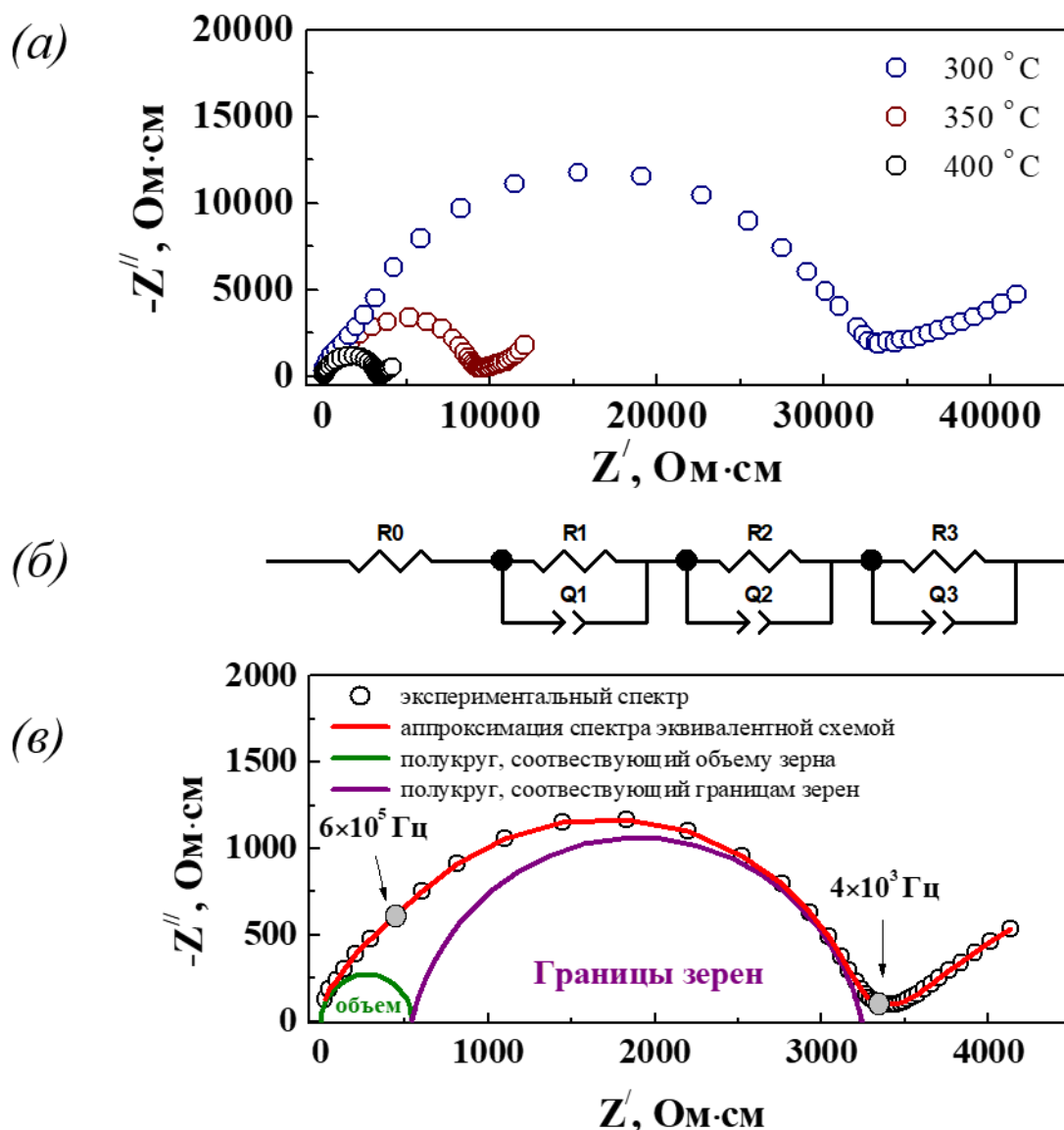


Рисунок 2.2 – (а) Спектры импеданса, зарегистрированные для $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{ScO}_{3-\delta}$ при температурах 400-300 °С в атмосфере влажного воздуха; (в) Пример аппроксимации (красная линия) спектра, полученного при температуре 400 °С, эквивалентной схемой $R_0-(R_1Q_1)-(R_2Q_2)-(R_3Q_3)$ (б); зеленой и фиолетовой линиями – полуокруги, соответствующие объему и границам зерен

Удельные значения электропроводности объема зерен рассчитывали в соответствии с формулой (2.13) [114]. Значения граничнозеренной проводимости (σ_{gb}^*) рассчитывали с учетом протяженности границ зерен с использованием формулы (2.16):

$$\sigma_{gb}^* = \frac{1}{R_{gb}} \cdot \frac{l}{S} \cdot \frac{\delta_{gb}}{D_{grain}}, \quad (2.16)$$

где R_{gb} – сопротивление границ зерен, $\frac{l}{s}$ – это геометрический параметр, δ_{gb} – это ширина границ зерен, D_{grain} – средний диаметр зерна.

Вследствие того, что ширину границ зерен трудно оценить количественно, в [114] сделано предположение, что диэлектрическая проницаемость одинакова как для объема, так и для границ зерен. В этом случае граничнозернную проводимость, приведенную на протяженность границ зерен, (σ_{gb}^*) рассчитывали из отношения объемной емкости (C_{bulk}) к емкости границ зерен (C_{gb}) по уравнению (2.17):

$$\sigma_{gb}^* = \frac{1}{R_{gb}} \cdot \frac{l}{s} \cdot \frac{C_{bulk}}{C_{gb}} \quad (2.17)$$

2.13 Метод определения чисел переноса и расчета парциальных проводимостей

2.13.1 Метод ЭДС

Определение чисел переноса ионов (t_i) и протонов (t_H) выполнили методом ЭДС с использованием кислородной и пароводяной концентрационных ячеек с разделенными газовыми пространствами, где одновременно может размещаться 5 образцов. Образцы для данных измерений имели форму колец с наружным диаметром около 12 мм и толщиной 2÷3 мм. На внутреннюю и внешнюю цилиндрические поверхности колец были нанесены электроды из платиновой проволоки ($d = 0.02$ см.), которые закреплены Pt пастой после термической обработки при 1000 °С в течение 1 ч.

Измерения ЭДС концентрационных ячеек проводили в изотермическом режиме (при $T=800, 700, 600$ и 500 °С) с использованием цифрового мультиметра Keithley 2000 (Keithley Instruments, США). Различные давления кислорода в газовом контуре измерительной системы по обе стороны образцов создавали с помощью двух электрохимических кислородных насосов на основе иттрий-стабилизированного оксида циркония (YSZ) и контролировали в печи с измерительной ячейкой при помощи образца-свидетеля на основе YSZ, который помещался вместе с исследуемыми образцами.

Давления паров воды в газовом контуре измерительной системы по обе стороны образцов создавали с помощью двух контуров через термостатированный барботер с водой, температура которой варьировалась от 0 до 23°C.

Числа переноса протонов были получены при постоянном значении p_{O_2} (21.3 кПа) и варьировании p_{H_2O} (0.61-2.8 кПа). Общие числа переноса ионов – при постоянном значении p_{H_2O} (2.8 кПа) и при варьировании p_{O_2} (17.5-25.1 кПа). Значения чисел переноса ионов и протонов определяли как тангенс угла наклона зависимости ЭДС от термодинамических значений ЭДС (E_{H_2O} и E_{O_2}), рассчитанных по уравнениям (2.18) и (2.19) (рисунок 2.3). Линейное описание указанных зависимостей позволило подтвердить равновесие значений ЭДС и учесть явление дрейфа нуля [115,116].

$$E_{H_2O} = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{(p_{H_2O}''')}{(p_{H_2O}')}] \quad (2.18)$$

$$E_{O_2} = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{(p_{O_2}''')}{(p_{O_2}')}] \quad (2.19)$$

где n – это количество электронов, R – универсальная газовая постоянная, F – постоянная Фарадея.

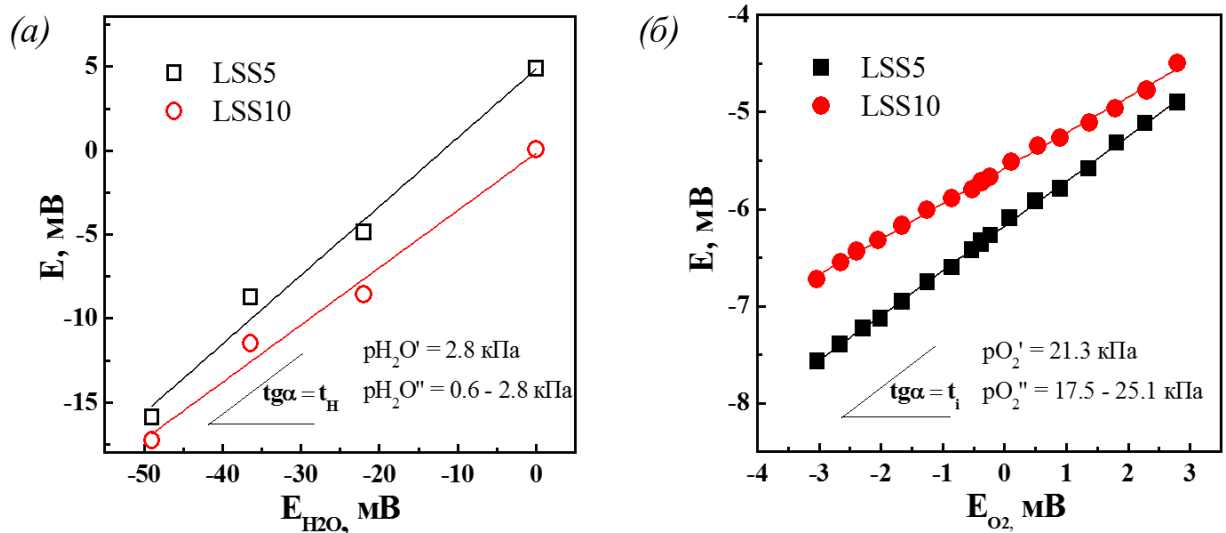


Рисунок 2.3 – ЭДС концентрационных пароводяной (а) и кислородной (б) ячеек в окислительной атмосфере при 500 °С

Величины парциальных протонной (σ_H), кислород-ионной (σ_O), и дырочной (σ_h) проводимостей $La_{1-x}Sr_xScO_{3-\delta}$ ($x=0.05$ и 0.10) рассчитывали на основании их чисел переноса и общей проводимости (σ) в соответствии с формулами (2.20-2.22):

$$\sigma_H = t_H \cdot \sigma \quad (2.20)$$

$$\sigma_O = t_O \cdot \sigma \quad (2.21)$$

$$\sigma_h = t_h \cdot \sigma \quad (2.22)$$

где t_H , t_O и t_h - числе переноса протонов, кислород-ионов и дырок, соответственно.

Числа переноса кислород-ионов и дырок рассчитывали по формулам (2.23) и (2.24):

$$t_O = t_i - t_H \quad (2.23)$$

$$t_h = 1 - t_i \quad (2.24)$$

2.12.2 Метод Фраде и Баека

Парциальные проводимости для исследуемых керамических образцов также были рассчитаны на основе зависимостей полной проводимости от pO_2 и pH_2O в рамках подхода, предложенного Фраде (Frade, J.R.) [117] Баеком (Baek, H.D.) [118]. Основное предположение этого подхода состоит в том, что подвижность носителей заряда не зависит от pO_2 и pH_2O газовой атмосферы.

В рамках данного подхода парциальные протонная, кислород-ионная и дырочная проводимости вычисляли, используя уравнения (2.25-2.27):

$$\sigma_H = \sigma_H^* \cdot \left(\left(1 + \frac{\alpha}{pH_2O} \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right) \cdot \frac{pH_2O}{[(1+\alpha)^{\frac{1}{2}} - 1]} \quad (2.25)$$

$$\sigma_O = \sigma_O^* \cdot \left(\left(1 + \frac{\alpha}{pH_2O} \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right)^2 \cdot \frac{pH_2O}{\alpha} \quad (2.26)$$

$$\sigma_h = \sigma_h^* \cdot \left(\left(1 + \frac{\alpha}{pH_2O} \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right) \cdot \left(\frac{pH_2O}{\alpha} \right)^{1/2} \cdot pO_2^{1/4} \quad (2.27)$$

где σ_H^* - протонная проводимость при $pH_2O = 1$ атм; σ_O^* - кислород-ионная проводимость при $pH_2O = 0$ атм; σ_h^* - дырочная проводимость при $pO_2 = 1$ атм и $pH_2O = 0$ атм; α – константа, определяемая уравнением:

$$\alpha = \frac{8 \cdot x_{eff}}{K_H}, \quad (2.28)$$

Значение α рассчитывали из уравнения (2.29), которое получено после объединения двух уравнений (2.27) при двух значениях влажности:

$$\frac{\sigma_h^{(1)}}{\sigma_h^{(2)}} = \frac{\sigma_h^* \left(\left(1 + \frac{\alpha}{p_{H_2O(1)}} \right)^{1/2} - 1 \right) \left(\frac{p_{H_2O(1)}}{\alpha} \right)^{1/2}}{\sigma_h^* \left(\left(1 + \frac{\alpha}{p_{H_2O(2)}} \right)^{1/2} - 1 \right) \left(\frac{p_{H_2O(2)}}{\alpha} \right)^{1/2}} = \frac{\left(1 + \frac{p_{H_2O(1)}}{\alpha} \right)^{1/2} - \left(\frac{p_{H_2O(1)}}{\alpha} \right)^{1/2}}{\left(1 + \frac{p_{H_2O(2)}}{\alpha} \right)^{1/2} - \left(\frac{p_{H_2O(2)}}{\alpha} \right)^{1/2}} \quad (2.29)$$

Зная α , значения σ_H^* и σ_O^* вычисляли из уравнения (2.30), объединяя уравнения (2.25) и (2.26) при двух значениях влажности:

$$\frac{\sigma_i^{(1)}}{\sigma_i^{(2)}} = \frac{\sigma_H^{(1)} + \sigma_O^{(1)}}{\sigma_H^{(2)} + \sigma_O^{(2)}} = \frac{\sigma_H^* \left(\left(1 + \frac{\alpha}{p_{H_2O(1)}} \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right) \left(\frac{p_{H_2O(1)}}{[(1+\alpha)^2 - 1]} \right)^{\frac{1}{2}} + \sigma_O^* \left(\left(1 + \frac{\alpha}{p_{H_2O(1)}} \right)^{1/2} - 1 \right)^2 \frac{p_{H_2O(1)}}{\alpha}}{\sigma_H^* \left(\left(1 + \frac{\alpha}{p_{H_2O(2)}} \right)^{1/2} - 1 \right) \left(\frac{p_{H_2O(2)}}{[(1+\alpha)^2 - 1]} \right)^{1/2} + \sigma_O^* \left(\left(1 + \frac{\alpha}{p_{H_2O(2)}} \right)^{1/2} - 1 \right)^2 \frac{p_{H_2O(2)}}{\alpha}} \quad (2.30)$$

Далее, рассчитанные значения α , σ_H^* и σ_O^* , подставляли в уравнения (2.25) и (2.26) и находили парциальные протонную (σ_H) и кислород-ионную (σ_O) проводимости. Дырочная проводимость (σ_h) рассчитывали как разницу общей и ионной проводимостей (уравнение 2.31):

$$\sigma_h = \sigma_{\text{общ}} - (\sigma_H + \sigma_O) \quad (2.31)$$

Для расчета парциальных проводимостей исследуемых материалов данным способом были получены экспериментальные зависимости общей проводимости от p_{O_2} при трех температурах (800, 700 и 600 °C) и двух значениях влажности ($p_{H_2O} = \leq 0.1$ и 2.8 кПа). На рисунке 2.4 в качестве примера представлены зависимости $\sigma_{\text{т}} = f((p_{O_2})^{1/4})$ при указанных условиях для $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{ScO}_{3-\delta}$ материала. Полученные линейные зависимости $\sigma_{\text{т}} = f((p_{O_2})^{1/4})$ были описаны уравнением (2.32):

$$\sigma = \sigma_i + \sigma_h \cdot (p_{O_2})^{1/4}, \quad (2.32)$$

где σ_i – общая ионная проводимость, соответствующая точке пересечения прямой (2.32) с вертикальной осью, σ_h – дырочная проводимость, равная тангенсу угла наклона прямой (2.32).

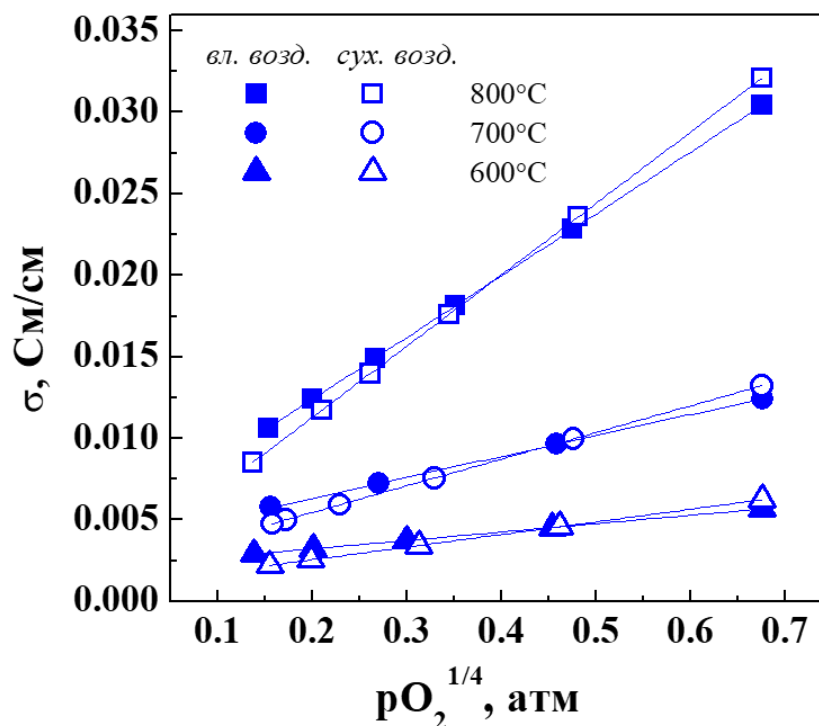


Рисунок 2.4 – Пример зависимостей $\sigma_t=f((pO_2)^{1/4})$ для LBS5, полученных при температурах 800, 700 и 600 °С в условиях влажного ($p_{H_2O} = 2.8$ кПа) и сухого ($p_{H_2O} \leq 0.1$ кПа) воздуха

2.12.3 Сопоставление парциальных проводимостей, рассчитанных с использованием двух независимых методов

На рисунке 2.5 показаны парциальные дырочная, кислород-ионная и протонная проводимости для $La_{0.95}Sr_{0.05}ScO_{3-\delta}$ и $La_{0.90}Sr_{0.10}ScO_{3-\delta}$ материалов, которые были рассчитаны с использованием чисел переноса, измеренных во влажном воздухе, а также из зависимости $\sigma_t=f((pO_2)^{1/4})$, полученной при аналогичной влажности. Как можно видеть, парциальные проводимости, рассчитанные двумя различными методами, хорошо сопоставимы. Поэтому, подход, предложенный Фраде (Frade, J.R.) [117] и Баеком (Baek, H.D.) [118], для расчета парциальных проводимостей далее был использован и для других материалов систем $La_{1-x}M_xScO_{3-\delta}$ ($M=Ca, Sr, Ba$).

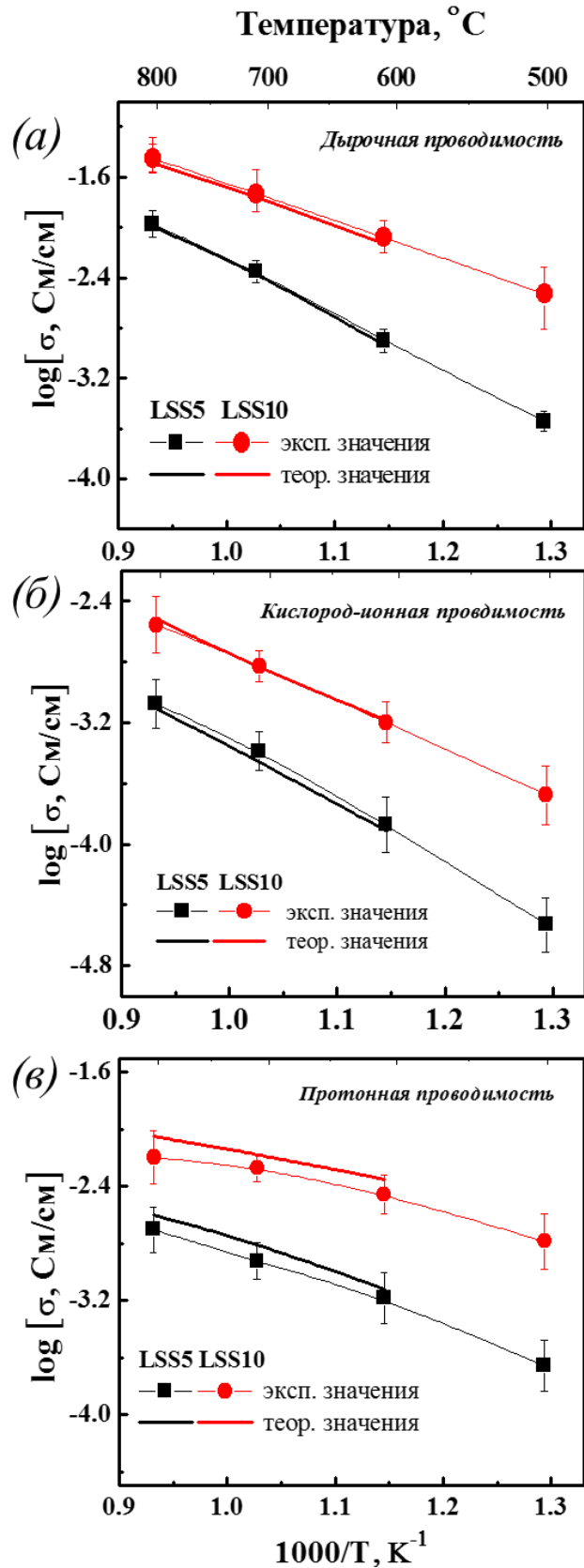


Рисунок 2.5 – Температурные зависимости дырочной (а), кислород-ионной (б) и протонной (в) проводимостей $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{ScO}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{ScO}_{3-\delta}$ материалов во влажном воздухе, рассчитанные с использованием чисел переноса (*эксп. знач.*) и из зависимости $\sigma_t=f((p\text{O}_2)^{1/4})$ (*теор. знач.*)

2.14 Метод расчета подвижности носителей заряда

Подвижность протонных дефектов μ_H рассчитывали из уравнения (2.33):

$$\mu_H = \frac{\sigma_H}{e \cdot n_H}, \quad (2.33)$$

где σ_H – протонная проводимость, e – элементарный заряд электрона ($1.6 \cdot 10^{-19}$ Кл), n_H – концентрация протонов, рассчитанная на формульную единицу по уравнению (2.34):

$$n_H = \frac{4 \cdot [OH_O^{\bullet}]}{V}, \quad (2.34)$$

где V – объем элементарной ячейки, рассчитанный на основе данных рентгеновского анализа с учетом коэффициента температурного расширения.

Концентрации кислородных вакансий ($n_{V_O^{\bullet\bullet}}$) и электронных дырок (p) на формульную единицу рассчитывали по формулам (2.35 и 2.36):

$$n_{V_O^{\bullet\bullet}} = \frac{4 \cdot [V_O^{\bullet\bullet}]}{V} \quad (2.35)$$

$$n_p = \frac{4 \cdot p}{V} \quad (2.36)$$

2.15 Изготовление несущих электролитов трубчатой геометрии

Метод горячего шликерного литья под давлением (ГШЛ) использовали для формирования несущих электролитических мембран трубчатой геометрии с использованием литьевой машины ЗАО «Экон» (Россия). Данный метод предполагает использование шликера, содержащего керамические порошки и термопластическую связку (ТПС), например, состоящую из 82 % парафина, 15 % воска и 3 % олеиновой кислоты [94]. В качестве шликера использовали шихты $La_{0.9}Sr_{0.1}ScO_{3-\delta} + z$ мас. % Me_nO_m ($z = 0.3-1.0$; $Me = Mn, Fe, Co, Ni, Cu$) + ТПС.

Соединения $La_{0.9}Sr_{0.1}ScO_{3-\delta} + z$ мас. % Me_nO_m ($z = 0.3-1.0$; $Me = Mn, Fe, Co, Ni, Cu$) были изготовлены в два этапа. Сначала синтезировали порошок $La_{0.9}Sr_{0.1}ScO_{3-\delta}$ цитрат-нитратным методом, как описано в разделе 2.1. Затем в порошки $La_{0.9}Sr_{0.1}ScO_{3-\delta}$, полученные после отжига при 800 °С (2 ч), механическим способом вводили 0.3-1.0 мас. % спекающих добавок MnO , Fe_2O_3 , Co_3O_4 , NiO и CuO . Далее,

подготовленные смеси $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta} + z \text{ мас. \% Me}_n\text{O}_m$ ($x = 0.3-1.0$; $\text{Me} = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu}$) гомогенизировали в планетарной шаровой мельнице Retch100 в течение 1 часа (350 об./мин).

Из полученного шликера отливали цилиндры (далее, трубочки) диаметром 11 мм, высотой 20 мм с толщиной стенки 0.33 мм. Затем цилиндры подвергали термообработке с медленным нагревом до 1100 °С для удаления ТПС. После предварительного обжига трубочки спекали при температуре 1650 °С в течение 5 часов на воздухе. После высокотемпературного спекания трубочки имели следующие габариты: диаметр около 9 мм, высота 7 мм, толщина стенки 0.29-0.30 мм.

Следует отметить, что для проведения измерений электропроводности с использованием лабораторной четырехзондовой ячейки от спеченных трубочек вырезали часть стенки, которая служила образцом. Перед размещением образцов в ячейке на них наматывали «потенциаловые» и «токовые» электроды из платиновой проволоки ($d = 0.02 \text{ см.}$), которые фиксировали Pt пастой путем припекания при 1000 °С в течение 1 часа в атмосфере воздуха.

2.16 Изготовление единичного протонно-керамического топливного элемента

Изготовление единичного протонно-керамического топливного элемента трубчатой конструкции (толщиной 300 мкм, высотой 1.5 см и диаметром 1 см) на несущем электролите $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\alpha} + 0.5 \text{ мас. \% Co}_3\text{O}_4$, полученного методом ГШЛ, проводили по ранее разработанной нами технологии [119]. В качестве анодного и катодного составов были использованы Ni- $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ (Ni-LSSCo10) и $\text{LaFe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3 + \text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ (LNF-LSSCo10), соответственно [82]. Анодный материал наносили методом окрашивания на внутреннюю часть и прокаливали в течение 3 ч при 1450 °С. Затем на внешнюю часть трубчатого электролита наносили катодный материал и прокаливали при 1100 °С в течение 1 ч. Коллекторный слой катода LNF + 2 мас.% CuO [82] также наносили на внешнюю часть трубочки и припекали при 1050 °С в течение 2 часов.

2.17 Измерения электрохимических характеристик единичного протонно-керамического топливного элемента

Вольтамперные характеристики топливных ячеек были измерены с использованием измерительного комплекса, состоящего из анализатора частотного отклика и электрохимического интерфейса FRA-1260 и EI-1287 (Solartron). Омические и поляризационные сопротивления катода и анода были идентифицированы методом прерывания тока [120] при помощи измерительного комплекса, состоящего из устройства периодического прерывания тока (электронный ключ), вольтметра и осциллографа. Измерения проводили при температурах 800 и 700 °С. Во время измерений воздух и влажный водород ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 3 \text{ кПа}$) подавали на катод и анод, соответственно.

ГЛАВА 3. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ПРОТОННЫЙ ТРАНСПОРТ В ДОПИРОВАННЫХ $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) МАТЕРИАЛАХ

3.1 Фазовые равновесия в твердых растворах $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)

3.1.1 Твердые растворы $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x=0.03 - 0.1$)

Твердые растворы $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x=0.03 - 0.1$; далее LCSx) были синтезированы цитрат-нитратным методом [121]. На рисунке 3.1 представлены дифрактограммы осушенных порошков $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x=0.03, 0.05, 0.075$ и 0.1). Согласно данным РФА, в исследуемом диапазоне концентраций эти материалы имеют структуру перовскита с орторомбическими искажениями и пространственной группой $Pnma$. При $x \geq 0.05$ на дифрактограммах образцов присутствуют пики, которые идентифицированы как фаза CaSc_2O_4 [122], интенсивность которых растет при повышении концентрации кальция в LCSx. Для LCS3 пиков примесной фазы обнаружено не было. Следовательно, в рассматриваемом нами ряду твердых растворов гомогенен только LCS3.

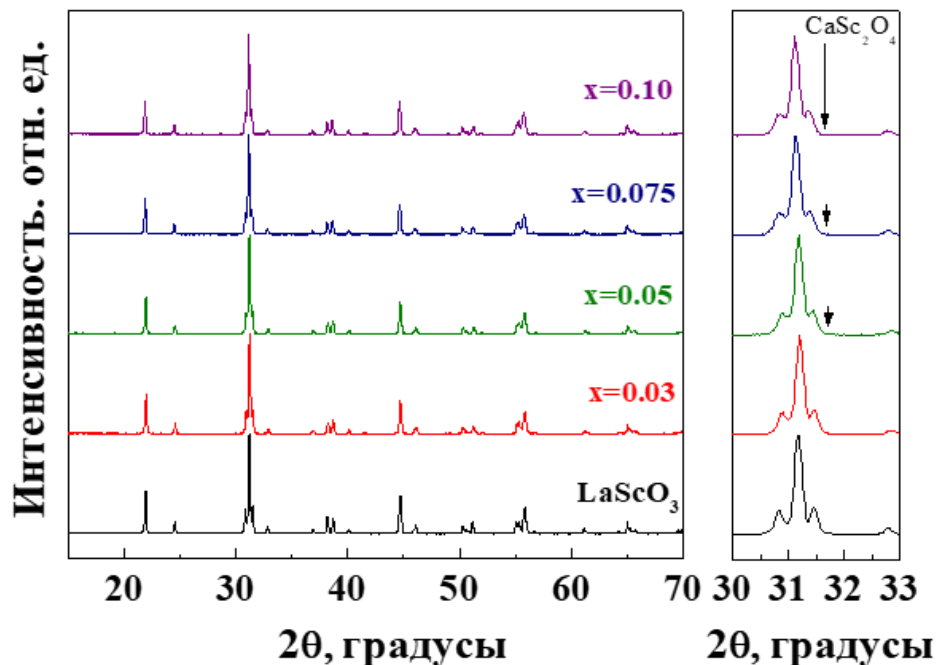
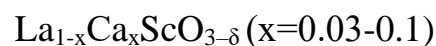


Рисунок 3.1 – Рентгеновские дифрактограммы порошкообразных материалов



Согласно теоретическим расчетам по уравнениям (2.1-2.3), объем элементарной ячейки LCSx линейно уменьшается с повышением концентрации

кальция вследствие того, что по данным Шеннона (Shannon, R. D.) [108] ионный радиус кальция ($r_{Ca^{2+}} = 1.34 \text{ \AA}$) меньше ионного радиуса лантана ($r_{La^{2+}} = 1.36 \text{ \AA}$). Однако, как можно видеть на рисунке 3.2, объем элементарной ячейки LCSx имеет нелинейное поведение при возрастании концентрации кальция: при $x=0.03$ объем элементарной ячейки LCSx уменьшается и находится в хорошем соответствии с рассчитанными значениями, при $x=0.05$ объем элементарной ячейки слегка увеличивается относительно LCS3, а при $x=0.75$ резко возрастает и вплоть до $x=0.1$ остается практически без изменения.

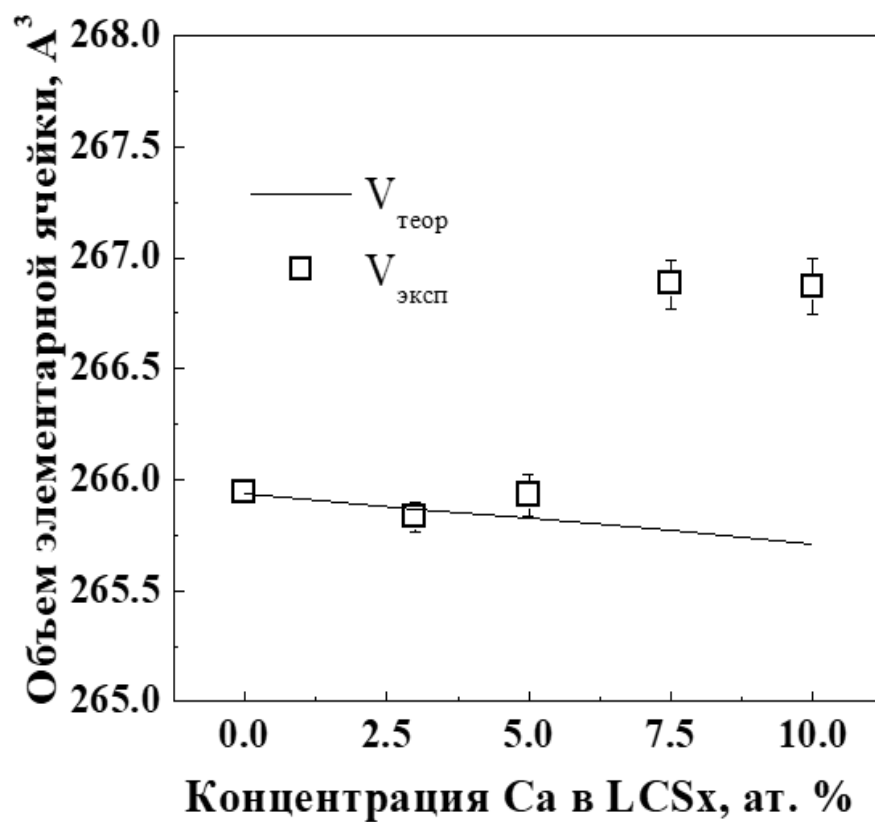


Рисунок 3.2 – Концентрационная зависимость объема элементарной ячейки LCSx

Относительная плотность компактных образцов керамики LCSx, спеченных при 1650 °С, достигает 97-98%. Для оценки морфологии спеченной керамики было проведено исследование их поверхности и поперечного сечения методом РЭМ. Как демонстрирует рисунок 3.3, микроструктура исследуемых образцов керамики беспористая с плотно упакованными зёрнами. На поверхности образца LCS10 наряду с зёрнами основной фазы имеются обогащенные кальцием зёрна примесной фазы с размерами частиц 0.5–2.0 мкм. Это, в свою очередь, привело к тому, что

средний размер зерен керамики LCS10 уменьшился от ~ 2.0 мкм до ~ 1.25 мкм. В то же время для других образцов LCS3 – 7.5 на поверхности керамики примесной фазы обнаружено не было и отмечено увеличение среднего размера зерна в диапазоне 1.0-2.0 мкм при повышении концентрации кальция.

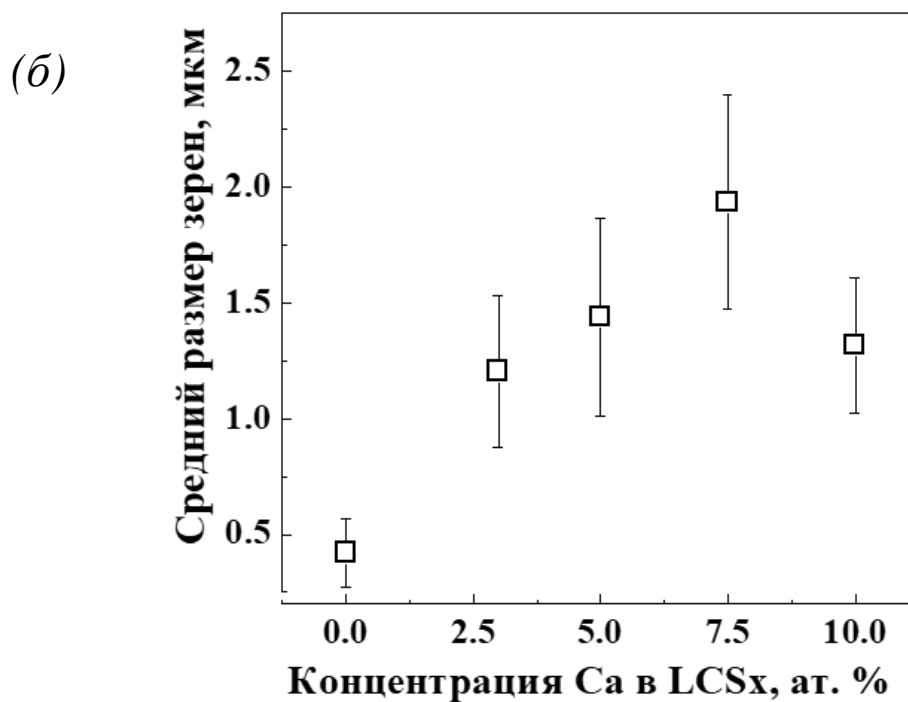
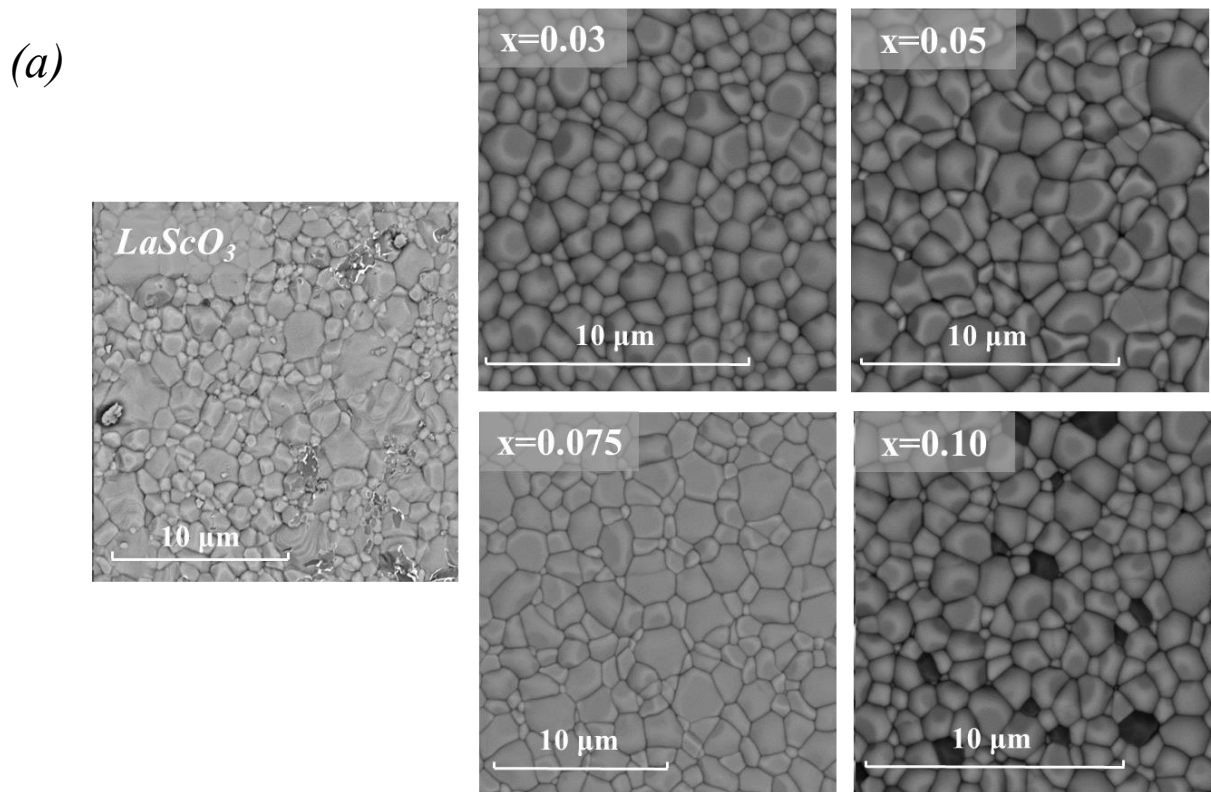


Рисунок 3.3 – (а) РЭМ-изображения поверхности керамических материалов LCS_x ; (б) зависимость среднего размера зерен LCS_x от концентрации допанта

На рисунке 3.4 приведены РЭМ-изображения шлифов поперечного сечения и карты распределения всех катионов. В таблице 3.1 представлены данные количественного рентгеновского энергодисперсионного элементного анализа. Видно, что во всех исследуемых образцах LCS3, LCS5, LCS7.5 и LCS10 имеется две фазово-контрастных области: светло-серая область, где элементный состав близок к номинальному стехиометрическому соотношению для основной фазы (участки 1,3,5,7 таблицы 3.1) и темно-серые зерна, которые обогащены кальцием и скандием (участки 2,4,6,8 таблицы 3.1). Отмечено, что с повышением заданной концентрации кальция, количество участков, где есть скопления кальция, увеличивается. Эти результаты свидетельствуют о неравномерном распределении кальция между двумя фазами и демонстрируют, что для всех LCSx материалов, концентрация кальция в основной фазе значительно меньше заданной, значение которой не превышает ~ 4.4 ат.%. Следовательно, это значение можно считать границей растворимости кальция в объеме зерна LCSx материалов.

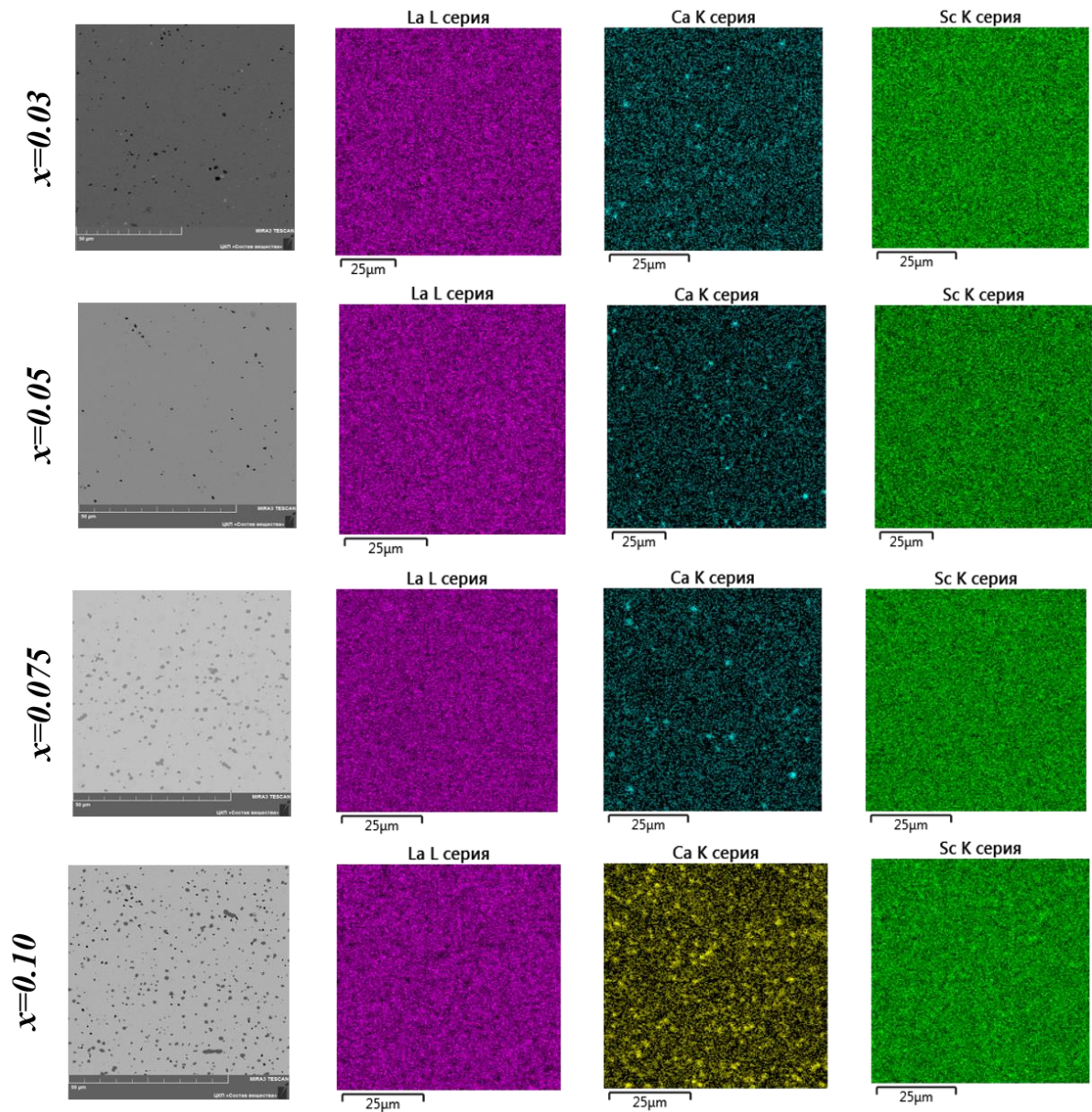


Рисунок 3.4 – РЭМ-изображения поперечного сечения керамических образцов LCSx с картами распределения всех катионов

Таблица 3.1 – Концентрация катионов (в отн. ат.%) в поперечном сечении LCSx материалов, полученные методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии

Заданный состав	Участок	La	Ca	Sc
$\text{La}_{0.97}\text{Ca}_{0.03}\text{ScO}_{3-\delta}$	1	48.70 ± 0.14	1.21 ± 0.05	50.09 ± 0.07
	2	34.9 ± 1.9	18.8 ± 1.7	46.3 ± 1.4
$\text{La}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{ScO}_{3-\delta}$	3	48.08 ± 0.17	1.87 ± 0.07	50.05 ± 0.09
	4	38.1 ± 1.7	20.6 ± 2.9	41.3 ± 1.3

$\text{La}_{0.925}\text{Ca}_{0.075}\text{ScO}_{3-\delta}$	5	47.70 ± 0.09	2.22 ± 0.03	50.08 ± 0.11
	6	38.6 ± 1.3	20.8 ± 2.6	40.6 ± 1.6
$\text{La}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{ScO}_{3-\delta}$	7	48.66 ± 0.05	2.13 ± 0.06	49.21 ± 0.03
	8	29.1 ± 1.2	14.1 ± 1.9	56.8 ± 1.2

Ограниченное растворение Ca^{2+} в позициях La^{3+} приводит к тому, что образуется избыток оксидов скандия и кальция, количество которых тем больше, чем выше концентрация кальция в LCSx . Взаимодействие избытков данных оксидов, по-видимому, и приводит к образованию примесной фазы CaSc_2O_4 [122]. Это могло бы означать, что весь кальций, который не растворился в подрешетке La, принял участие в образовании примесных фаз CaSc_2O_4 , однако по данным РФА было обнаружено увеличение объема элементарной ячейки LCSx , особенно при $x=0.75$ и 0.1 (рисунок 3.3). Из этих данных сделано предположение, что в процессе фазообразования ионы Ca^{2+} ($r_{\text{Ca}^{2+}} = 1.0 \text{ \AA}$ при КЧ=6 [108]) встраиваются не только в подрешетку La, но и в подрешетку Sc ($r_{\text{Sc}^{3+}} = 0.745 \text{ \AA}$ при КЧ=6 [108]), поскольку ранее авторы [123,124] для $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{InO}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{YO}_{3-\delta}$ рассчитали, что энергии растворения оксида кальция как в А-, так и в В-подрешетках очень близкие.

Следует отметить, что полученные данные об ограниченной растворимости кальция в LaScO_3 контрастирует с данными полученными в [32], где авторы указывают на существование непрерывного ряда твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ в широком диапазоне концентраций кальция, $x=0.05-0.20$. В то же время для $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ [122] было показано, что предел растворимости Ca^{2+} находится в диапазоне x от 0.05 до 0.1 . Однако данные о растворимости кальция в указанном оксиде были установлены только по результатам РФА, который имеет низкую чувствительность к следовым количествам примесной фазы, поэтому можно предлагать, что примесная фаза в этих материалах может быть при более низкой концентрации кальция.

Таким образом, на основе полученных данных сделано предположение, что кальций в кристаллической решетке LaScO_3 , как и в других перовскитах $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{InO}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{YO}_{3-\delta}$ [123,124], может растворяться в обеих подрешетках,

причем растворимость его невысокая, что в конечном итоге приводит к образованию кальций-обогащенных примесных фаз, концентрация которых тем больше, чем выше вводимая концентрация кальция. Относительная плотность керамических материалов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x=0.03 - 0.1$) превышает 95 % от теоретического значения.

3.1.2 Твердые растворы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x=0.05 - 0.35$)

Как и LCSx материалы, твердые растворы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x=0.05 - 0.35$, далее LSSx) синтезированы цитрат-нитратным методом [125]. На рисунке 3.5 показаны рентгенограммы предварительно осушенных порошков LSSx, зарегистрированные при комнатной температуре. Согласно полученным данным, твердые растворы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0.05-0.35$) также имеют структуру перовскита с орторомбическими искажениями. Структура $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0.05-0.20$) описывается пространственной группой $Pnma$, в то время как при повышении концентрации стронция до $x \geq 0.25$ происходит смена пространственной группы на $Imma$. Следует отметить, что экспериментальное существование полиморфной модификации в пространственную группу $Imma$ установлено впервые, поскольку в работе [19], где авторы изучали структурные превращения в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ в широком диапазоне концентраций стронция ($x = 0.05-0.35$) указывается информация только о структурном типе материалов без уточнения их пространственной группы. Кроме этого, следует отметить, что полученные данные согласуются с результатами недавней работы [87], где авторами для материалов на основе LaScO_3 теоретически было предсказано наличие дополнительной орторомбической группы $Imma$ при переходе от орторомбической (пр.гр. $Pnma$) к тетрагональной (пр. гр. $I4/mcm$) решетке.

По данным РФА предел растворимости исследуемого ряда твердых растворов находится в диапазоне концентраций стронция $x=0.30-0.35$, поскольку при $x=0.35$ на рентгенограмме обнаружены пики, соответствующие фазе Sc_2O_3 . Этот результат согласуется с данными, полученными в [19], где показано, что граница области гомогенности твердых растворов LSSx соответствует $x = 0.325$.

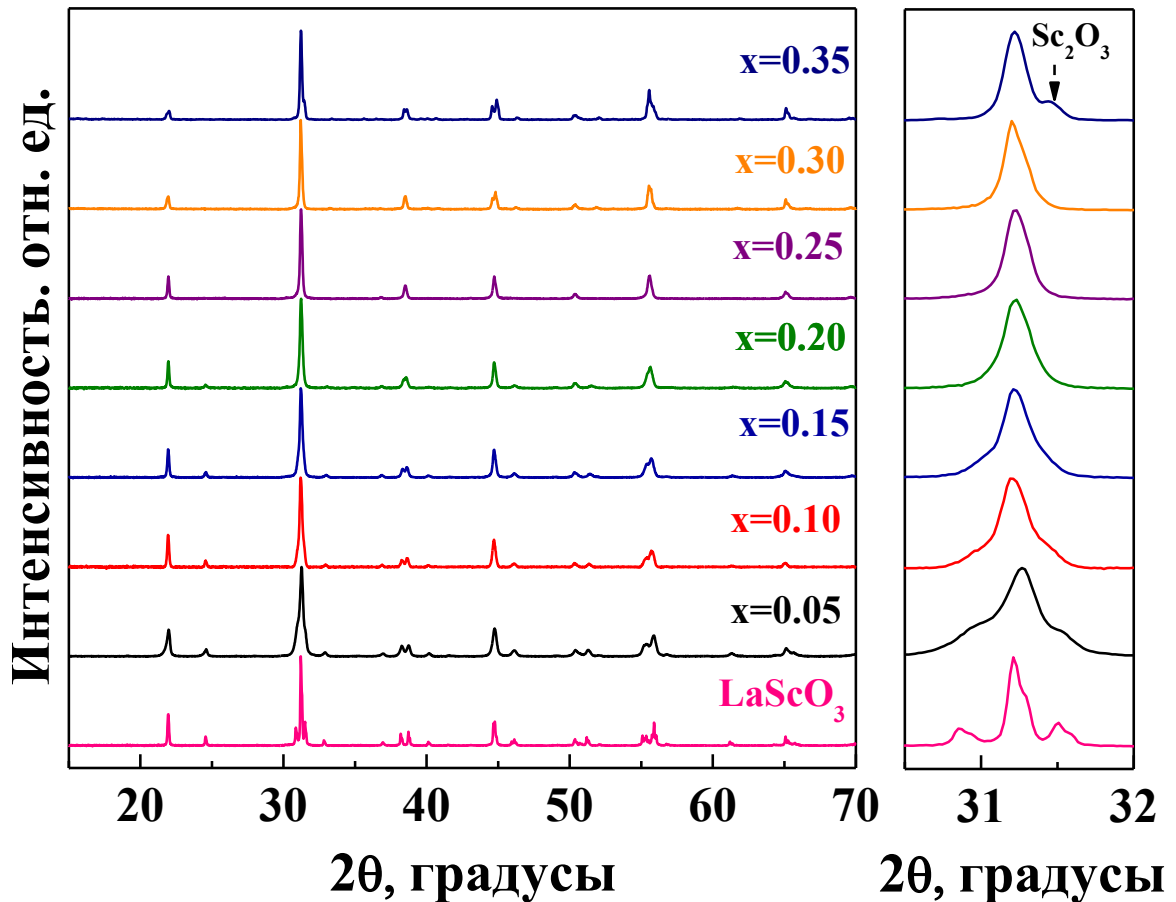


Рисунок 3.5 – Рентгеновские дифрактограммы порошкообразных $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x=0.05 - 0.35$) материалов

Согласно расчетам по уравнениям (2.1-2.3) теоретический объем элементарной ячейки LSSx материалов линейно увеличивается при повышении концентрации стронция, что обусловлено различием в ионных радиусах основного катиона La ($r\text{La}^{3+} = 1.36 \text{ \AA}$ КЧ=12 [108]) и допанта Sr ($r\text{Sr}^{2+} = 1.44 \text{ \AA}$ КЧ=12 [108]). Однако по нашим данным поведение объема при повышении концентрации стронция является нелинейным с максимумом при $x=0.10$ (рисунок 3.6(a)). При концентрации стронция $x \geq 0.15$ наблюдается заметное отклонение объемов от теоретических значений. В [74] Строевой (Stroeva A. Yu.) с соавт. и в [19] Като (Kato H.) с соавт. были получены подобные тенденции поведения объема элементарной ячейки при изменении концентрации стронция для образцов без предварительного осушения. К сожалению, в этих работах авторы не приводят обсуждения такого поведения объема элементарной ячейки LSSx материалов.

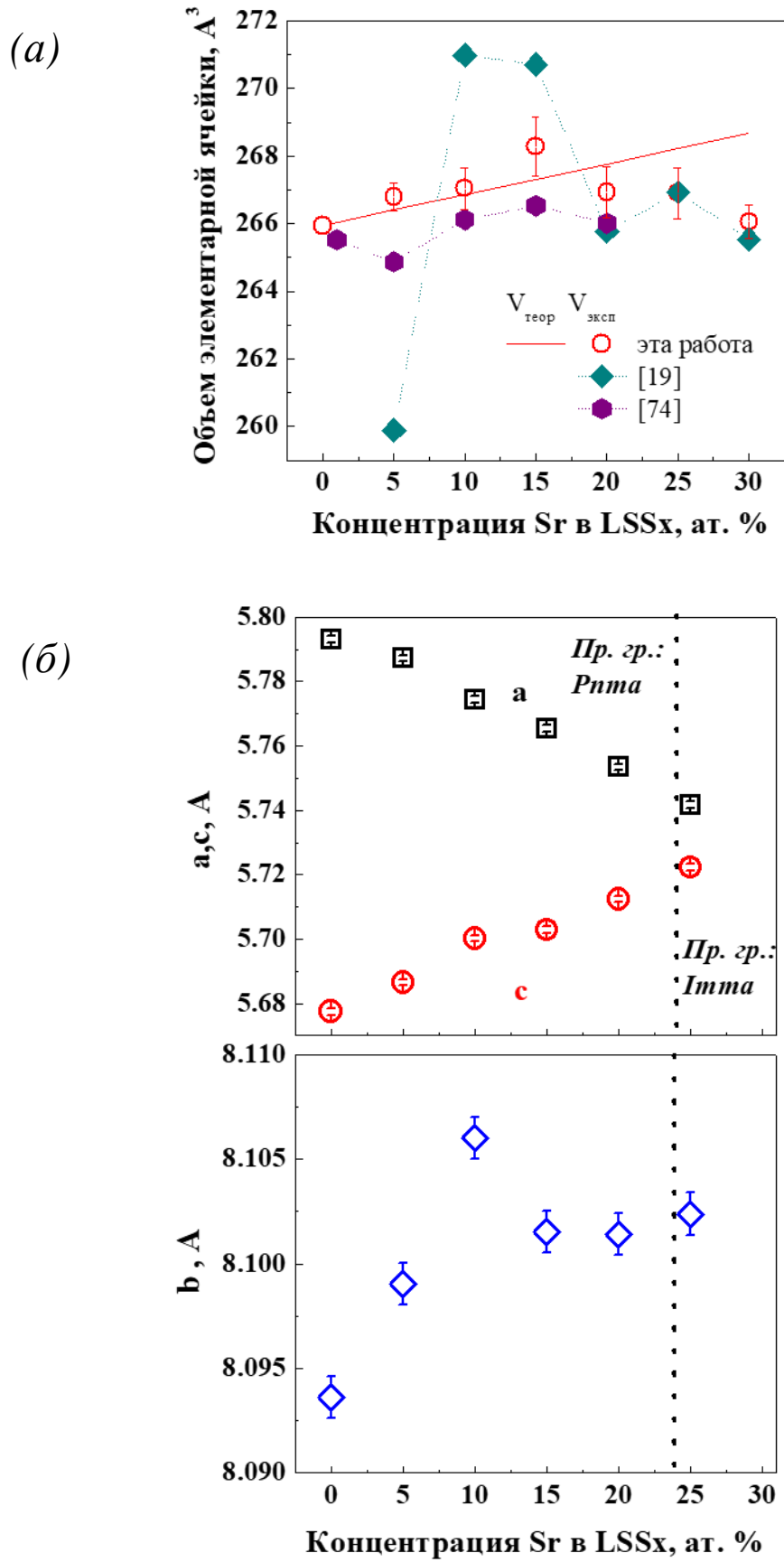


Рисунок 3.6 – (а) Концентрационная зависимость объёма и (б) параметров элементарной ячейки LSSx

На рисунке 3.6 (б) показаны параметры элементарной ячейки LSSx образцов. Как можно видеть, с повышением концентрации стронция параметр a – линейно уменьшается, при этом параметр c – линейно увеличивается. В то же время параметр b демонстрирует нелинейное поведение с максимумом при $x=0.10$. Уменьшение параметра b при $x \geq 0.15$ вероятно вызывает постепенное снижение объема элементарной ячейки LSSx ($x \geq 0.15$) образцов (рисунок 3.6 (а)). Сходное изменение параметров элементарных ячеек при высоких концентрациях стронция ($x \geq 0.15$) показаны в работе [19]. Такое поведение параметров элементарных ячеек свидетельствует о том, что с увеличением концентрации стронция происходит постепенное изменение сингонии от ромбической к тетрагональной, которую LSS32.5 имеет при комнатной температуре в [19].

Относительная плотность керамических образцов, рассчитанная по формуле (2.4) (раздел 2.5), практически не изменяется для $0.05 \leq x \leq 0.15$ и составляет порядка 97-98 %, в то время как для $x=0.20$ она снижается до ~90 %, а для $x=0.25$ – до ~86 %. В случае LSS30 и LSS35 получены значения относительной плотности ~ 95%. Следует отметить, что ранее для LSSx материалов отмечалось плохое спекание, но при более высокой концентрации стронция, $0.325 \leq x \leq 0.50$ [19].

На рисунке 3.7 показаны РЭМ-изображения поверхности LSS5-35 керамических материалов. Они иллюстрируют, что для всех образцов наблюдается беспористая микроструктура с плотно упакованными зёрнами. Как можно видеть, LSS30 и LSS35 помимо основной фазы содержат зёрна примесной фазы Sc_2O_3 , средний размер которой составляет ~1-2 мкм, хотя по данным РФА для LSS30 наличие этой фазы не было зарегистрировано. Вероятно, это обусловлено пределом чувствительности метода РФА, где пики от следов примесной фазы находились на уровне фона и поэтому не были идентифицированы. Наличие примесной фазы, вероятно, привело к повышению относительной плотности керамических образцов до ~ 95% с одновременным уменьшением среднего размера зёрен керамики (рисунок 3.8). В то же время, для остальных образцов отмечен линейный рост зёрна в ряду LSS5-LSS25, который варьируется в диапазоне 0.9-2.0 мкм.

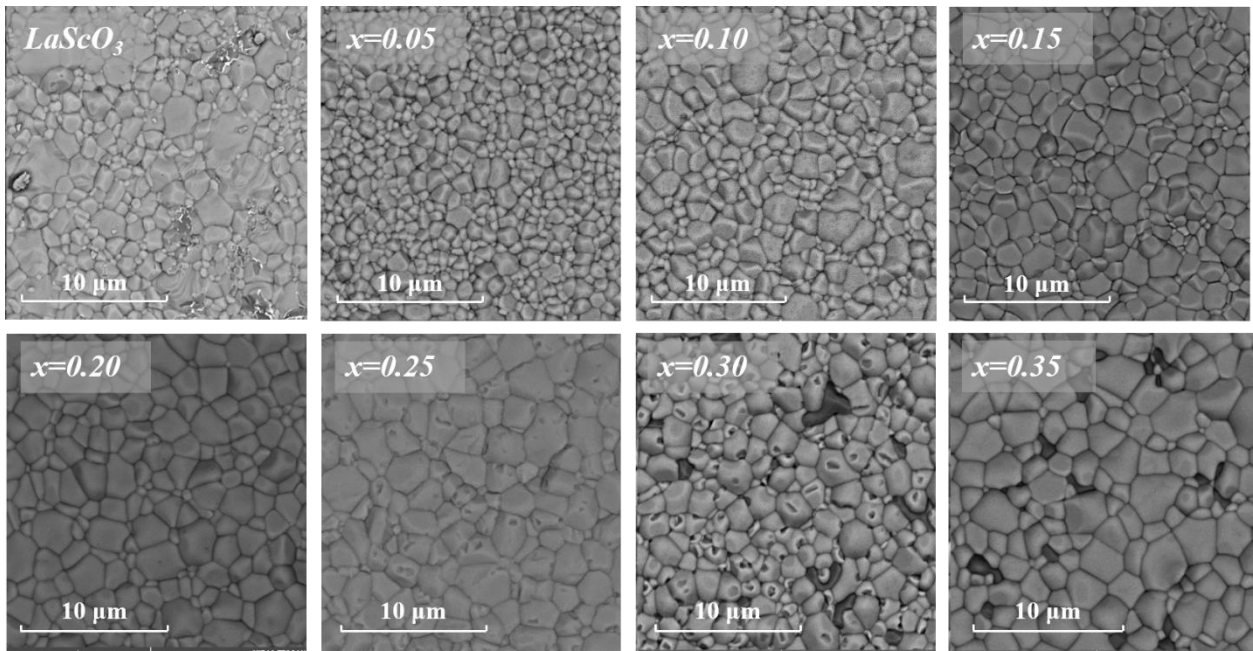


Рисунок 3.7 – РЭМ-изображения поверхности керамических материалов LSSx

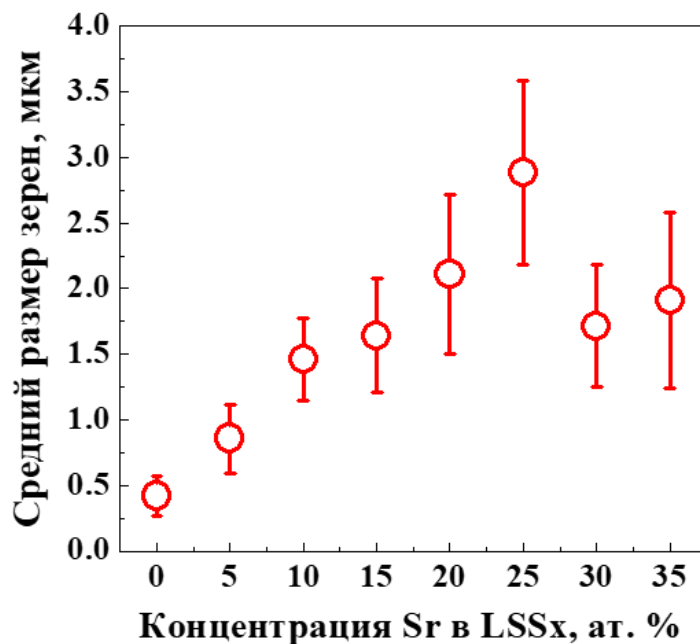


Рисунок 3.8 – Концентрационная зависимость среднего размера зерен LSSx

Как иллюстрирует рисунок 3.9, шлифы поперечного сечения керамических образцов, LSS5-LSS25, гомогенны и согласно картам распределения катионов, La, Sr и Sc имеют однородное распределение. Данные количественного элементного анализа (таблица 3.2) свидетельствуют, что соотношение катионов в А и В позициях близко к номинальному составу образца. Однако относительное содержание Sr немного меньше заданного. Это может быть связано с

неоднородным распределением допанта в объеме зерна и по его границам, вследствие сегрегации стронция к границам зерен [126]. Ранее методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии для $\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{ScO}_{3-\delta}$ [127] было показано, что концентрация Sr относительно La выше на поверхности зерна, чем в объеме.

Таблица 3.2 – Концентрации катионов (в отн. ат.%) в поперечном сечении LSSx материалов, полученные методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии

Заданный состав	La	Sr	Sc
$\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{ScO}_{3-\delta}$	47.94±0.11	2.01±0.09	50.05±0.19
$\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{ScO}_{3-\delta}$	45.38±0.15	4.22±0.10	50.40±0.21
$\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{ScO}_{3-\delta}$	42.19±0.17	6.90±0.20	50.91±0.19
$\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{ScO}_{3-\delta}$	40.36±0.21	8.92±0.20	50.72±0.24
$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{ScO}_{3-\delta}$	37.94±0.22	11.70±0.23	50.36±0.21

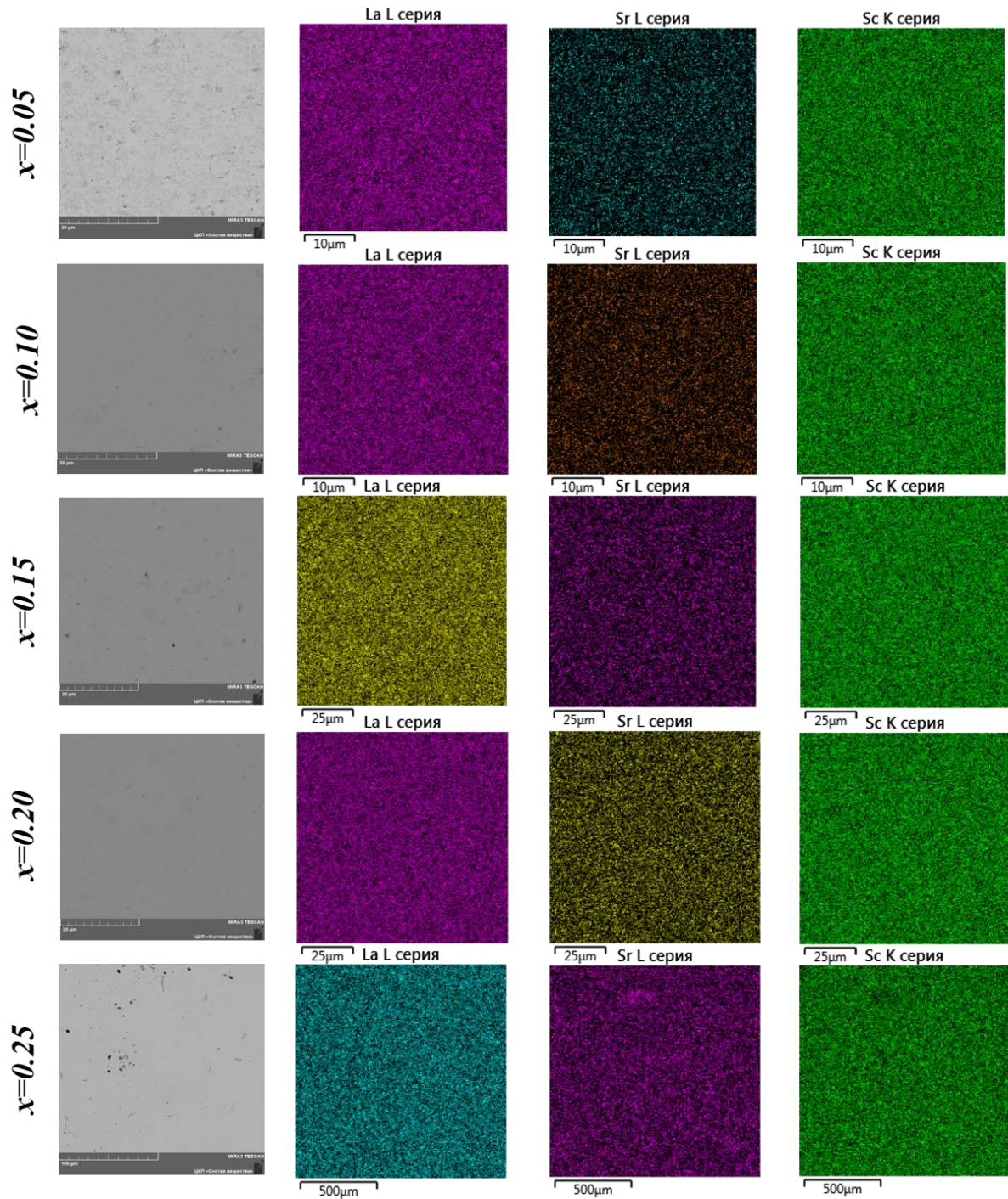


Рисунок 3.9 – РЭМ-изображения поперечного сечения керамических образцов LSS_x с картами распределения катионов

Таким образом, опираясь на данные фазового анализа и исследования микроструктуры, следует полагать, что граница области однофазности для LSS_x находится в диапазоне $x=0.25-0.30$, а не ограничивается $x=0.325$, как указано в работе [19], где она была установлена только с использованием данных РФА. Относительная плотность однофазных керамических материалов $La_{1-x}Sr_xScO_{3-\delta}$

($x=0.05 - 0.20$) составляет более 90 %, при этом дальнейшее повышение концентрации стронция до $x=0.25$ приводит к снижению плотности до $\sim 86\%$.

3.1.3 Твердые растворы $La_{1-x}Ba_xScO_{3-\delta}$ ($x=0.025 - 0.1$)

Твердые растворы $La_{1-x}Ba_xScO_{3-\delta}$ ($x=0.025 - 0.1$) также синтезированы цитрат-нитратным методом [128]. На рисунке 3.10 представлены рентгеновские дифрактограммы предварительно осушенных порошков $La_{1-x}Ba_xScO_{3-\delta}$ ($x=0.025 - 0.1$). Как можно видеть, материалы $La_{1-x}Ba_xScO_{3-\delta}$ гомогенны во всем исследуемом диапазоне концентраций Ba. Это не противоречит данным Ли (Lee et. al.) с соавт. [27], которые проанализировали фазовый состав $La_{1-x}Ba_xScO_{3-\delta}$ в широком диапазоне концентраций Ba ($x=0.05 - 0.5$).

Согласно рентгеновским данным, исследуемые материалы LBSx ($x=0.025-0.1$) имеют орторомбическую структуру с пространственной группой $Pnma$. Повышение концентрации Ba приводит к увеличению объема элементарной ячейки (рисунок 3.11) из-за того, что ионный радиус Ba ($r_{Ba^{2+}} = 1.61 \text{ \AA}$ КЧ=12 [108]) больше ионного радиуса La ($r_{La^{3+}} = 1.36 \text{ \AA}$ КЧ=12 [108]), что находится в хорошем соответствии со значениями теоретических объемов элементарной ячейки, рассчитанных по уравнениям (2.1-2.3) [128].

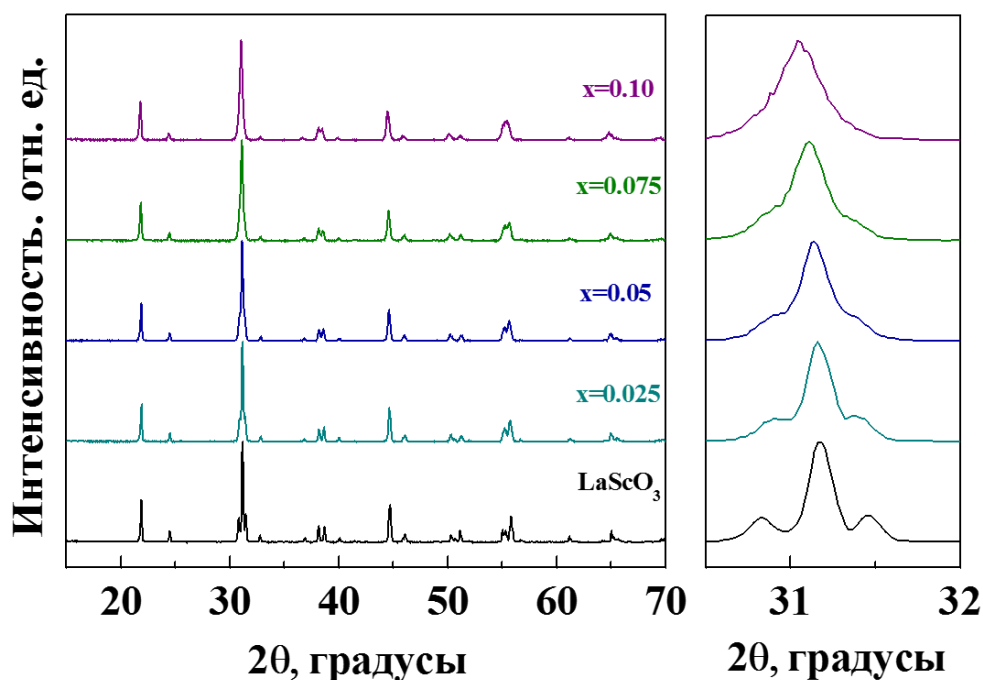


Рисунок 3.10 – Рентгеновские дифрактограммы порошкообразных $La_{1-x}Ba_xScO_{3-\delta}$ ($x=0.025 - 0.1$) материалов

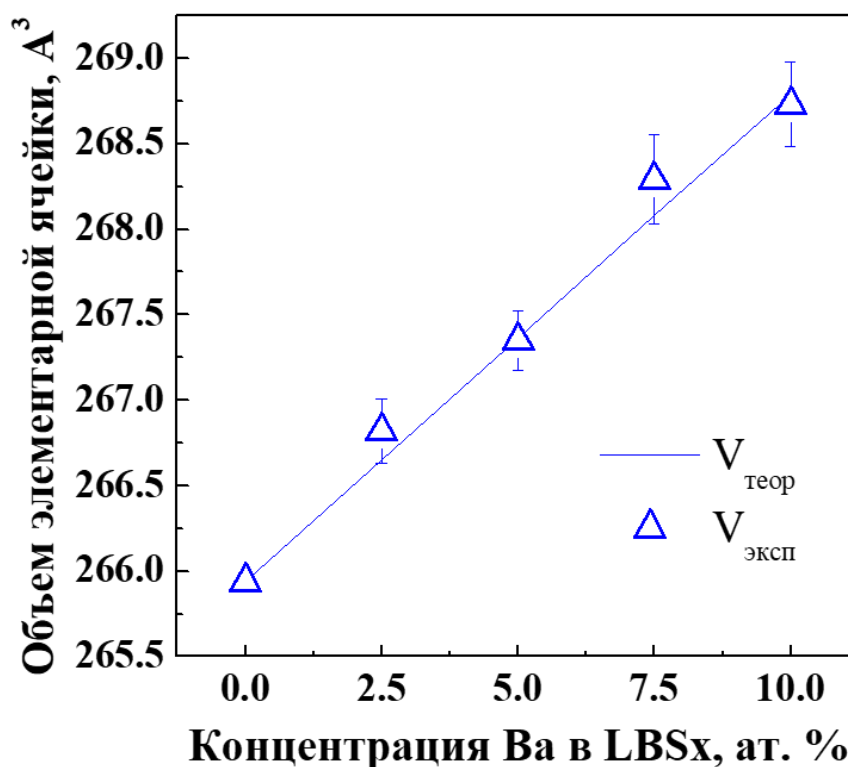


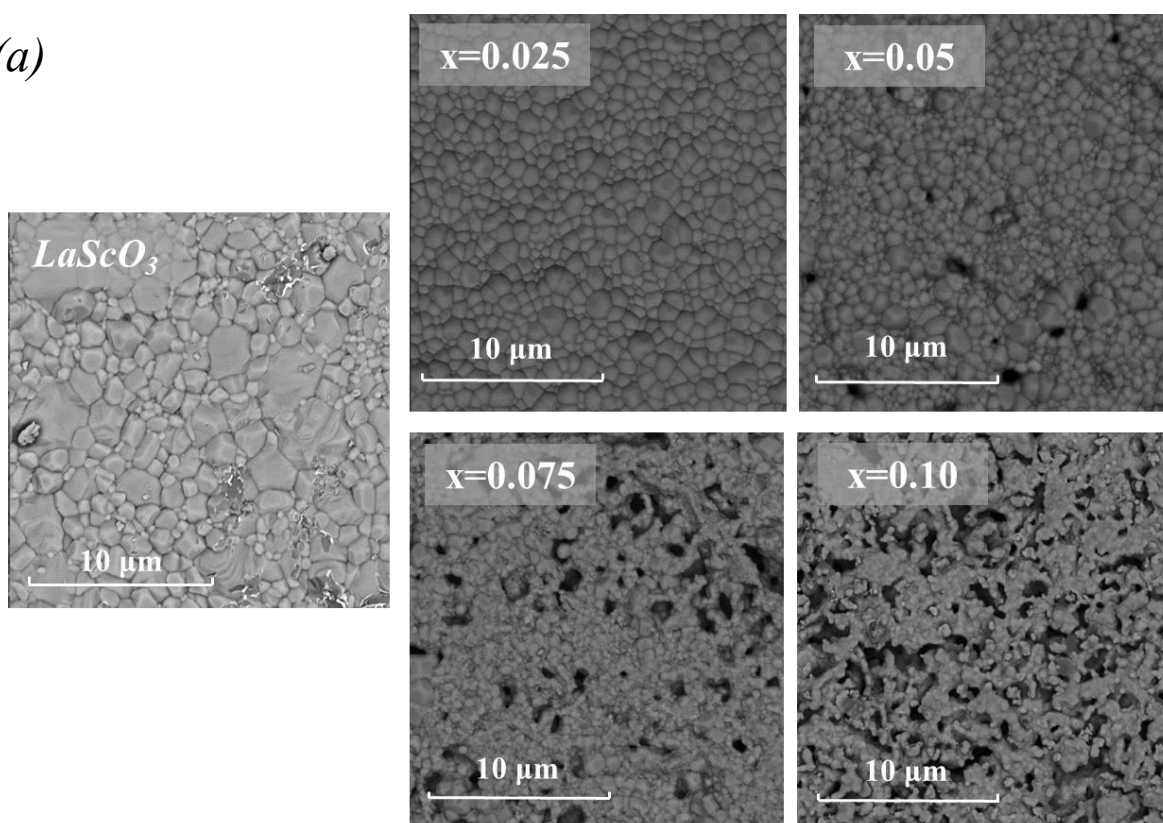
Рисунок 3.11 – Концентрационная зависимость объёма элементарной ячейки LBSx

Относительная плотность спеченных керамических материалов уменьшается с повышением концентрации бария от ~94% для $x=0.025$ до ~76% для $x=0.1$ (рисунок 3.12(а)). Средний размер зерен имеет аналогичную тенденцию: он уменьшается с увеличением концентрации бария (рисунок 3.12(б)) [128]. Обе эти тенденции свидетельствуют об ухудшении спекания керамики на основе LaScO_3 , которое вызвано наличием Ва, поскольку для Ca- и Sr-допированных материалов на основе LaScO_3 при аналогичной концентрации допанта снижения плотности не наблюдалось. Эта информация о затрудненном спекании керамики $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x=0.025 - 0.1$) получена впервые, поскольку ранее в работе [27] информация о плотности керамики $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{ScO}_{3-\alpha}$ ($x=0.05-0.5$), спеченной при 1600 °C (10 ч), не указана, при этом их объемная проводимость была изучена в широком диапазоне концентрации Ва.

Согласно данным литературы, аналогичное поведение при спекании керамики, когда допантом является Ва, наблюдали Касьянова (Kasyanova, A.V.) с соавт. [129] для $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{YbO}_{3-\delta}$ ($x=0.03-0.10$) материалов. В этой работе авторы отметили, что при температуре спекания равной 1400 °C (5 ч) происходит

ухудшение спекания керамики на основе LaYbO_3 , при $x \geq 0.05$. В тоже время авторам в работе [130] удалось получить керамику $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{YbO}_{3-\delta}$ ($x=0.02, 0.06$ и 0.10) с относительной плотностью 96 % от теоретической после длительного спекания (10 ч) при температуре 1700 °C. Следовательно, исходя из этих данных, вероятно, получение газоплотной La-содержащей керамики, где допантом является Ba, возможно только после спекания при повышенных температурах или/и в течение длительного времени. Поэтому, на примере LBS5 мы попробовали получить плотную керамику путем дополнительного ее обжига в вакуумной печи при температуре 1800 °C в течение 2 часов с использованием засыпки того же состава [128].

(a)



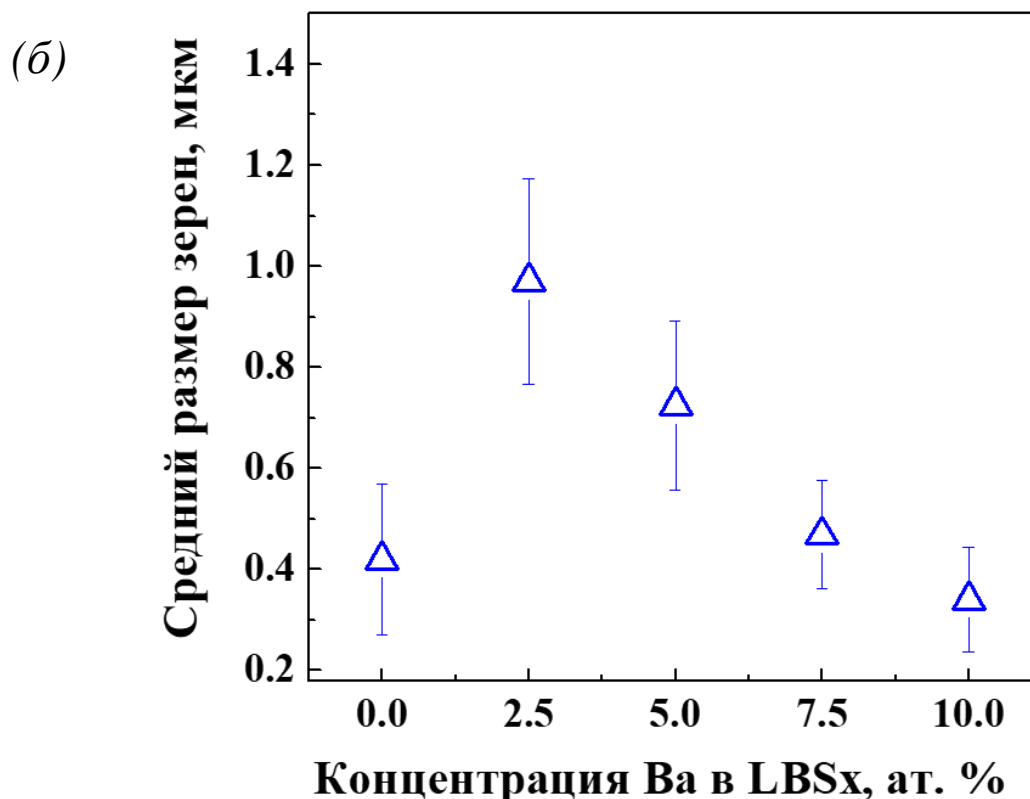


Рисунок 3.12 – (а) РЭМ-изображения поверхности керамических материалов LBSx; (б) концентрационная зависимость среднего размера зерен LBSx

На рисунке 3.13 показаны РЭМ-изображения поверхности и поперечного сечения керамического материала LBS5, полученного после дополнительного вакуумного спекания. Как можно видеть из рисунка 3.13(а), после вакуумного спекания получена беспористая микроструктура с плотно упакованными зернами (относительная плотность керамики достигает 98%), средний размер которых составляет 7.08 ± 1.19 мкм. РЭМ-изображения шлифа поперечного сечения подтверждает отсутствие закрытых пор в объеме керамического материала (рисунок 3.13(б)). Кроме этого, отмечается, что поперечное сечение LBS5 гомогенно и имеет однородное распределение всех катионов (La, Ba и Sc) [128].

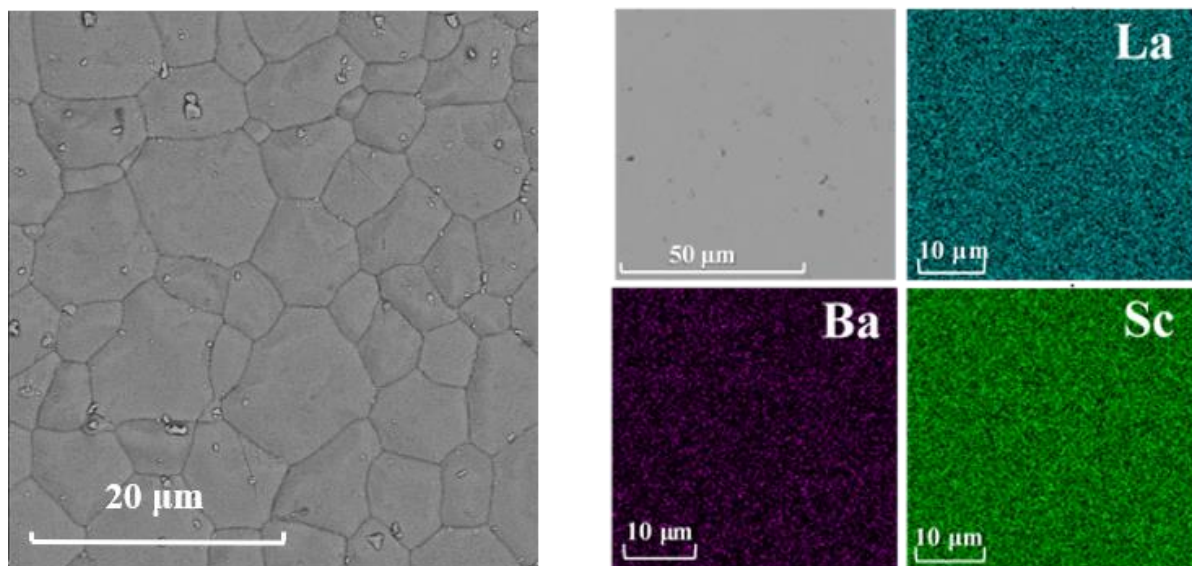


Рисунок 3.13 – РЭМ-изображения керамического материала LBS5, полученного после дополнительного вакуумного спекания: (а) поверхности и (б) поперечного сечения с картами распределения катионов

Данные количественного анализа элементов собраны в таблице 3.3 и показывают, что соотношение катионов в позициях А и В практически соответствует номинальному составу образца. Кроме этого, следует отметить, что количество Ва относительно La очень близко заданному, что свидетельствует о том, что испарения бария при высокотемпературном спекании в данном случае не происходит [128].

Таблица 3.3 – Концентрации катионов (в отн. ат.%) в поперечном сечении LBS5, полученные методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии

Образец	La	Ba	Sc
La _{0.95} Ba _{0.05} ScO _{3-δ} после вакуумного спекания	47.25±0.22	2.42±0.18	50.33±0.23

Таким образом, согласно полученным данным, в исследуемом концентрационном диапазоне, твердые растворы La_{1-x}Ba_xScO_{3-δ} (x=0.025 - 0.1) являются однофазными. Однако, с повышением концентрации Ва ухудшается спекаемость керамики La_{1-x}Ba_xScO_{3-δ}. Решением этой проблемы может быть

дополнительное высокотемпературное вакуумное спекание $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ в засыпке аналогичного состава.

3.1.4 Краткое заключение

В разделе 3.1 представлены результаты синтеза керамических образцов твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) цитрат-нитратным методом, которые были спечены при температуре 1650 °С в течение 5 ч в атмосфере воздуха. В ходе аттестации полученных керамических образцов по фазовому и химическому составу, а также микроструктуре, было обнаружено, что природа допанта и его концентрация оказывает различное влияние на фазовое равновесие и спекаемость материалов на основе LaScO_3 . В целом, можно заключить, что с повышением ионного радиуса допанта растворимость его в кристаллической решетке LaScO_3 растет, а спекаемость и средний размер зерен, наоборот, уменьшаются. Данных о фазовом составе и микроструктуре недостаточно, чтобы сделать выбор в пользу одного из допантов для LaScO_3 . Поэтому в следующем разделе будет рассмотрено влияние природы допанта на физико-химические свойства материалов на основе LaScO_3 . Для этого нами были выбраны керамические образцы составов $\text{La}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{ScO}_{3-\delta}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). Однако сразу следует указать, что физико-химические свойства LBS5 были исследованы на плотном образце, полученном после дополнительного высокотемпературного вакуумного спекания, а LCS5 – с учетом наличия у него малого количества примесной фазы.

3.2 Влияние природы допанта на физико-химические и транспортные свойства керамических материалов $\text{La}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{ScO}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)

3.2.1 Термогравиметрический анализ процесса гидратации $\text{La}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{ScO}_{3-\delta}$

На рисунке 3.14 показана температурная зависимость концентрации протонов в образцах LCS5, LSS5 и LBS5, рассчитанных с использованием формулы (2.7).

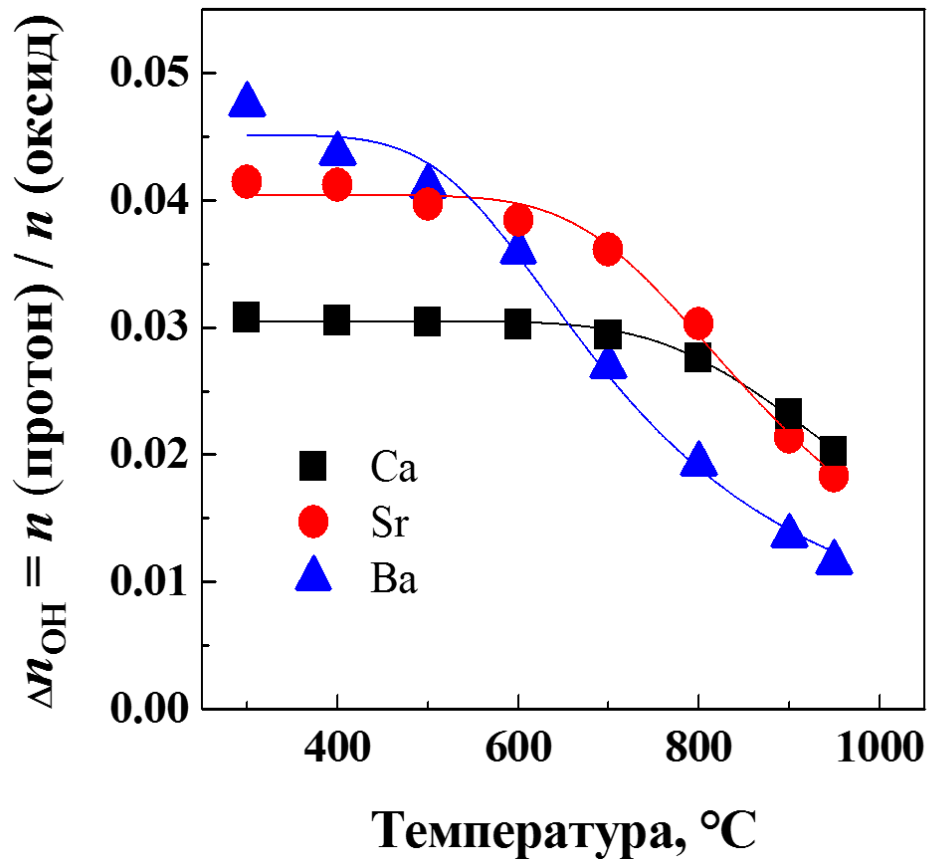


Рисунок 3.14 – Температурная зависимость концентрации протонов для LCS5, LSS5 и LBS5

Поскольку исследования были проведены вплоть до условий полного насыщения, максимальная концентрация протонов в LCS5, LSS5 и LBS5 определяется концентрацией акцепторной примеси в оксиде и согласно данным АЭС (таблица 3.4) должна быть равна 0.05. Как можно видеть из рисунка 3.14(б), эффективная концентрация протонов растет с увеличением ионного радиуса допанта, но для всех исследуемых материалов не достигает максимального уровня насыщения. Такое поведение эффективной концентрации протонов для LCS5, LSS5 и LBS5 находится в согласии с данными элементного анализа шлифов поперечного сечения этих материалов (таблицы 3.1-3.3) и обусловлено несоответствием фактической концентрации допанта в объеме зерна заданному значению. Интересно отметить, что аналогичная тенденция поведения эффективной концентрации протонов в зависимости от ионного радиуса допанта, которая также не достигает максимального уровня насыщения, была получена Окуямой (Окуяма, Y.) и др. для $\text{La}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{YbO}_{3-\delta}$ (M=Ca, Sr, Ba) [30]. Однако причин такого поведения образцов в зависимости от химической природы допанта авторы

не указывают, также они не представляют данные о фактическом химическом составе исследуемых образцов.

Таблица 3.4 – Концентрации катионов (в отн. ат.%) в объеме $\text{La}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{ScO}_{3-\delta}$ (M=Ca, Sr, Ba) материалов, полученные методом АЭС

Заданный состав	La	M=Ca, Sr, Ba	Sc
$\text{La}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{ScO}_{3-\delta}$	47.49±0.06	2.50±0.05	50.01±0.08
$\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{ScO}_{3-\delta}$	47.51±0.06	2.49±0.07	50.00±0.09
$\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{ScO}_{3-\delta}$	47.49±0.04	2.49±0.02	50.02±0.07

Из полученных температурных зависимостей концентрации протонов с использованием формул (2.8-2.9) были рассчитаны термодинамические параметры - энтальпия ΔH_{hydr} и энтропия ΔS_{hydr} гидратации, значения которых представлены в таблице 3.5. Отмечается, что значения энтальпии гидратации становятся более положительными с увеличением ионного радиуса допанта, т.е. в ряду LCS5→LSS5→LBS5. Это находится в хорошем соответствии с увеличением разности электроотрицательности La и допанта (Ca, Sr, Ba), где электроотрицательность растет в ряду Ba→Sr→Ca. Ранее подобная тенденция поведения энтальпии гидратации была показана при увеличении разности электроотрицательности В и А-катионов [5,49].

Таблица 3.5 – Значения ΔH_{hydr} , ΔS_{hydr} и x_{eff} для $\text{La}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{ScO}_{3-\delta}$ (M=Ca, Sr, Ba) материалов

	Ca	Sr	Ba
ΔH_{hydr} , кДж/моль	-133±6	-119±9	-85±6
ΔS_{hydr} , Дж/моль·К	-126±5	-123±7	-106±6
x_{eff}	0.0300±0.0001	0.0400±0.0005	0.046±0.001

3.2.2 Транспортные свойства $La_{0.95}M_{0.05}ScO_{3-\delta}$

3.2.2.1. Проводимость объема и границ зерен

Согласно данным микроструктурного анализа (рисунки 3.3, 3.8 и 3.12), средний размер зерен керамических материалов $La_{0.95}M_{0.05}ScO_{3-\delta}$ значительно отличается. Поэтому, чтобы оценить влияние микроструктуры $La_{0.95}M_{0.05}ScO_{3-\delta}$ образцов на их протонную проводимость был использован метод электрохимической импедансной спектроскопии, который позволяет разделять вклады объема и границ зерен из общего сопротивления.

На рисунке 3.15 представлены температурные зависимости объемной и граничнозеренной проводимости исследуемых материалов. Как иллюстрирует рисунок 3.15(а), объемные и граничнозеренные проводимости LSS5 и LBS5 сопоставимы в исследуемом температурном диапазоне, а LCS5 имеет самые низкие значения объемной проводимости, что обусловлено низкой концентрацией протонов в этом материале (таблица 3.5). Такое поведение вкладов объема и границ зерен хорошо объясняется различием концентрации протонных дефектов OH_{\circ} в исследуемом диапазоне температур (рисунок 3.14).

Энергии активации объемной проводимости для LCS5, LSS5 и LBS5 близкие и равны 0.64, 0.66 и 0.68 эВ, соответственно. Значения энергии активации граничнозеренной проводимости для LCS5, LSS5 и LBS5 выше по сравнению с энергией активации объемной проводимости и равны 0.99, 0.84 и 0.74 эВ для LCS5, LSS5 и LBS5 материалов, соответственно. Следует отметить, что рассчитанные значения энергии активации объемной и граничнозеренной проводимости для LCS5, LSS5 и LBS5 близки к литературным значениям, полученных ранее для $La_{1-x}Ba_xScO_{3-\alpha}$ ($x=0.05-0.50$) [19] и $La_{1-x}Sr_xScO_{3-\alpha}$ ($x=0.01-0.1$) [25, 29, 33].

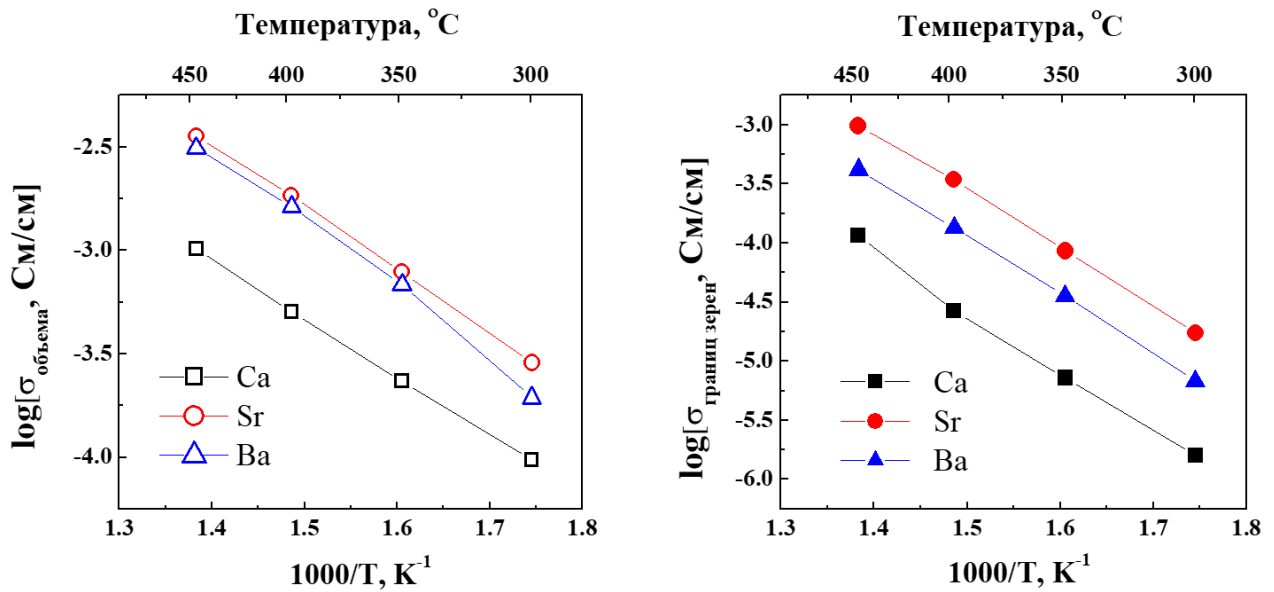


Рисунок 3.15 – (а) Температурные зависимости объемной и граничнозеренной проводимостей LCS5, LSS5 и LBS5 материалов во влажном воздухе ($p_{H_2O} = 2.8$ кПа); (б) температурные зависимости удельных значений граничнозеренной проводимости, приведенные на протяженность границ зерен LCS5, LSS5 и LBS5 материалов

3.2.2.2 Общая и парциальные проводимости

На рисунке 3.16 представлены температурные зависимости общей проводимости LCS5, LSS5 и LBS5 в окислительной среде (воздухе) при двух значениях парциального давления воды ($p_{H_2O} = \leq 0.1$ и 2.8 кПа) и в восстановительной атмосфере (водороде) при $p_{H_2O} = 2.8$ кПа, измеренные четырехзондовым методом на постоянном токе. Дополнительно на рисунок 3.16(а) нанесены значения общей проводимости, полученные методом электрохимического импеданса. Отмечается хорошее согласование значений проводимостей, полученных на постоянном и переменном токе, в пересекающемся температурном диапазоне.

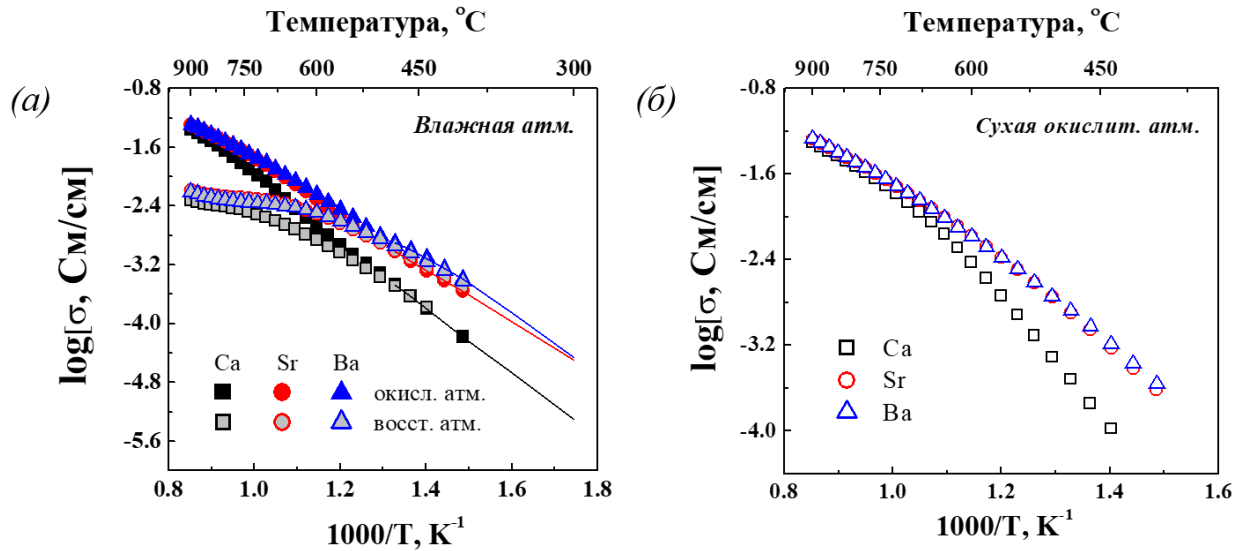


Рисунок 3.16 – Температурные зависимости общей электропроводности LCS5, LSS5 и LBS5 материалов во влажных ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 2.8 \text{ кПа}$) окислительной и восстановительной атмосферах (а) и сухой ($p_{\text{H}_2\text{O}} = \leq 0.1 \text{ кПа}$) окислительной атмосфере (б), измеренные четырехзондовым методом (точки) и методом электрохимической импедансной спектроскопии (линии на рисунке (а))

Согласно данным рисунка 3.16, как в окислительной, так и в восстановительной атмосфере во всем температурном диапазоне общая проводимость LCS5 ниже проводимости остальных материалов LSS5 и LBS5, особенно в области пониженных температур. Такое поведение общей проводимости LCS5 обусловлено более низкой концентрацией кальция в объеме основной фазы (таблица 3.1), и, следовательно, меньшей концентрацией протонов (таблица 3.5). В то же время в исследуемых атмосферах в области температур 900-700 °C значения проводимостей LSS5 и LBS5 сопоставимы, однако при более низких температурах (700-400 °C) проводимость LBS5 становится немного выше проводимости LSS5, что можно также объяснить различной концентрацией протонов (рисунок 3.14).

Как можно видеть из рисунка 3.16, полученные температурные зависимости для выбранных материалов, в окислительной атмосфере имеют практически линейный вид, в то время как в восстановительной атмосфере наблюдается перегиб, вызванный суперпозицией двух типов ионного переноса - протонного и

кислород-ионного. Кроме этого, для всех исследуемых материалов в области повышенных температур (900-700 °С) значения электропроводности во влажной окислительной и восстановительной атмосферах сильно отличаются, в то время как при температурах ниже 500 °С, они становятся сопоставимыми. Также отмечено, что влияние влажности воздуха на проводимость материалов в области высоких температур очень слабое, но со снижением температуры оно становится значительным. Такое поведение общих проводимостей исследуемых материалов свидетельствует о высоком вкладе дырочной проводимости в условиях воздуха при высокой температуре, который с понижением температуры уменьшается, приводя к увеличению доли ионного (в т.ч. протонного) переноса.

Парциальная протонная и кислород-ионная проводимость были рассчитаны из зависимостей $\sigma_i = f((pO_2)^{1/4})$, полученных при двух значениях $pH_2O = 2.8$ и 0.1 кПа с использованием уравнений (2.25) и (2.26), где значения α , σ_H^* и σ_O^* для LCS5, LSS5 и LBS5 материалов были получены из решения уравнений (2.29) и (2.30). В таблице 3.6 представлены рассчитанные значения α , σ_H^* и σ_O^* для LCS5, LSS5 и LBS5 материалов. Из полученных значений α , принимая во внимание эффективную концентрацию допанта в LCS5, LSS5 и LBS5 (таблица 3.6), по уравнению (2.28) были рассчитаны равновесные константы гидратации K_H , которые затем были сопоставлены с экспериментальными K_H , полученными в ТГА. Отмечено, что при расчете получены несколько меньшие значения K_H , чем экспериментальные, что может быть обусловлено влиянием реакции окисления (1.4), поскольку измерения электропроводности проводили на воздухе, а ТГА – в аргоне. Другой причиной различия констант гидратации может являться низкая точность вычисления значений α по уравнению (2.30) из-за малой разницы в наклонах зависимостей $\sigma_i = f((pO_2)^{1/4})$ в сухой и влажной атмосфере. Следовательно, необходимо иметь в виду, что это будет вносить небольшие погрешности при расчете парциальных проводимостей по уравнениям 2.25-2.27. Температурные зависимости протонной, кислород-ионной и дырочной проводимостей для LCS5, LSS5 и LBS5 материалов в атмосфере влажного воздуха представлены на рисунке 3.17.

Таблица 3.6 – Рассчитанные значения α , σ_H^* и σ_o^* для LCS5, LSS5 и LBS5 материалов при температурах 800, 700 и 600 °С

Т, °С	Допант		
	Са	Sr	Ва
α , атм			
800	0.1286	0.4258	0.8934
700	0.0200	0.1605	0.3022
600	0.0091	0.0540	0.1011
σ_H^* , См/см			
800	0.0059	0.0096	0.0098
700	0.0030	0.0058	0.0059
600	0.0018	0.0030	0.0031
σ_o^* , См/см			
800	0.000751	0.001988	0.001940
700	0.000236	0.001966	0.001702
600	0.000053	0.001598	0.000553

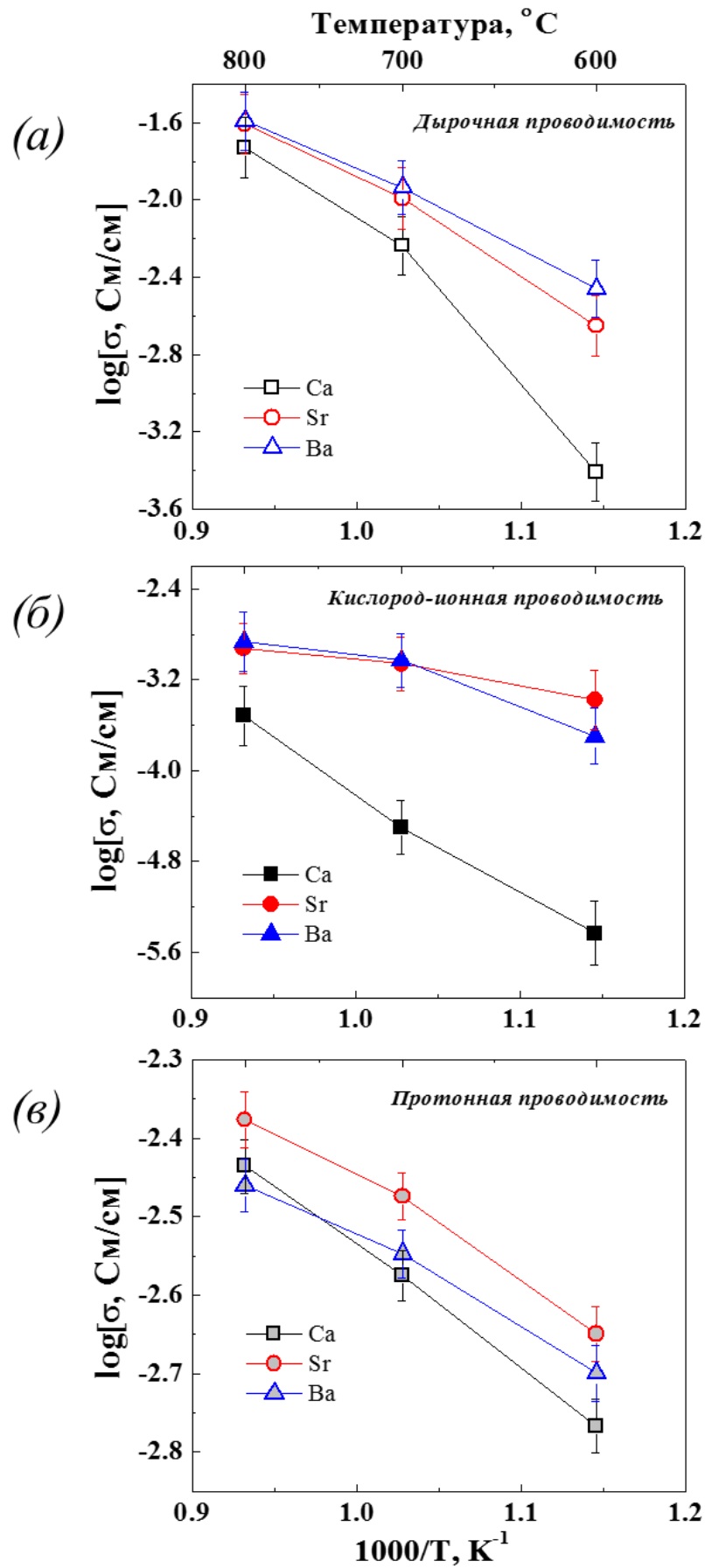


Рисунок 3.17 – Температурные зависимости дырочной (а), кислород-ионной (б) и протонной (в) проводимостей для LCS5, LSS5 и LBS5

Как можно видеть из рисунка 3.17(а) для всех материалов в исследуемом температурном диапазоне дырочная проводимость доминирует над кислород-ионной и протонной проводимостью. Несмотря на это, следует отметить, что концентрация дырок, рассчитанная по уравнению (2.36), очень низкая. Следовательно, преобладание дырочной проводимости обусловлено высокой подвижностью дырок, которая при 700 °С составляет $\sim 10^{-3}$ см²/В·с, в то время как подвижность протонов и ионов кислорода при этой температуре на 2-3 порядка ниже. Получено, что самые низкие значения дырочной проводимости демонстрирует LCS5 и ее энергия активации составляет ~ 1.66 эВ. Для LSS5 и LBS5 в области температур 800-700 °С они сопоставимы, а при 600 °С дырочная проводимость LSS5 становится ниже. При этом энергия активации проводимости дырок для LBS5 (0.89 эВ) ниже по сравнению с LSS5 (1.06 эВ).

Температурные зависимости кислород-ионной и протонной проводимости показаны на рисунке 3.17 (б) и (в), соответственно. Кислород-ионная проводимость LCS5 имеет очень низкие значения по сравнению с LSS5 и LBS5 материалами, в то время как его протонная проводимость близка к протонной проводимости LBS5 и при 800 °С даже немного превышает ее. Среди исследуемых материалов наибольшую протонную проводимость демонстрирует LSS5 во всем температурном диапазоне. Такое поведение протонной проводимости LCS5, LSS5 и LBS5 материалов обусловлено различием в них концентраций протонов в данном диапазоне температур (рисунок 3.14). Кроме этого, отмечается, что температура оказывает значительное влияние на концентрацию протонных дефектов. Поэтому в данном случае корректнее проводить оценку энергетических параметров переноса протона не из температурной зависимости проводимости протонов, а из температурной зависимости их подвижности, где влияние концентрации протонов исключено.

На рисунке 3.18 представлены температурные зависимости подвижности протонов для LCS5, LSS5 и LBS5 материалов. Как можно видеть, подвижность протонов возрастает в ряду: LCS5→LSS5→LBS5. Этот результат находится в хорошем соответствии со значениями энтальпии гидратации ΔH_{hydr} для данных материалов (таблица 3.5), которые характеризуют основность (средство к протону)

оксидов [5,49]. Увеличение энтальпии гидратации от Ca к Ba приводит к понижению стабильности протонных дефектов, а, следовательно, к повышению их подвижности. Рассчитанные значения энергии активации подвижности протонов для LCS5, LSS5 и LBS5 близки и составляют ~ 0.67 эВ, что свидетельствует о том, что механизм протонного переноса в этих материалах одинаковый.

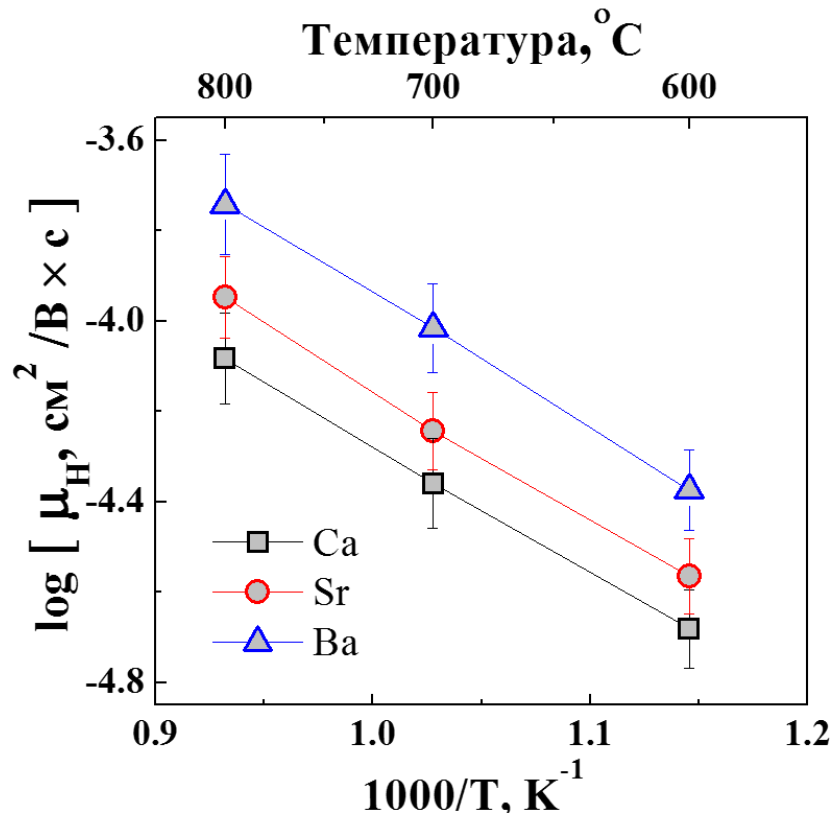


Рисунок 3.18 – Температурные зависимости подвижности протонов исследуемых материалов во влажном воздухе ($p_{H_2O} = 2.8$ кПа)

Вследствие того, что по данным элементного анализа эффективная концентрация допанта отличается от заданного значения (таблицы 3.1-3.3), некорректно устанавливать закономерности переноса основных носителей заряда (дырок, кислород-ионов и протонов) в LCS5, LSS5 и LBS5 материалов путем сопоставления их парциальных проводимостей. Поэтому были рассчитаны числа переноса дырок, протонов и кислород-ионов как отношение парциальных проводимостей к их общей проводимости (рисунок 3.19). Для LCS5, LSS5 и LBS5 материалов отмечается, что с понижением температуры, числа переноса протонов и кислород-ионов растут, а числа переноса дырок, наоборот, уменьшаются.

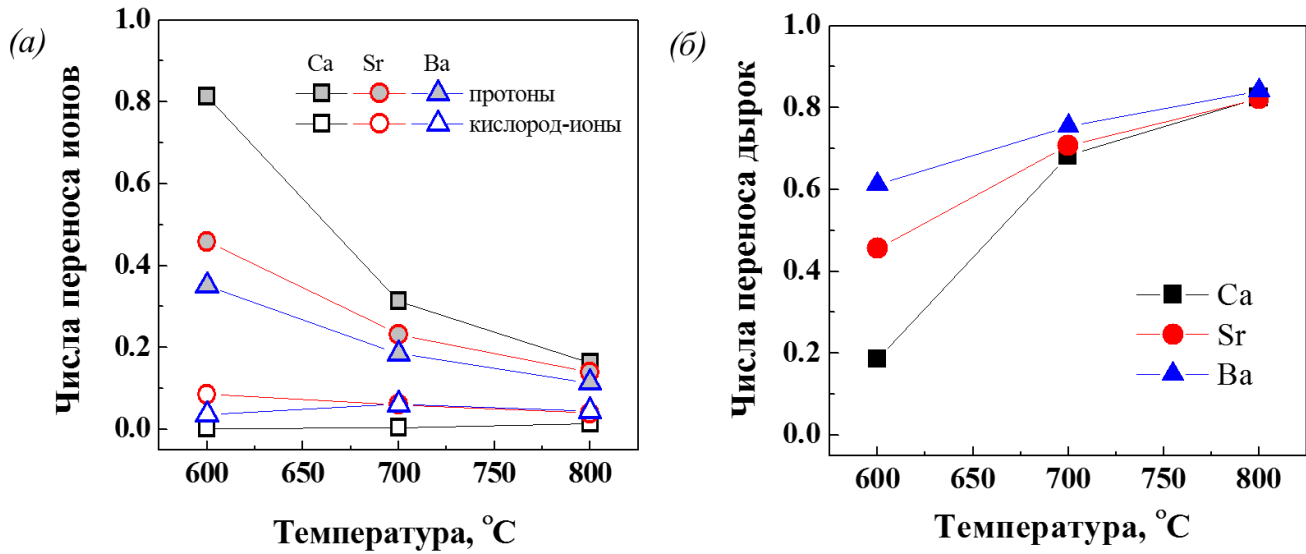


Рисунок 3.19 – Температурные зависимости чисел переноса протонов и кислород-ионов (а) и дырок (б) для LCS5, LSS5 и LBS5 материалов во влажном воздухе ($p_{H_2O} = 2.8$ кПа)

Как показывает рисунок 3.19 (а), для всех исследуемых материалов число переноса ионов кислорода в данном температурном диапазоне не превышает 0.1, тем самым свидетельствуя о том, что ионный транспорт в LCS5, LSS5 и LBS5 преимущественно осуществляется по протонам. Согласно данным рисунка 3.19, числа переноса протонов возрастают в ряду LBS5→LSS5→LCS5, а числа переноса дырок в этом ряду – уменьшаются. Отчетливо эти зависимости демонстрируются при температуре 600 °С, откуда можно сделать вывод, что в LCS5 большая часть кислородных вакансий, полученных в результате введения допанта, участвуют в процессе гидратации (уравнение 1.2), а не окисления (уравнению 1.4), как в случае LBS5; для LSS5, по-видимому, эти 2 процесса конкурируют, поскольку числа переноса дырок и протонов практически равны при данной температуре. Этот результат дает возможность предположить, что если бы фактические концентрации Ca, Sr и Ba были бы равны и соответствовали бы заданной ($x=0.05$), то наибольшая протонная проводимость в исследуемом температурном диапазоне была бы у LCS5, за которой далее бы следовала протонная проводимость LSS5 и затем только – LBS5.

3.2.3 Краткое заключение

В разделе 3.2 проведено исследование влияния химической природы допанта на термодинамику гидратации и транспортные свойства оксидных материалов $\text{La}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{ScO}_{3-\alpha}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). В ходе ТГА было установлено, что предел насыщения при гидратации практически соответствует фактической концентрации допанта в объеме зерна, полученной в элементном анализе шлифов поперечного сечения керамики. Энтальпия гидратации становится более положительной в ряду $\text{Ca}\rightarrow\text{Sr}\rightarrow\text{Ba}$, что свидетельствует о том, что в ряду от Ca к Ba ослабевает связь кислорода с протоном, что приводит к увеличению подвижности протонов.

При исследовании транспортных свойств керамических материалов, было получено, что изучаемые материалы на воздухе обладают смешанной ионно-дырочной проводимостью, а в восстановительной атмосфере – только ионной, где доля протонной проводимости растёт при понижении температуры. Отмечено, что среди исследуемых материалов в диапазоне температур 800-600 °C самые низкие значения парциальных дырочной, кислород-ионной и протонной проводимостей демонстрирует LCS5, что обусловлено низкой растворимостью допанта в кристаллической решетке LCS5 и наличием в объеме керамики кальций-обогащенной примесной фазы [121,125], а не химической природой допанта, поскольку LCS5 имеет самые высокие числа переноса протонов. Для LSS5 и LBS5 материалов отмечено, что их парциальные дырочные и кислород-ионные проводимости сопоставимы, в то время как наибольшая протонная проводимость получена для LSS5 вследствие того, что концентрация протонов в диапазоне температур 800-600 °C для LSS5 выше по сравнению с LBS5.

Таким образом, принимая во внимание широкий диапазон однофазности твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$, их хорошую спекаемость и микроструктурные особенности, а также удовлетворительные транспортные свойства, Sr-допированные LaScO_3 керамические материалы были выбраны как перспективные кандидаты для твердых электролитов ПКТЭ. Поэтому в следующем разделе 3.3 будут проведены исследования влияния концентрации Sr и состава газовой фазы на физико-химические и транспортные свойства керамических материалов на

основе LaScO_3 с целью установления оптимального состава протонпроводящего твердого электролита для создания эффективных протонно-керамических электрохимических устройств.

3.3 Влияние концентрации стронция на физико-химические и транспортные свойства керамических материалов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$

3.3.1 Термогравиметрический анализ процесса гидратации $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$

На рисунке 3.20 представлены температурные зависимости концентрации протонов для исследуемых материалов. Как можно видеть, при всех концентрациях стронция, в области температур 950-600 °С концентрация протонов мала, поскольку при этих температурах стабильность протонных дефектов низкая из-за экзотермической природы реакции гидратации (1.2). Напротив, температуры ниже 600 °С способствуют процессу гидратации, поскольку для исследуемых концентраций стронция при температурах ниже 500 °С концентрация протонов выходит на уровень насыщения, что означает, что в этих условиях кислородные вакансии полностью заполнены протонными дефектами. Следовательно, в данных условиях максимальная концентрация протонов в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x=0.05-0.20$) определяется концентрацией акцепторной примеси (таблица 3.7). Однако эффективная концентрация протонов немного ниже максимального уровня, но при этом очень близка к фактической концентрации стронция в объеме зерна, полученной по данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (таблица 3.2).

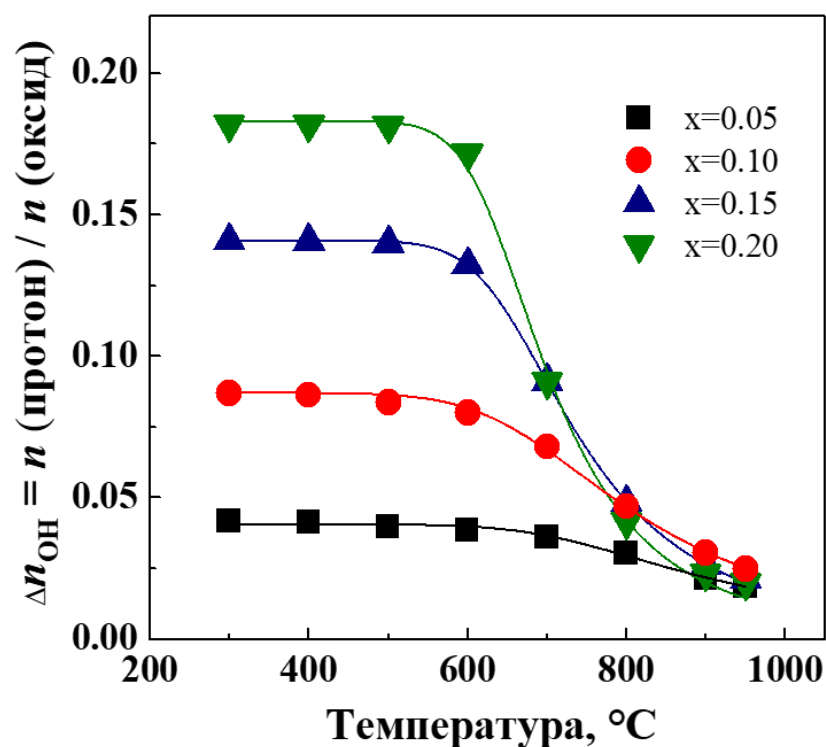


Рисунок 3.20 – Температурная зависимость концентрации протонов для $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x=0.05-0.20$)

Таблица 3.7 – Концентрации катионов (в отн. ат.%) в объеме $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x=0.05-0.20$) материалов, полученные методом АЭС

Заданный состав	La	Sr	Sc
$\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{ScO}_{3-\delta}$	47.49 ± 0.06	2.49 ± 0.07	50.02 ± 0.09
$\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{ScO}_{3-\delta}$	45.04 ± 0.05	4.92 ± 0.10	50.04 ± 0.11
$\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{ScO}_{3-\delta}$	42.55 ± 0.12	7.50 ± 0.10	49.95 ± 0.10
$\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{ScO}_{3-\delta}$	40.11 ± 0.11	10.00 ± 0.12	49.89 ± 0.22

Как иллюстрирует рисунок 3.20, в области температур 600-300 °C, для всех исследуемых образцов концентрация протонов постоянна и возрастает пропорционально концентрации стронция, в то время как в области температур 900-600 °C изобары гидратации для LSS15, LSS20 имеют более крутую форму по сравнению с LSS5 и LSS10. Соответствующее поведение отражается и на значениях термодинамических параметров, энтальпии ΔH_{hydr} и энтропии ΔS_{hydr} гидратации (таблица 3.8). При $x=0.05$ и 0.1 значения, как энтальпии, так и энтропии гидратации изменяются в пределах погрешности, а при $x \geq 0.15$ происходит их

уменьшение, которое тем больше, чем выше концентрация стронция. В литературе термодинамические параметры представлены только для LSS10 [25,72,73]. Следует отметить, что полученные в этой работе ΔH_{hydr} и ΔS_{hydr} имеют более отрицательные значения по сравнению с литературными, что, скорее всего, обусловлено различными значениями эффективной концентрации протонов в этих материалах. Ранее, влияние концентрации допанта на форму изобары гидратации и энтальпию гидратации показали авторы для $BaZr_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ [5,56] и $BaCe_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ [5,47]. Для $BaZr_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ при изменении концентрации иттрия от 2 до 15 ат. % значения энтальпии гидратации находятся в пределах погрешности, а при $x=0.20$ энтальпия гидратации становится более отрицательной, что, по мнению авторов, указывает на предел, где взаимодействие дефектов становится критичным. В то время как, для $BaCe_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ материалов при увеличении концентрации иттрия (от 2 до 20 ат.%) происходит уменьшение энтальпии гидратации во всем диапазоне концентрации допанта. Скорее всего, различное поведение энтальпии гидратации в Y-допированных $BaZrO_3$ и $BaCeO_3$ в зависимости от концентрации допанта обусловлено наличием каскада структурных переходов в $BaCe_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ материалах [53,86]. Опираясь на эти литературные данные, поведение энтальпии гидратации для LSS5 и LSS10 схоже с $BaZr_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$, а для LSS15 и LSS20 – с $BaCe_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$. Предположительно, снижение энтальпии гидратации LSS15 и LSS20 материалов может быть вызвано структурным переходом, поскольку ранее о наличии высокотемпературного структурного перехода для LSS35 и $LaScO_3$ упоминалось в работах [19,87].

Таблица 3.8 – Значения энтальпии ΔH_{hydr} и энтропии ΔS_{hydr} гидратации, а также эффективной концентрации протонов x_{eff} для $La_{1-x}Sr_xScO_{3-\delta}$ ($x=0.05-0.20$) материалов

x	ΔH_{hydr} , кДж/моль	ΔS_{hydr} , Дж/моль·К	x_{eff}	pH ₂ O, кПа	Источник
0.05	-119±9	-123±7	0.040±0.0005	24.3	-
0.10	-122 ±7	-129±7	0.086±0.003	24.3	-
	-110 ± 2	-110 ± 2	0.075	24.3	[72]

	-105±9	-116±9	0.055	1.9	[25]
0.15	-161 ±3	-171 ±3	0.14±0.01	24.3	-
0.20	-187 ±11	-201 ±11	0.18±0.02	24.3	-

3.3.2 Химическое расширение $La_{1-x}Sr_xScO_{3-\delta}$

Заполнение кислородных вакансий протонными дефектами приводит к химическому расширению кристаллической решетки оксидов [86,109], которое было измерено методом контактной дилатометрии. На рисунке 3.21 показаны температурные зависимости линейного расширения, измеренные в статическом режиме (выдержка каждой экспериментальной точки до равновесного значения), в атмосфере равновесного влажного воздуха. Отклонение линейных размеров образцов от зависимости линейного расширения в сухом воздухе растет с повышением концентрации стронция и согласуется с температурными зависимостями концентрации протонов для исследуемых материалов (рисунок 3.20).

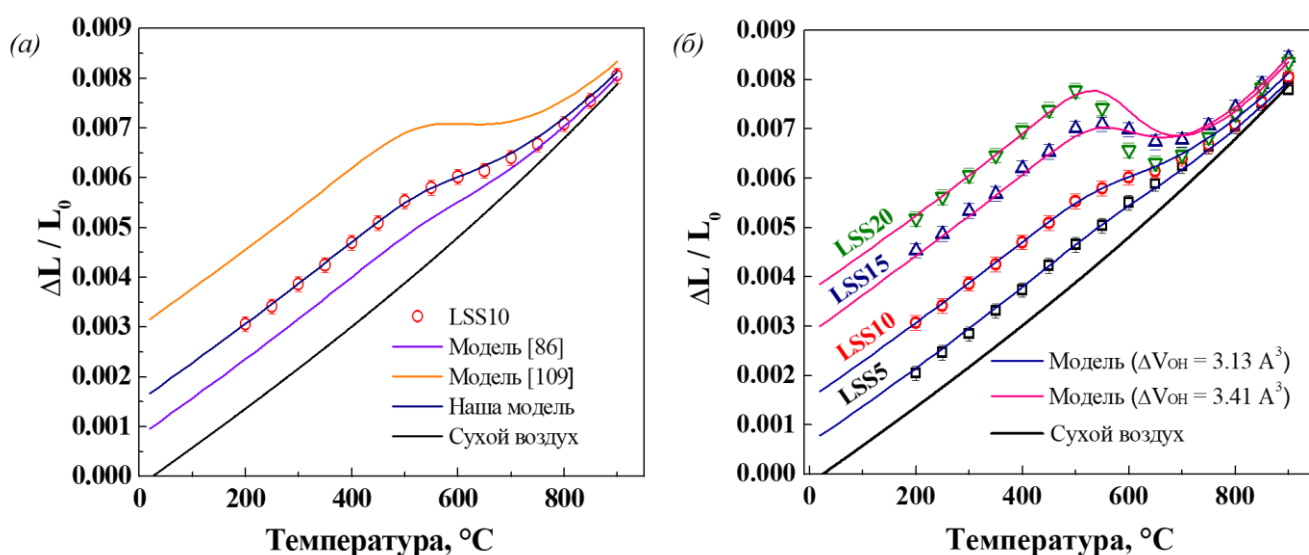


Рисунок 3.21 – (а) Описание полученного химического расширения $La_{0.9}Sr_{0.1}ScO_{3-\delta}$ с использованием двух моделей, предложенных в литературе: *Модель 1* [86] и *Модель 2* [109]; (б) Относительное изменение линейных размеров $La_{1-x}Sr_xScO_{3-\delta}$ ($x=0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) материалов в равновесном влажном воздухе, измеренное в статическом режиме

На примере LSS10 выполнено описание полученного химического расширения с использованием двух моделей, предложенных в литературе: *Модель 1* [86] и *Модель 2* [109] (подробное описание моделей представлено в разделе 2.7). Как можно видеть из рисунка 3.21 (а), обе модельные кривые не описывают экспериментальные данные. Предполагалось, что различие между экспериментальной и модельной кривой при использовании *Модели 1* связано со значением кажущего ионного радиуса для кислородных вакансий, которое для $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ было взято равным 1.18 \AA , как в [86]. Однако, в работе [131] для $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$ полученное значение ионного радиуса кислородных вакансий $r_{V_o^{\cdot\cdot}}$ близкое к ионному радиусу кислорода, т.е. $r_{V_o^{\cdot\cdot}} \approx r_{O_o^x} = 1.38 \text{ \AA}$, которое также не позволило описать *Моделью 1* экспериментальное химическое расширение кристаллической решетки LSS10 материала. В работе [109] было обсуждено, что величина $r_{V_o^{\cdot\cdot}}$ может существенно различаться для перовскитов разного химического состава, поэтому авторы взамен *Модели 1* предложили *Модель 2*, основанную на изменении координационного числа катионов при заполнении кислородной вакансии протонными дефектами OH_o^{\cdot} , которую они верифицировали на различных протонпроводящих перовскитах, в том числе и на $\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{ScO}_{3-\delta}$ материале. Тем не менее, как можно видеть на рисунке 3.21(а), модельное химическое расширение значительно больше экспериментального, хотя авторы в своей работе для $\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{ScO}_{3-\delta}$ отмечают хорошее согласие модельных данных с экспериментальными значениями. При детальном изучении работы [109] было обнаружено, что авторы для расчета модельного химического расширения для $\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{ScO}_{3-\delta}$ по каким-то причинам использовали значение эффективной концентрации протонов, равное 0.04, а не 0.08, как указано в работе [33] для $\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{ScO}_{3-\delta}$. Кроме этого, для $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ материалов некорректно использовать *Модель 2*, поскольку для этих соединений Фарленковым (Farlenkov A.S.) с соавт. [73] на ЯМР-спектрах ^{45}Sc было обнаружено, что координационное число скандия не изменяется и остается равным 6.

Анализируя ограничения (недостатки) *Модели 1* и *Модели 2* и опираясь на комплекс полученных экспериментальных данных химического расширения

кристаллической решетки стронций-допированных материалов на основе скандата лантана, можно предположить, что образование вакансий в кислородной подрешетке не приводит к химическому сжатию кристаллической решетки, а также к уменьшению координационного числа скандия. Химическое расширение кристаллической решетки $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ материалов при внедрении протонных дефектов сопровождается изменением наклонов кислородных октаэдров ScO_6 , что ранее было показано для $\text{La}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{ScO}_{2.8}$ [75]. Вероятно, увеличение октаэдрического наклона происходит из-за локализации протонов возле иона кислорода и их тепловые колебания около него приводят, как к изменению эффективного заряда на ионе кислороде, так и к изменению его эффективного ионного радиуса. В указанных моделях ионный радиус OH_o^\cdot был взят из таблицы ионных радиусов Шеннона [108], равным 1.35 \AA , который был определен для гидроксидов, имеющих существенно отличающуюся от перовскитов структуру. Однако при подстановке этого значения, обе модели не описывали экспериментально полученные химические расширения $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ материалов. Следовательно, в данном случае справедливо предположить, что ионный радиус протонного дефекта OH_o^\cdot , по-видимому, имеет отличное значение от ионного радиуса гидроксидной группы (OH^-). Экспериментальное определение величины ионного радиуса протонного дефекта OH_o^\cdot и радиуса вакансии кислорода r_{V_o} , сложная задача, поэтому в данной работе было пренебрежено изменением объема решетки при образовании кислородной вакансии, а химическое расширение кристаллической решетки $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ было описано через изменение объема элементарной ячейки при образовании одного протонного (OH^-) дефекта с использованием *Модели 1* [86] (уравнения 2.11-2.12). Как видно из рисунка 3.21 (б) образование одного протонного дефекта приводит к изменению объема кристаллической решетки в случае LSS5 и LSS10 на 3.13 \AA^3 , а в случае LSS15 и LSS20 – на 3.41 \AA^3 . Разница в поведении объемов кристаллической решетки указанных образцов может быть обусловлена различием в их локальной структуре.

Для того, чтобы оценить влияние процесса гидратации на структуру и параметры элементарной ячейки $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ проведен анализ рентгенограмм порошков, предварительно осушенных и насыщенных парами воды. На рисунке

3.22 представлены рентгенограммы порошка LSS15, зарегистрированные при комнатной температуре. Установлено, что дифракционные картины, осушенных и насыщенных парами воды, образцов соответствуют орторомбической структуре с пространственной группой $Pnma$. Полученный результат согласуется с данными работы [75], где для осушенных и насыщенных H_2O и D_2O порошков $La_{0.6}Ba_{0.4}ScO_{2.8}$ при комнатной температуре также идентифицирована одинаковая структура, соответствующая ромбической сингонии с пространственной группой $Pnma$. Следовательно, образование протонных дефектов в $La_{1-x}Sr_xScO_{3-\delta}$ не приводит к структурному переходу, как, например, в случае $BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{3-\delta}$, для которых при комнатной температуре было установлено понижение симметрии структуры образца, насыщенного парами воды, до моноклинной ($I2/m$) из ромбоэдрической ($R\bar{3}c$), которую образец имел в осушенном состоянии [106].

Тем не менее, согласно рисунку 3.22, для всех порошков, насыщенных парами воды, в сравнении с рентгенограммами для осушенных порошков, наблюдается уширение основного максимума, которое выражается в увеличении расстояния между линиями (200), (121), (002), в повышении интенсивности рефлексов (111) и (210), а также в смещении всех пиков в сторону меньших углов, что отражается на параметрах элементарной ячейки (таблица 3.9). Из данных, представленных в таблице 3.9, можно видеть, что влажность наибольшее влияние оказывает на параметр a , в то время как на параметр b влияние слабое, а на параметр c – вообще отсутствует. Следовательно, образование протонных дефектов в $La_{1-x}Sr_xScO_{3-\delta}$, как и в $La_{0.6}Ba_{0.4}ScO_{2.8}$ [75], вызывает изменение локальной структуры оксидов, которое проявляется в увеличении степени наклонов кислородных октаэдров ScO_6 у образцов, насыщенных парами воды, в сравнении с осушенными образцами, что в конечном итоге приводит к повышению объема кристаллической решетки материалов, насыщенных парами воды (таблица 3.9).

Таблица 3.9 – Параметры элементарной ячейки осушенных и насыщенных парами воды порошков LSS15

	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å ³
Осушенный порошок	5.7710±0.0025	8.1071±0.0035	5.7030±0.0037	266.82
Насыщенный парами воды порошок	5.8116±0.0017	8.1144±0.0054	5.7028±0.0023	268.93

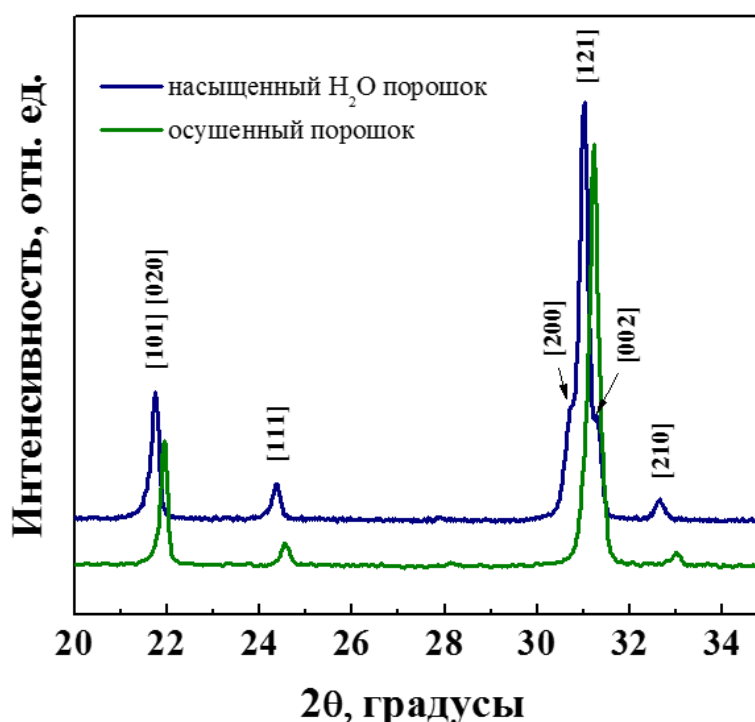


Рисунок 3.22 – Рентгеновские диффрактограммы осушенных и насыщенных парами воды порошков $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{ScO}_{3-\delta}$

Таким образом, в ходе данных исследований получено, что образование протонных дефектов в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ материалах само по себе не вызывает структурные переходы, а приводит только к локальным искажениям структуры. Однако согласно литературным данным [19,87] при повышении температуры $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ материалы могут претерпевать структурный переход как между сингониями (ромбическая-тетрагональная), так и между пространственными группами $Pnma$ и $Imma$ внутри орторомбической решетки. При этом, следует отметить, что температура структурного перехода зависит от концентрации допанта, поскольку для LSS35 [19] температура структурного перехода из

ромбической сингонии в тетрагональную равна 900 °С, а для недопированного LaScO_3 [87] – 1700 °С. Следовательно, можно ожидать, что в области температур 550-750 °С материалы LSS15 и LSS20 могут претерпевать структурный переход только в дополнительную орторомбическую группу *Imma*, поскольку в данном температурном интервале исключен структурный переход в тетрагональную сингонию. Поэтому в следующем подразделе 3.3.2 будет исследовано влияние температуры на кристаллическую структуру $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x=0.10, 0.15$ и 0.20) материалов в условиях осушенного воздуха.

3.3.3 Высокотемпературный анализ структуры $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ в атмосфере сухого воздуха

Методом высокотемпературной рентгеновской дифракции в атмосфере сухого воздуха оценено влияние температуры на кристаллическую структуру LSS10 и LSS15. Полученные рентгенограммы исследуемых порошков в диапазоне температур 30-900 °С описываются ромбической сингонией с пространственной группой *Rnma*, что свидетельствует об отсутствии структурного перехода в дополнительную пространственную группу *Imma* в исследуемых образцах. На рисунках 3.23 и 3.24 показаны температурные зависимости поведения объемов и параметров элементарных ячеек LSS10 и LSS15 образцов. Как можно видеть, в образцах LSS10 и LSS15 поведение параметров элементарных ячеек имеет одинаковую тенденцию: параметры *b* и *c* имеют близкий к линейному вид во всем исследуемом температурном диапазоне, а параметр *a* демонстрирует небольшое отклонение от линейности в диапазоне температур 500-350 °С. Такое поведение параметра *a* в указанном температурном интервале, по-видимому, обусловлено процессом адсорбции воды, поскольку это согласуется с данными таблицы 3.9, где показано различие параметров *a* для осушенного и насыщенного парами воды образцов. Следует отметить, что температурная зависимость объемов элементарных ячеек LSS10 и LSS15 имеет линейный вид несмотря на то, что поведение параметра *a* отклоняется от линейности при температурах ниже 500 °С.

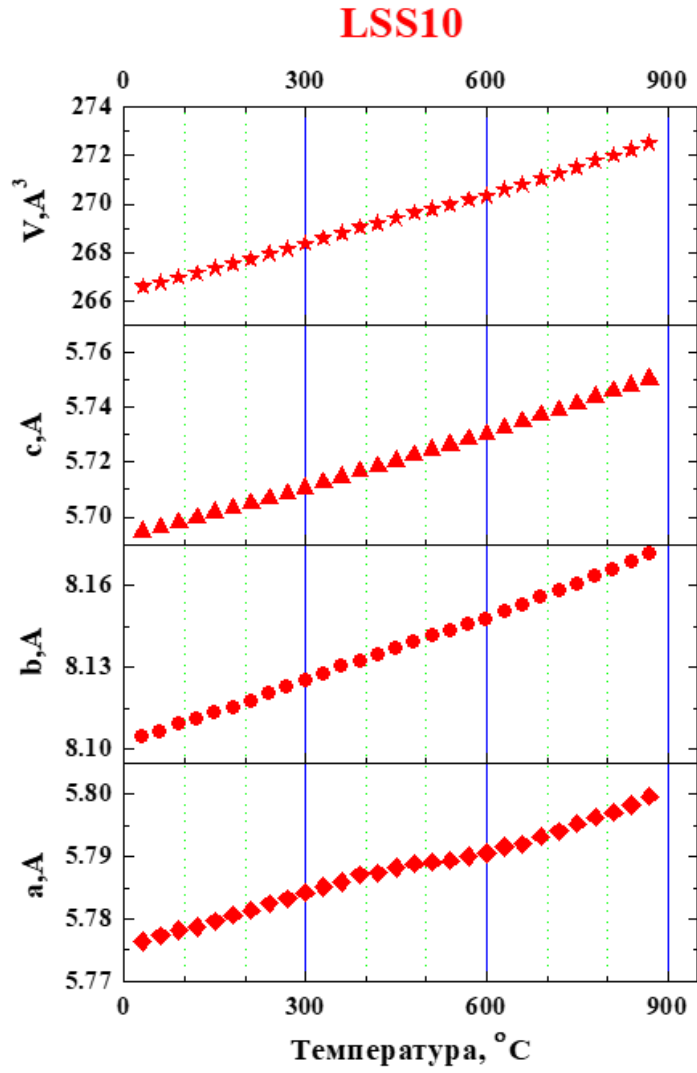


Рисунок 3.23 – Температурные зависимости поведения объемов и параметров элементарных ячеек $\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{ScO}_{3-\delta}$ в сухом воздухе из данных высокотемпературной рентгеновской дифракции

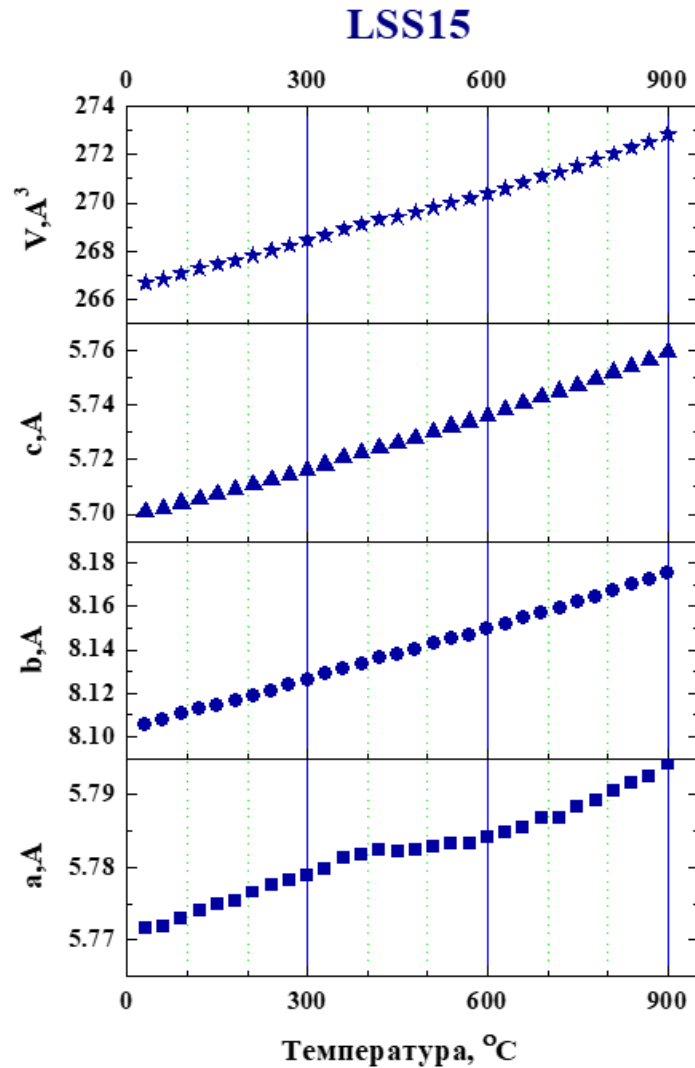


Рисунок 3.24 – Температурные зависимости поведения объемов и параметров элементарных ячеек $La_{0.85}Sr_{0.15}ScO_{3-\delta}$ в сухом воздухе из данных высокотемпературной рентгеновской дифракции

3.3.4 Транспортные свойства $La_{1-x}Sr_xScO_{3-\delta}$

Температурные зависимости общей электропроводности образцов $La_{1-x}Sr_xScO_{3-\delta}$ ($x=0.05-0.20$) были измерены на воздухе при двух значениях влажности ($p_{H_2O} = \leq 0.1$ и 2.8 кПа) с использованием четырехзондового метода на постоянном токе. Результаты измерений представлены на рисунке 3.25.

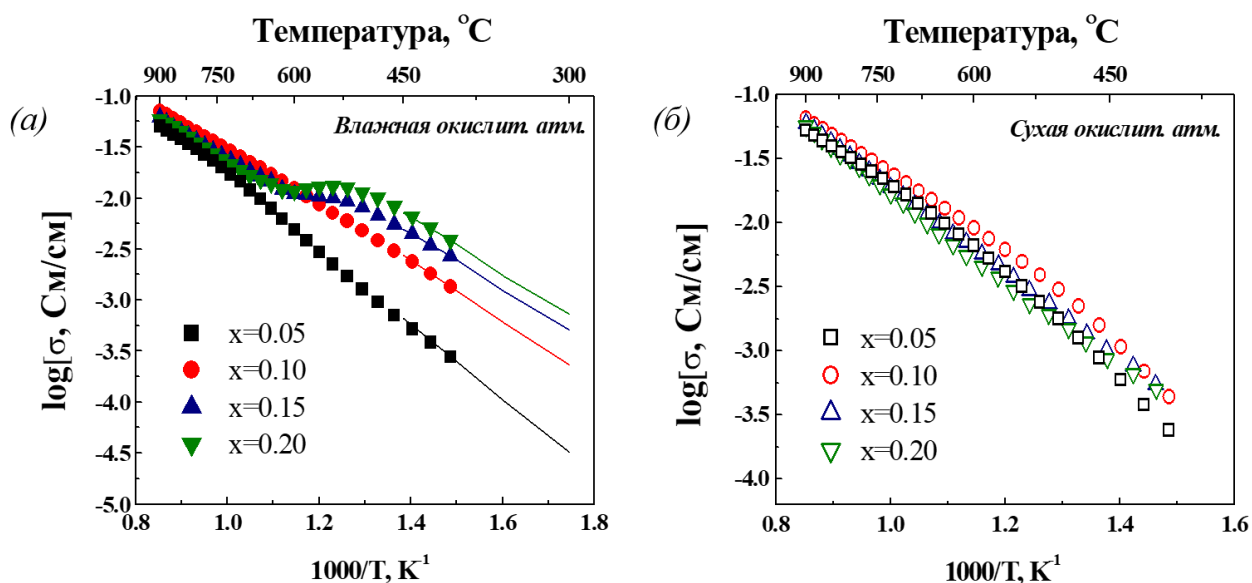


Рисунок 3.25 – Температурные зависимости общей электропроводности LSSx ($x=0.05-0.20$) материалов во влажной ($p_{H_2O} = 2.8$ кПа) (а) и сухой ($p_{H_2O} = 0.04$ кПа) (б) окислительных атмосферах (на рисунке (а) линиями показаны температурные зависимости общей проводимости, полученной методом электрохимической импедансной спектроскопии)

Как можно видеть из рисунка 3.25(а), в атмосфере влажного воздуха наблюдается различие в поведении проводимостей для исследуемых материалов в высоко- и низкотемпературных областях. Так, в области высоких температур 900-600 °С получена нелинейная зависимость общей проводимости от концентрации стронция с максимумом при $x=0.10$, в то время как при температуре ниже 600 °С значения проводимости увеличиваются с повышением концентрации стронция. Такое поведение отражается на виде температурных зависимостей проводимости: для LSS5 и LSS10 они имеют практически линейный вид [132], в то время как для LSS15 и LSS20 они нелинейные с перегибом в области 600 °С. В сухом воздухе, в обоих температурных интервалах LSS10 имеет наибольшую проводимость среди исследуемых материалов. Температурные зависимости для всех образцов имеют близкий к линейному вид, однако в высоко- и низкотемпературных интервалах наклоны проводимостей LSS5 и LSS10 ведут себя противоположно относительно LSS15 и LSS20. В работе [19] для LSS5-LSS20 показаны близкие к линейному виду температурные зависимости общих проводимостей, при этом значение влажности,

при котором измерены проводимости не указаны, но зато авторы приводят значения энергии активации в двух диапазонах температур: 1000-900 °С и 700-600 °С, из которых прослеживается, что LSS5-LSS20 из [19] имеют такую же тенденцию поведения наклонов проводимостей, как и наши образцы LSS5-10 и LSS15-20 в сухом воздухе.

Таким образом, чтобы установить влияние концентрации стронция на протонную проводимость, следуют отдельно рассматривать высоко- и низкотемпературные интервалы. Известно, что при низких температурах в общую проводимость $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ большой вклад вносит сопротивление границ зерен, поэтому для разделения вкладов объема и границ зерен из общей проводимости был использован метод электрохимической импедансной спектроскопии.

На рисунке 3.26 показана температурная зависимость проводимости объема и границ зерен. Отмечается, что для всех образцов разница между граничнозеренной и объемной проводимостью увеличивается с понижением температуры.

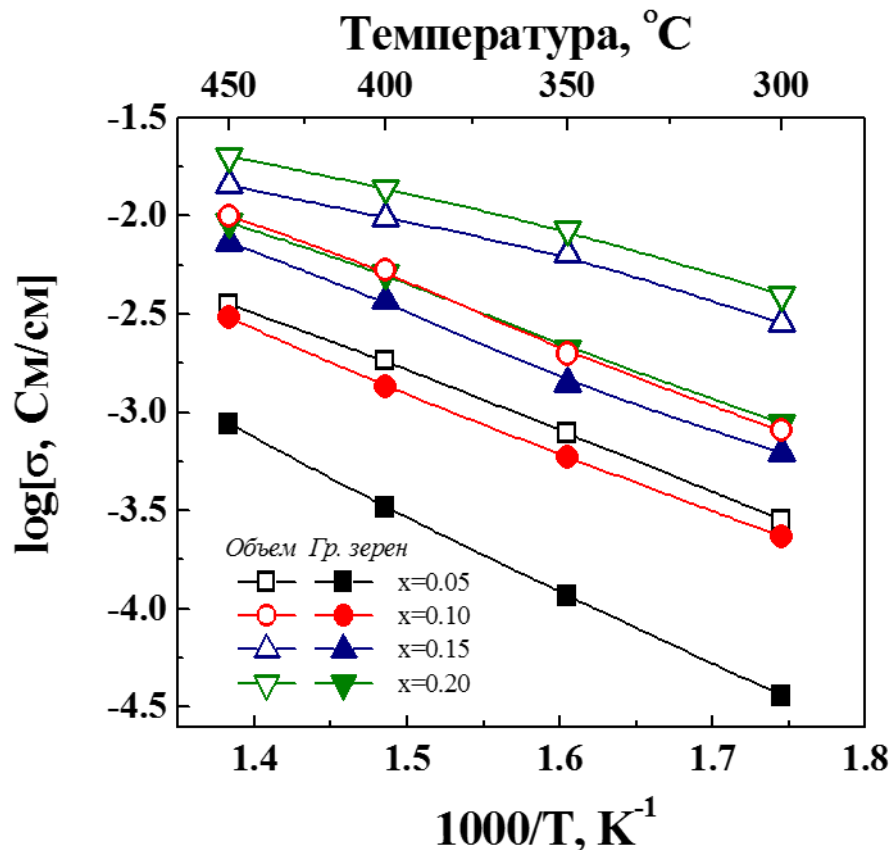


Рисунок 3.26 – Температурные зависимости объемной и граничнозеренной проводимостей LSSx (x=0.05-0.20) материалов во влажном воздухе

Из представленных на рисунке 3.26 данных видно, что объемная проводимость повышается с ростом концентрации стронция. Такое поведение объемной проводимости является закономерным, поскольку в области низких температур, когда кислородные вакансии практически полностью заполнены протонными дефектами, проводимость объема зерен является преимущественно протонной и находится в качественной корреляции с концентрационной зависимостью протонов в данном температурной диапазоне (рисунок 3.20). Рассчитанные значения энергии активации объемной проводимости для этих материалов (таблица 3.9) близки к значениям энергии активации протонного переноса [48], уменьшаются с повышением концентрации стронция и находятся в хорошем согласии с литературными значениями [19,25,74]. В случае граничнозеренной проводимости также происходит ее увеличение с повышением концентрации стронция. При этом значения граничнозеренной проводимости для LSS10, LSS15 и LSS20 находятся в одном порядке величины, в то время как проводимость границ зерен LSS5 практически на порядок величины ниже по сравнению с остальными, что согласуется с концентрационной зависимостью среднего размера зерна для этих материалов (рисунок 3.8). Согласно данным таблицы 3.10, энергия активации граничнозеренной проводимости исследуемых материалов уменьшается при увеличении концентрации стронция, что может быть объяснено повышением концентрации протонных дефектов OH_o^\bullet (рисунок 3.20) при увеличении концентрации стронция. В целом, полученные данные повторяют тенденции, выявленные для других протонпроводящих материалов со структурой перовскита.

Таблица 3.10 – Эффективные энергии активации объемной и граничнозеренной проводимости для $La_{1-x}Sr_xScO_{3-\delta}$ материалов

Энергия активации, эВ	Концентрация Sr, ат. %			
	5	10	15	20
<i>Объем</i>	0.66	0.60	0.55	0.52
<i>Гр. зерен</i>	0.84	0.68	0.65	0.62

В области высоких температур в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ материалах одновременно сосуществует три типа носителей зарядов: электронные дырки, ионы кислорода и протоны. Поэтому, для оценки влияния концентрации стронция на протонную проводимость материалов на основе скандата лантана, необходимо выделить из общей проводимости парциальные вклады протонной, кислород-ионной и дырочной проводимости.

Температурные зависимости парциальных дырочной, протонной и кислород-ионной проводимости для исследуемых материалов были рассчитаны из зависимостей $\sigma_t = f((p\text{O}_2)^{1/4})$, полученных в окислительной атмосфере при двух значениях $p\text{H}_2\text{O} = 2.8$ и ≤ 0.1 кПа с использованием уравнений (2.25) и (2.26), где значения α , σ_H^* и σ_O^* были рассчитаны из уравнений (2.29) и (2.30) и представлены в таблице 3.11 [132]. На рисунке 3.27 показаны парциальные дырочная, кислород-ионная и протонная проводимости для системы LSSx, где $x=0.05-0.20$.

Таблица 3.11 – Рассчитанные значения α , σ_H^* и σ_O^* для LSS10, LSS15 и LSS20 материалов при температурах 800, 700 и 600 °С

T, °C	Концентрация Sr, ат.%		
	10	15	20
α , атм			
800	9.7760	13.4847	35.6056
700	4.8450	2.0936	6.0859
600	0.9959	0.2188	0.6771
σ_H^* , См/см			
800	0.0410	0.0430	0.0360
700	0.0280	0.0250	0.0220
600	0.0130	0.0083	0.0095
σ_O^* , См/см			
800	0.0034	0.0062	0.0096
700	0.0017	0.0019	0.0031

600	0.0009	0.0003	0.0006
-----	--------	--------	--------

Как можно видеть из рисунка 3.27, для всех материалов в исследуемом температурном диапазоне наибольшая проводимость осуществляется по электронным дыркам. Как ранее уже было сказано, это обусловлено большей (на 2-3 порядка величины) подвижностью дырок по сравнению с кислород-ионами и протонами. Согласно полученным данным (рисунок 3.27 (а)) изменение дырочной проводимости с повышением концентрации стронция нелинейно, где максимум дырочной проводимости соответствует LSS10. При этом энергия активации проводимости дырок демонстрирует уменьшение с повышением концентрации стронция, т.е. в ряду: LSS5 (1.06 эВ) → LSS10 (0.68 эВ) → LSS15 (0.62 эВ) → LSS20 (0.59 эВ).

Кислород-ионная проводимость при повышении концентрации стронция имеет еще более сложную зависимость (рисунок 3.27 (б)): при температуре 800 °C она растет с увеличением концентрации стронция, а при достижении температуры 600 °C, значения кислород-ионной проводимости для LSS15 и LSS20 заметно снижаются. Соответствующее поведение отражается и на энергиях активации кислород-ионной проводимости, которые для LSS15 (1.19 эВ) и LSS20 (1.27 эВ) материалов значительно выше по сравнению с LSS5 (0.70 эВ) и LSS10 (0.65 эВ) материалами. Следует отметить, что значения энергий активации для LSS5 и LSS10 меньше типичных энергий активации переноса ионов кислорода в перовскитоподобных материалах с кислород-ионной проводимостью [133]. Это указывает на то, что в LSSx материалах наличие протонов облегчает процесс транспорта ионов кислорода [116].

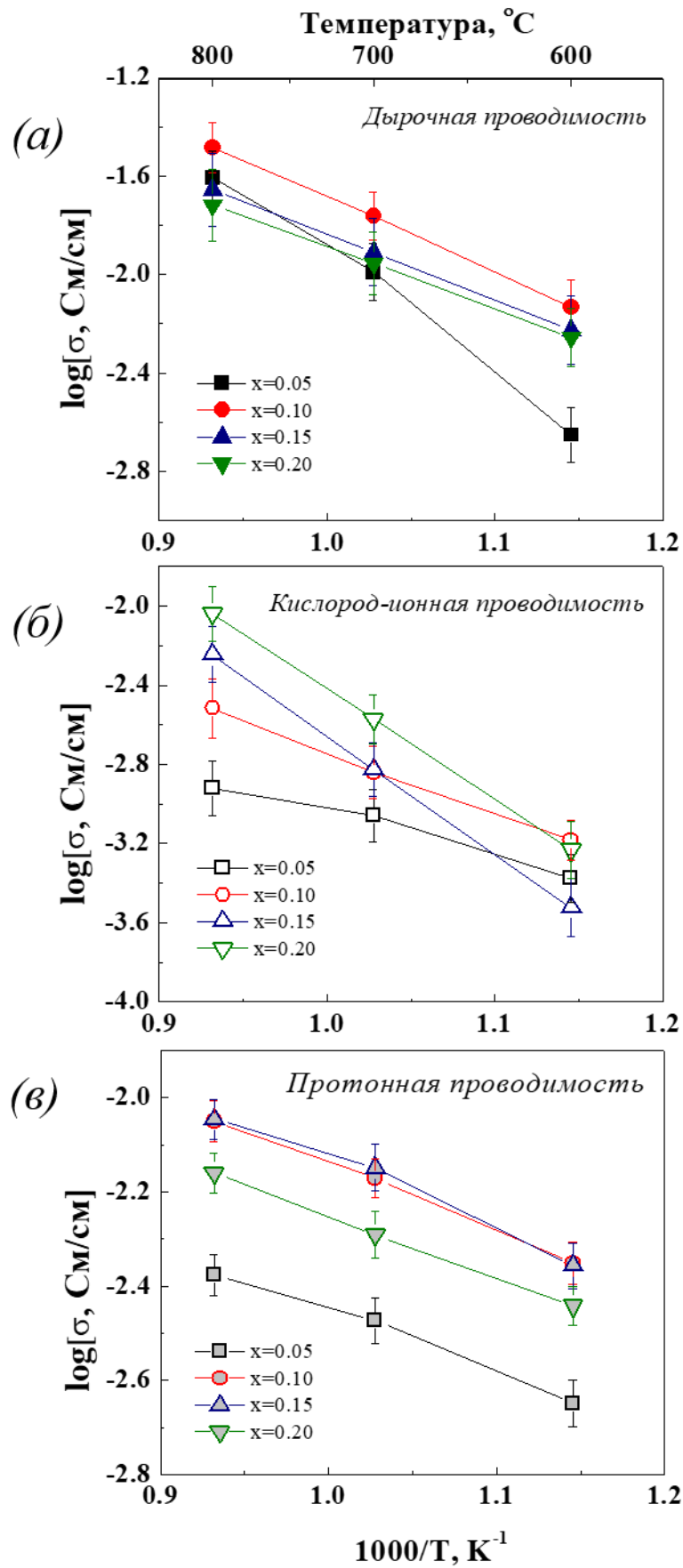


Рисунок 3.27 – Температурные зависимости дырочной (а), кислород-ионной (б) и протонной (в) проводимостей для LSS_x , где $x=0.05-0.20$

Для протонной проводимости (рисунок 3.27 (в)), как и в случае дырочной проводимости, наблюдается нелинейное поведение в зависимости от концентрации стронция с максимум при $x=0.10$, где значение проводимости для LSS10 сопоставимо с LSS15. Вследствие того, что в области высоких температур, температура оказывает сильное влияние на концентрацию протонных дефектов (рисунок 3.20), некорректно сравнивать энергии активации протонной проводимости, рассчитанные в высокотемпературном диапазоне со значениями, полученными в низкотемпературном интервале, где концентрация протонов не зависит от температуры. Поэтому расчеты подвижности протонов были выполнены для области повышенных температур.

На рисунке 3.28 представлены температурные зависимости подвижности протонов для LSS x ($x=0.05-0.20$) материалов [132]. Результаты свидетельствуют, что в исследуемом температурном диапазоне наибольшую подвижность протонов демонстрирует LSS10, в то время как самая низкая подвижность протонов в области температур 700-600 °С получена для LSS20. Энергии активации подвижности протонов для LSS5 и LSS10, и LSS15 и LSS20 значительно отличаются: для LSS15 и LSS20 они равны 1.0 и 1.25 эВ, а для LSS5 и LSS10 – 0.70 и 0.67 эВ.

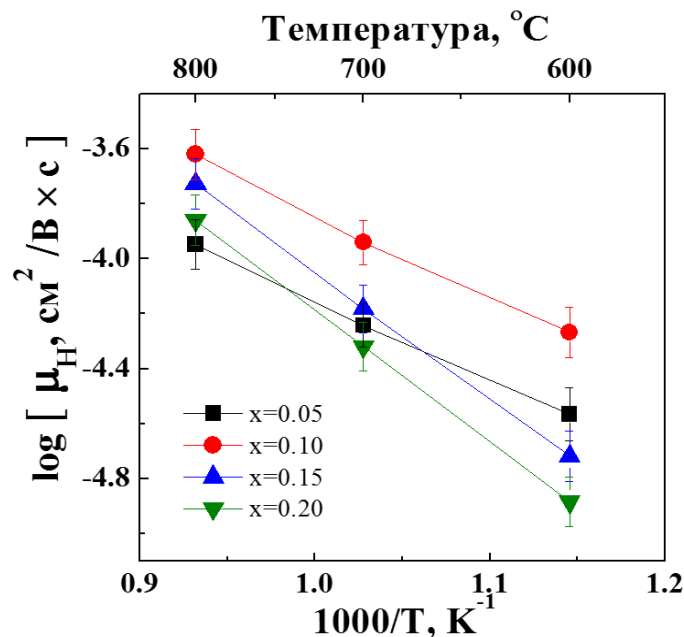


Рисунок 3.28 – Температурные зависимости подвижности протонов во влажном воздухе при $p_{H_2O} = 2.8$ кПа

Сравнивая значения энергии активации протонного переноса в области низких (450-300 °С) и высоких (800-600°С) температур (рисунок 3.29), отмечается, что для LSS5 и LSS10 материалов, они слабо изменяются от температуры, в то время как для LSS15 и LSS20 образцов в области температур (800-600°С) энергии активации протонного транспорта значительно возрастают. Как было уже сказано, повышение энергии активации для LSS15 и LSS20 в этом же диапазоне температуре происходит и для кислород-ионной проводимости.

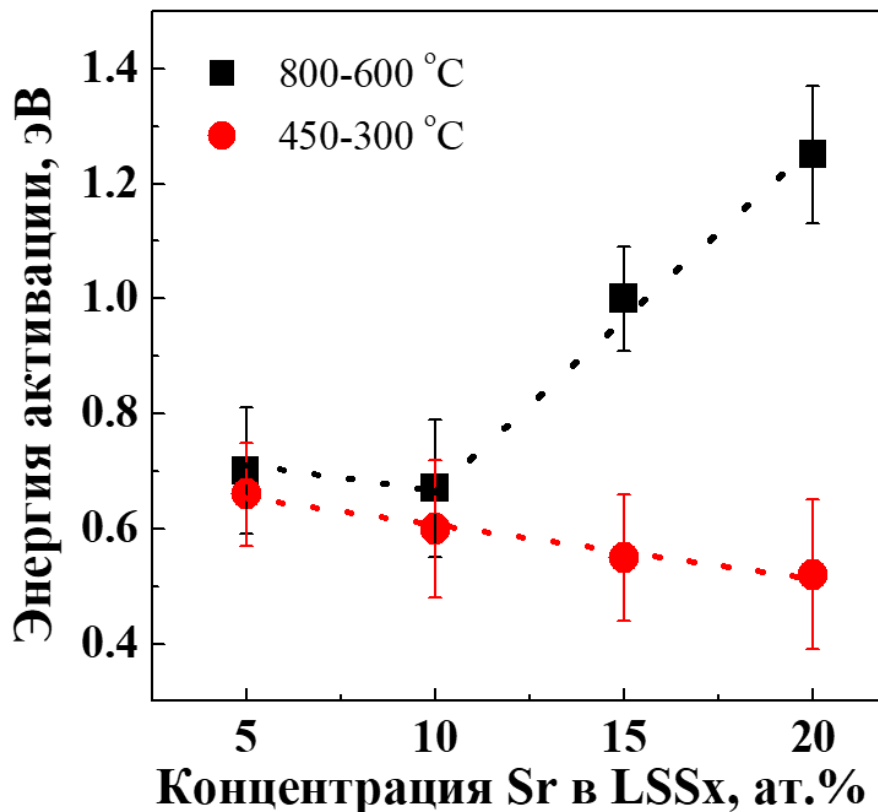


Рисунок 3.29 – Концентрационная зависимость энергии активации протонного транспорта в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ материалах в высоко- и низкотемпературном диапазонах

Исходя из полученных результатов исследования физико-химических свойств $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ материалов было получено, что в области температур 800-600 °С поведение электротранспорта всех носителей заряда нелинейно с увеличением концентрации стронция и имеет максимумом при $x=0.10$. В связи с этим, выдвинуто предположение, что высокие температуры (800-600°С) и концентрации стронция (0.15 и 0.20 ат.%) в совокупности приводят к повышению локальной симметрии структуры, а именно к уменьшению наклона кислородных

октаэдров ScO_6 до такой степени, что положение обоих атомов стронция становится достаточно близко к кислородным вакансиям. Такое расположение атомов стронция приводит к захвату кислородных вакансий путем образования ассоциативно-дефектных комплексов типа $(\text{Sr}'_{La} - V_{\text{O}} - \text{Sr}'_{La})$. Тем самым, происходит повышение стабильности кислородных вакансий для LSS15 и LSS20 в температурном диапазоне 800-600°C, которое объясняет снижение заполнения кислородных вакансий протонными дефектами (рисунок 3.20), а также затруднение переноса всех носителей заряда (электронных дырок, ионов кислорода и протонов) (рисунок 3.27). При температурах ниже 600 °C, процесс гидратации исследуемых материалов является наиболее благоприятным, а степень октаэдрических наклонов значительно увеличивается (рисунок 3.22). Это приводит к тому, что захват кислородных вакансий стронцием становится менее выраженным. В результате этого, все имеющиеся кислородные вакансии участвуют в процессе гидратации, о чем свидетельствуют температурные зависимости концентрации протонов (рисунок 3.20), химического расширения (рисунок 3.21) и электропроводности (рисунок 3.26).

3.3.5 Краткое заключение

В разделе 3.3 приведены результаты исследования влияния концентрации стронция на термодинамику гидратации, кристаллическую структуру, химическое расширение, а также транспортные свойства $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x=0.05-0.20$). Согласно полученному комплексу данных установлено, что при взаимодействии оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ с парами воды происходит заполнение кислородных вакансий протонными дефектами, в результате чего возрастает масса образцов, а также объем их кристаллической решетки. Установлено, что повышение концентрации стронция вплоть до $x=0.20$, влажности и температуры приводит к изменению кристаллической структуры оксидов на локальном уровне в виде увеличения степени наклона кислородных октаэдров ScO_6 , при этом смены пространственной группы не происходит.

Для LSS15 и LSS20 определено существование низко- и высокотемпературной областей, в которых транспортные свойства существенно

различаются. Так, в области температур 450-300 °С, объемная (протонная) проводимость возрастает пропорционально фактической 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 °С, поведение проводимости от концентрации стронция нелинейно с максимумом при $x=0.10$. В этом случае, энергии активации транспорта протона LSS5 и LSS10 образцов близки тем, которые получены в области температур 450-300 °С, в то время как для LSS15 и LSS20 энергии активации протонного и кислород-ионного переноса в высокотемпературной области значительно повышаются относительно LSS5 и LSS10 образцов.

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 для дальнейших исследований в качестве материала электролитной мембраны для электрохимических устройств, например, протонно-керамических топливных элементов.

ГЛАВА 4. ОПТИМИЗАЦИЯ ХАРАКТЕРИСТИК КЕРАМИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ СКАНДАТА ЛАНТАНА ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ

Исходя из результатов исследований, представленных в предыдущей главе, состав $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$ был выбран как материал электролита для создания электрохимических устройств, например, единичных ПКТЭ трубчатой геометрии. Изготовление несущих электролитных основ для трубчатых ПКТЭ выполнено методом горячего шликерного литья под давлением [94], который позволяет получать серийные бесшовные изделия цилиндрической формы. Технологические особенности процесса литья подразумевают использование шликера, который представляет собой однородную гомогенную смесь керамического порошка (твёрдая фаза) и термопластичного связующего (ТПС, жидкая фаза).

Во время высокотемпературного спекания ($1650\text{ }^\circ\text{C}$) несущих электролитных основ LSS10 трубчатой геометрии (далее, трубочки), изготовленных методом горячего шликерного литья под давлением, органическая составляющая выгорает, что приводит к формированию пористой микроструктуры с относительной плотностью $\sim 86\%$ и однородным распределением пор со средним размером ~ 1 мкм (рисунок 4.1). Такая пористая микроструктура керамики LSS10, очевидно, недопустима для применения в качестве несущей электролитной основы.

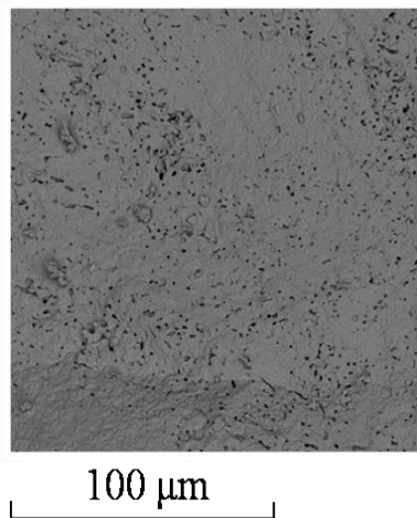


Рисунок 4.1 – Микрофотография слома керамической трубочки LSS10, полученной методом горячего шликерного литья под давлением, после спекания при $1650\text{ }^\circ\text{C}$

Для получения газоплотной керамики было предложено введение малых количеств спекающих добавок (MnO , Fe_2O_3 , Co_3O_4 , NiO и CuO) в состав порошка LSS10, синтезированного цитрат-нитратным методом и отожженного при температуре 800 °С (2 часа). Таким образом, настоящая глава посвящена исследованию влияния химической природы и концентрации малых количеств сверхстехиометрических спекающих добавок на кинетику спекания, фазовый состав, микроструктуру и ионную проводимость керамических изделий трубчатой геометрии состава $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta} + z \text{ мас. \% Me}_y\text{O}_z$ ($z=0 \div 1$; $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$), изготовленных методом горячего шликерного литья и спеченных при температуре 1650 °С, а также формированию единичных топливных ячеек на несущем электролите трубчатой формы и измерению их электрохимических характеристик [134].

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

4.1.1 Кинетика спекания $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta} + 1.0 \text{ мас. \% Me}_y\text{O}_z$ ($\text{Me} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$)

На первом этапе для того, чтобы определить влияние химической природы катионов оксидов Me_yO_z ($\text{Me} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) на кинетику спекания LSS10 были проведены исследования температурной усадки «сырых» образцов LSS10 + 1 мас.% Me_nO_m с помощью метода высокотемпературной оптической микроскопии (рисунок 4.2).

Как демонстрирует рисунок 4.2 (а), усадка LSS10 начинается после температуры 1100 °С и при температуре 1600 °С составляет около 25%. Наличие спекающих добавок, таких как оксид марганца и оксид железа, слабо или практически не изменяют процесс уплотнения LSS10 (при 1600 °С усадка составляет около 30%). В то время как добавки оксидов кобальта, никеля и меди приводят к более интенсивному процессу уплотнения, который начинается при более низких температурах: в случае оксида никеля и кобальта процесс уплотнения начинается при температуре 1000 °С, а в случае оксида меди – уже при 850 °С, что

в конечном итоге приводит к усадке 40-45%. Эти результаты свидетельствуют, что скорость усадки зависит от химической природы катионов спекающей добавки (рисунок 4.2 (б)). Видно, что максимум скорости усадки LSS10 смещается в сторону меньших температур с уменьшением ионного радиуса катиона оксида Me_yO_z , т.е. в ряду: $Mn \rightarrow Fe \rightarrow Co \rightarrow Ni \rightarrow Cu$, что может быть объяснено увеличением в указанном ряду эффективного свободного объема поверхности зерна [135].

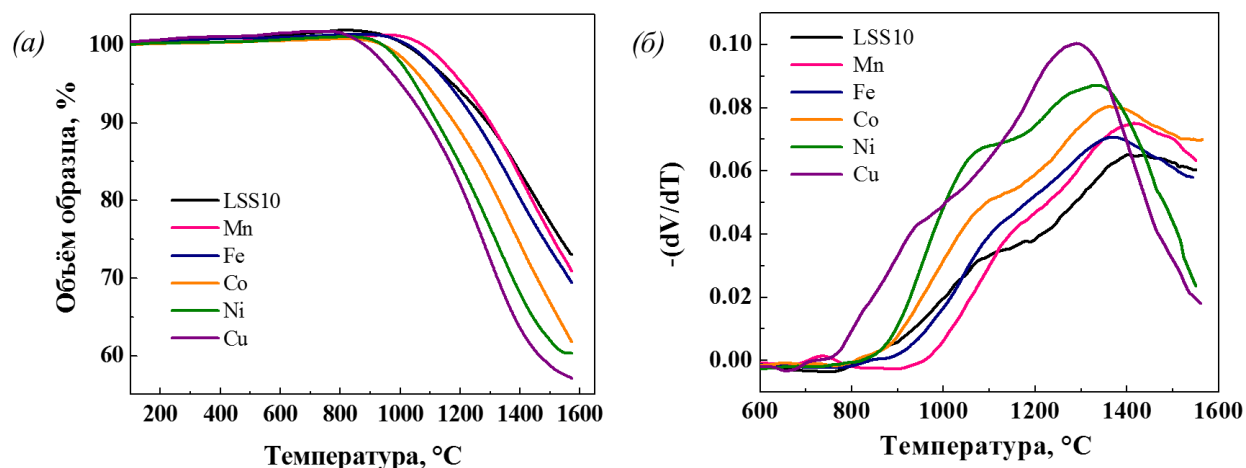


Рисунок 4.2 – Температурные зависимости изменения объема (а) и скорости усадки (б) образцов LSS10 с различными спекающими добавками

Снижение скорости усадки чаще всего происходит из-за повышения интенсивности роста зерен. Следовательно, можно предположить, что в исследуемом температурном диапазоне, в LSS10, а также в LSS10 с добавками оксида марганца и железа начинается процесс роста зерен, который замедляет процесс уплотнения материала, что в результате может привести к образованию и росту изолированных пор в керамическом материале после его спекания при температуре 1650 °C. В случае наличия добавок оксидов кобальта, никеля и меди в LSS10 процесс уплотнения является более интенсивным и сопровождается сращиванием зерен, что в конечном итоге позволит получить плотную микроструктуру керамики после высокотемпературного спекания (1650 °C).

Таким образом, полученные данные показывают, что малые количества оксидов кобальта, никеля и меди приводят к повышению активности спекания керамики LSS10 и могут быть рассмотрены в качестве спекающих добавок для получения твердых электролитов цилиндрической формы на основе LSS10

методом горячего шликерного литья, где в смесь керамического порошка и спекающей добавки добавляется термопластическая связка (ТПС).

4.1.2 Фазовый состав, микроструктура и электропроводность керамических образцов $La_{0.9}Sr_{0.1}ScO_{3-\delta} + 1.0 \text{ мас. \% } Me_yO_z$ ($Me = Cu, Ni, Co, Fe$)

На рисунке 4.3 показаны рентгенограммы порошков $La_{0.9}Sr_{0.1}ScO_{3-\delta} + 1.0 \text{ мас. \% } Me_yO_z$ ($Me = Cu, Ni, Co, Fe$) после спекания при $1650 \text{ }^\circ\text{C}$. По данным РФА для всех образцов с добавками Me_nO_m подтверждена орторомбическая структура перовскита (пр. гр. $Pnma$); дополнительных пиков от примесных фаз, которые могли бы быть связаны с продуктами взаимодействия LSS и Me_nO_m , не обнаружено.

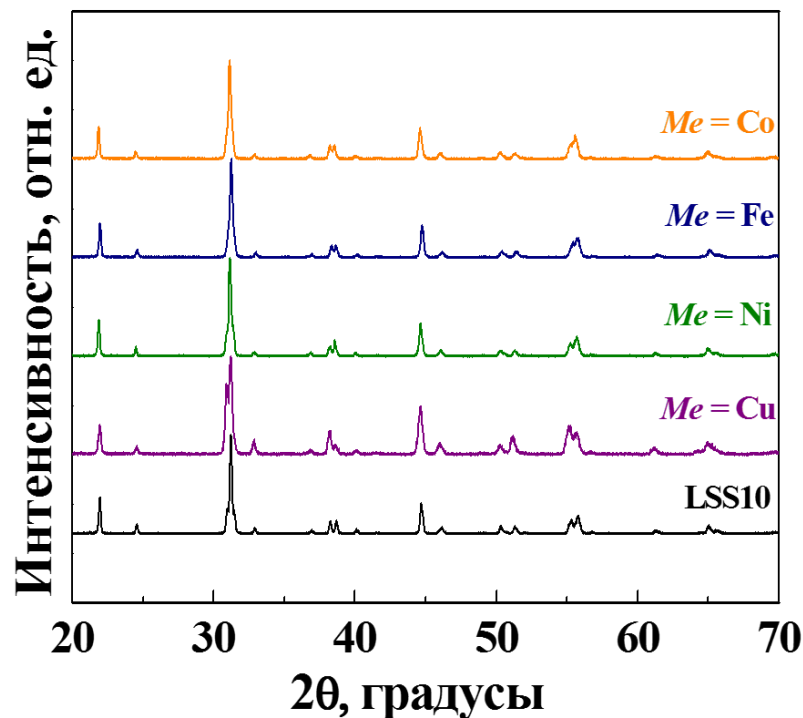


Рисунок 4.3 – Рентгенограммы порошков LSS10 и LSS10 + 1 мас.% Me_nO_m ($Me = Cu, Ni, Co, Fe$)

На рисунке 4.4 показаны микрофотографии сломов керамических трубок LSS10 + 1 мас.% Me_nO_m . Обнаружено, что химическая природа катионов оксидов Me_nO_m оказывает различное влияние на микроструктуру керамики LSS10. Из рисунка 4.4 (в) и (г) видно, что добавки 1 мас.% NiO , Co_3O_4 способствуют спеканию LSS10 и позволяют получить керамику с высокой относительной плотностью $\sim 95 \div 98\%$ и очень малым количеством пор. При этом добавка Fe_2O_3

оказывает нейтральное влияние на спекание LSS10 (рисунок 4.4 (а)), поскольку образец LSS10 + 1.0 мас.% Fe_2O_3 имеет плотность, аналогичную плотности LSS10, хотя средний размер пор в LSS10 + 1.0 мас.% Fe_2O_3 ~ в 2-3 раза больше, чем в образце без добавки. В то же время добавка CuO значительно снижает способность к спеканию LSS10 и приводит к относительной плотности ~ 80% и образованию пор со средним размером ~ 10 мкм (рисунок 4.4 (б)), хотя согласно данным оптической дилатометрии (рисунок 2(б)) образец LSS10 + 1 мас.% CuO , изготовленный без ТПС, имеет самую высокую скорость усадки. Следовательно, справедливо предположить, что наличие ТПС в LSS10 + 1 мас.% CuO приводит к снижению интенсивности усадки образца, которая начинается при температуре 850 °С (рисунок 4.2 (а)), вследствие того, что при этих температурах процесс выгорания ТПС, по-видимому, полностью не закончен.

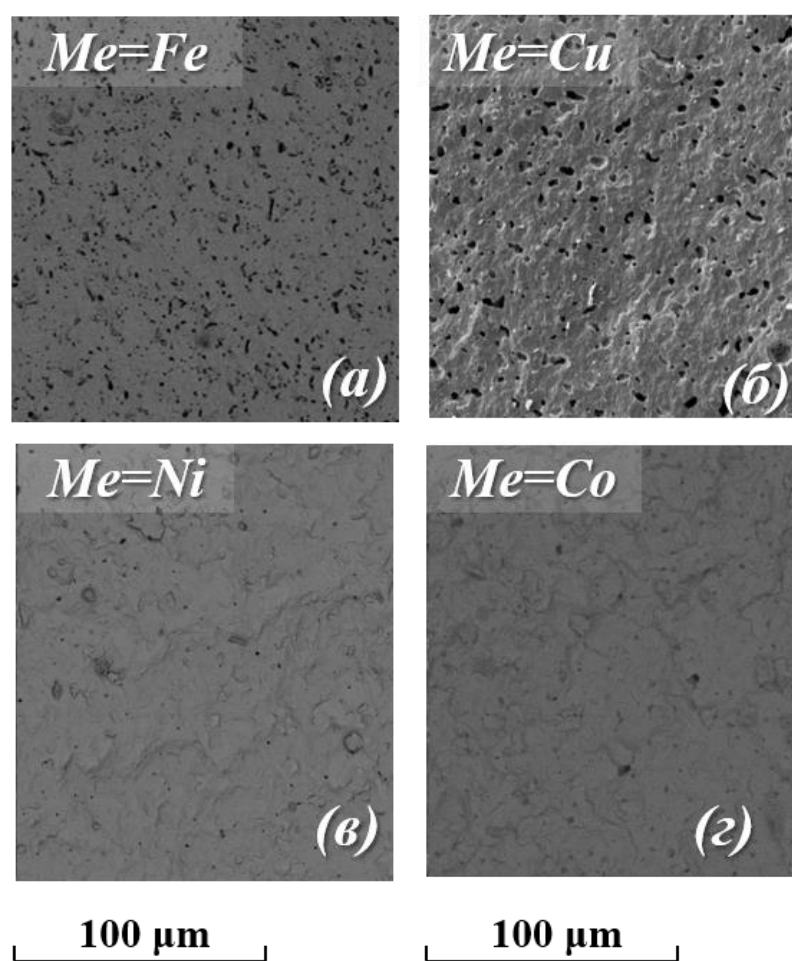


Рисунок 4.4 – РЭМ-изображения поперечного сечения керамики LSS10 + 1.0 мас.% Me_nO_m , где $\text{Me} = \text{Fe}$ (а), $\text{Me} = \text{Cu}$ (б), $\text{Me} = \text{Ni}$ (в); $\text{Me} = \text{Co}$ (г)

На рисунке 4.5 показаны температурные зависимости электропроводности керамических образцов LSS10 + 1.0 мас.% Me_nO_m ($Me = Cu, Ni, Co, Fe$). Отмечено, что введение 1.0 мас.% оксида меди, повышает электропроводность LSS10, не смотря на пористую микроструктуру керамики. В то время как введение 1.0 мас.% Co_3O_4 и NiO в LSS10, наоборот, оказывают небольшое отрицательное влияние на проводимость LSS10 в области температур 700-500 °С. Эти результаты находят подтверждение в рассчитанных значениях эффективных энергий активации общей проводимости (таблица 4.1): образцы LSS10 + 1.0 мас.% Me_nO_m ($Me = Ni, Co, Fe$) имеют более высокие значения эффективной энергий активаций, чем LSS10, в то же время значения энергий активации LSS10 и LSS10 + 1 мас.% CuO довольно близки.

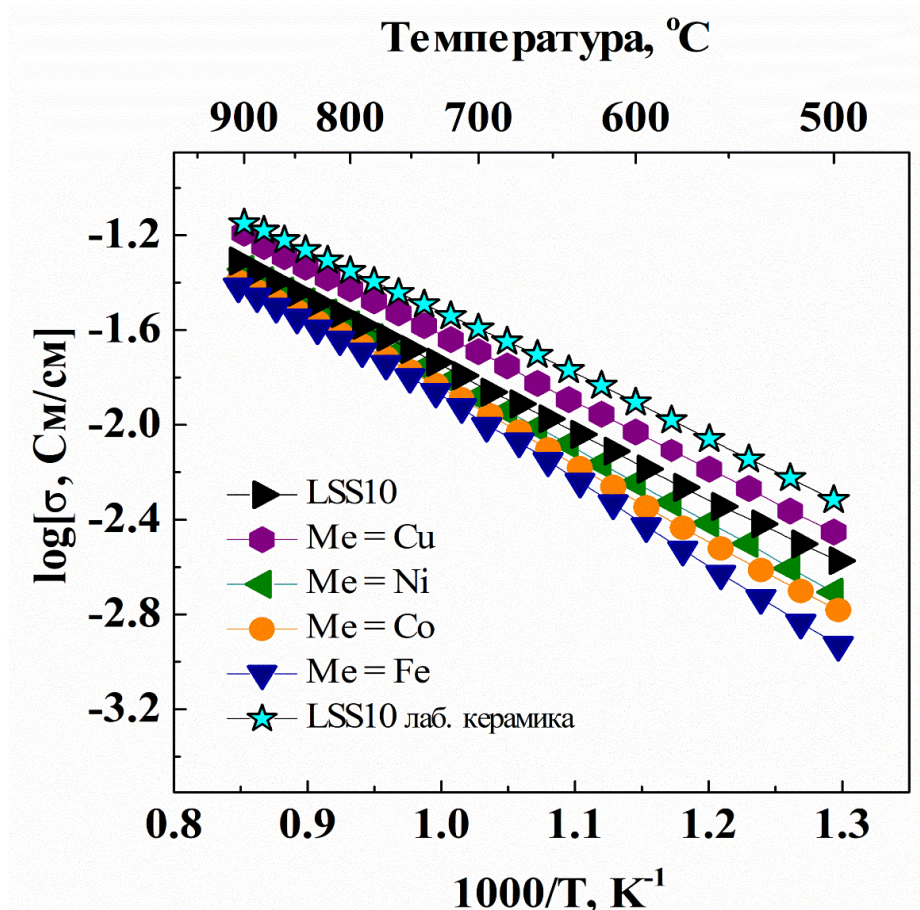


Рисунок 4.5 – Температурные зависимости электропроводности керамических образцов LSS10 и LSS10 + 1.0 мас.% Me_nO_m ($Me = Cu, Fe, Co, Ni$), а также керамики LSS10, синтезированной цитрат-нитратным методом (на рисунке обозначена как «LSS10 лаб. керамика»), в атмосфере влажного воздуха

Таблица 4.1 – Эффективная энергия активации общей проводимости LSS10 + 1.0 мас.% Me_nO_m ($Me = Cu, Fe, Co, Ni$)

	LSS10	Me = Fe	Me = Cu	Me = Ni	Me = Co
$(E_a \pm 0.03)$, эВ	0.64	0.74	0.65	0.69	0.69

Для сравнения полученных значений общей проводимости плотных керамических образцов LSS10 + 1.0 мас.% Me_nO_m ($Me = Co, Ni$) на рисунок 4.5 добавлена общая проводимость плотного керамического образца LSS10, полученного цитрат-нитратным методом после спекания при 1650 °С. Как можно видеть, проводимость плотных керамических образцов LSS10 + 1.0 мас.% Me_nO_m ($Me = Co, Ni$) ниже проводимости керамики LSS10, синтезированной цитрат-нитратным методом.

С целью снижения негативного действия спекающей добавки на проводимость LSS10 на примере наиболее эффективных к спеканию добавок, оксидов никеля и кобальта, рассмотрено влияние их концентрации на микроструктуру (рисунок 4.6) и общую проводимость (рисунок 4.7) керамических образцов LSS10 + z мас.% Me_nO_m ($z = 0 \div 1$; $Me = Co, Ni$). Как видно из рисунка 4.6, снижение концентрации с 1 мас. % до 0.5 мас. % в случае добавки NiO приводит к значительному уменьшению плотности с 97 до 82% (рисунок 4.6 (а)), а в случае добавки Co_3O_4 , наоборот, к ее увеличению с 94 до 97% (рисунок 4.6 (б)). Однако при дальнейшем снижении концентрации Co_3O_4 до 0.3 мас.% при данных условиях спекания (температура, время) не удается получить керамику с плотностью выше 90% (рисунок 4.6 (в)).

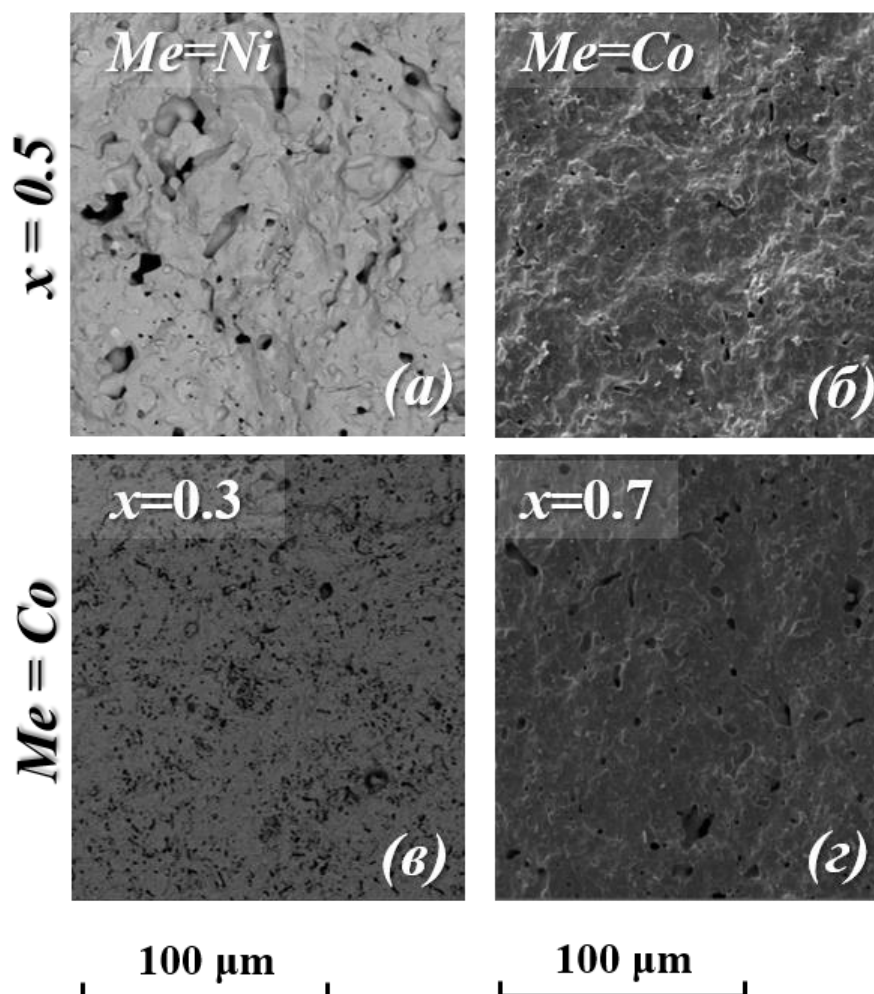


Рисунок 4.6 – РЭМ-изображения поперечного сечения керамики LSS10 + z мас.% Me_nO_m , где $Me = Ni$ (а), $Me = Co$ (б)-(г), $z = 0.5$ (а) и (б); $z = 0.3$ (в); $z = 0.7$ (г)

Температурные зависимости общей проводимости керамических образцов LSS10 + z мас. % Co_3O_4 , где концентрация сверхстехиометрической добавки оксида кобальта варьируется в диапазоне 0.3-1.0 мас.%, представлены на рисунке 4.7. Видно, что для всех образцов температурные зависимости проводимости близки к линейной форме, причем с понижением температуры разница в значениях проводимостей увеличивается. Концентрационная зависимость значений проводимостей имеет нелинейный вид с максимумом при $z = 0.5$ мас.% (рисунок 4.7(б)). При этом, следует отметить, что проводимость LSS10 + 0.3 мас.% Co_3O_4 немного ниже проводимости LSS10 + 0.5 мас.% Co_3O_4 , что скорее всего обусловлено его пористостью ($\approx 10\%$). Улучшение проводимости керамики LSS10 + 0.5 мас.% Co_3O_4 по сравнению с LSS10, скорее всего, связано с благоприятным влиянием спекающей добавки на плотность LSS10. Однако, при всем этом,

проводимость LSS10 + 0.5 мас.% Co_3O_4 при 700 °С до сих пор ниже проводимости керамики LSS10, синтезированной цитрат-нитратным методом (рисунок 4.7(б)).

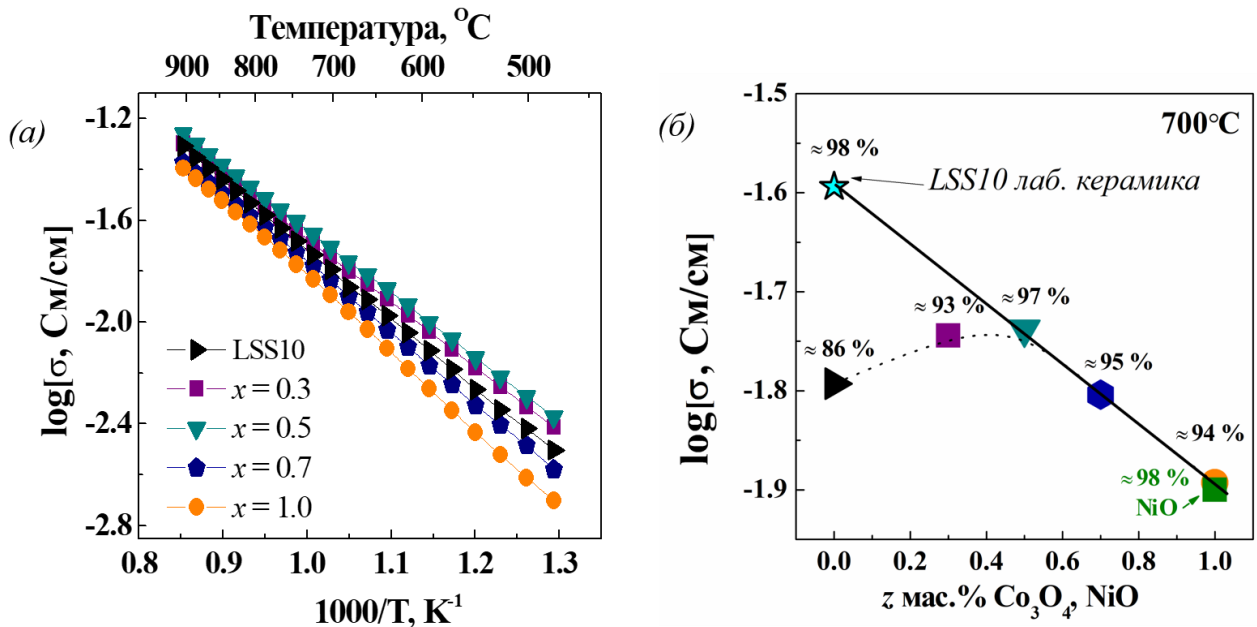


Рисунок 4.7 – (а) Температурные зависимости электропроводности LSS10 и LSS10 + z мас. % Co_3O_4 ($z = 0 \div 1$ мас.%); (б) Концентрационная зависимость проводимости при 700 °С (цифрами на графике в % указана плотность образцов).

На рисунок (б) дополнительно нанесены значения проводимости при 700 °С керамических образцов LSS10 + 1 мас.% NiO и керамики LSS10, синтезированной цитрат-нитратным методом (обозначение на рисунке – «LSS10 лаб. керамика»)

Дополнительно проведены ресурсные испытания электропроводности керамических образцов LSS10, LSS10 + 1 мас.% NiO и LSS10 + 0.5 мас. % Co_3O_4 в атмосфере влажного воздуха при температуре 700 °С (рисунок 4.8). Электропроводность исследуемых материалов остается постоянной, как минимум, в течение 400 часов, что указывает на отсутствие процессов деградации керамики при данных условиях, которые приближены к условиям работы ПКТЭ.

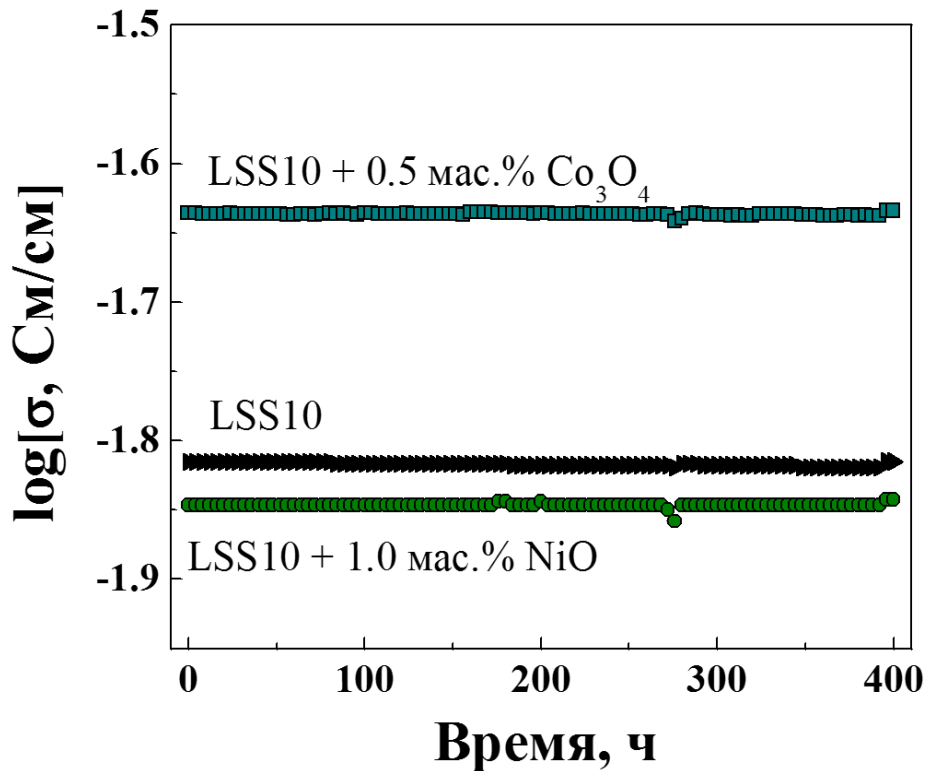


Рисунок 4.8 – Временные испытания электропроводности LSS10, LSS10 + 1 мас.% NiO и LSS10 + 0.5 мас. % Co_3O_4 материалов при 700 °C в условиях влажного воздуха

Таким образом, с точки зрения фазового состава, микроструктуры и электропроводности, среди всех исследуемых спекающих добавок к LSS10, оптимальной является 0.5 мас. % Co_3O_4 , которая способствует максимальному спеканию керамики LSS10, при этом оказывая наименьшее отрицательное влияние на ее проводимость. Однако следует отметить, что авторы работ [104-107,114] ранее упоминали о негативном влиянии спекающих добавок на общую, в том числе ионную, проводимость при исследовании материалов на основе церато-цирканатов бария с добавками NiO, CuO, ZnO, Co_3O_4 , Fe_2O_3 , MnO_2 которое они связывают с низкой растворимостью воды в кристаллической решетке, обусловленной присутствием следовых количеств примесных фаз в объеме и/или на границах зерен. Принимая во внимание литературные данные, в следующем разделе будет изучено влияние сверхстехиометрической добавки 0.5 мас. % Co_3O_4 на фазовый и химический состав, процесс растворения паров воды и ионную проводимость керамики LSS10 с целью выявления возможности использования этих материалов

в качестве несущего электролита трубчатых ПКТЭ. Следует отметить, что в разделе 4.2 оценка влияния добавки оксида кобальта на фазовый и химический состав, процесс растворения паров воды и ионную проводимость керамических образцов LSS10 будет проводиться в сравнении с аналогичными свойствами «лабораторного образца» керамики LSS10 (данные из раздела 3.3).

4.2 Влияние добавки 0.5 мас. % Co_3O_4 на фазовый состав, термодинамику гидратации и ионную проводимость керамики $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$

4.2.1 Фазовый и химический состав керамических образцов

Рисунок 4.9 демонстрирует рентгенограммы порошков LSS10 и LSS10+0.5 мас. % Co_3O_4 . Как можно видеть, на рентгенограмме для LSS10+0.5 мас. % Co_3O_4 не происходит смещение пиков относительно LSS10, а также отсутствуют дополнительные пики от продуктов взаимодействия LSS10 и 0.5 мас. % Co_3O_4 .

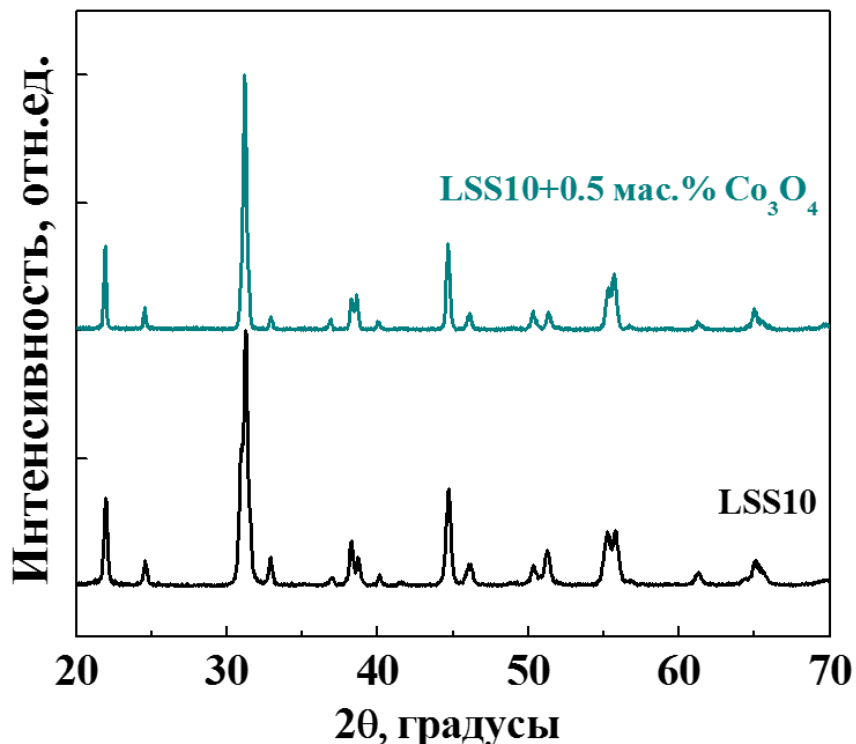


Рисунок 4.9 – Рентгеновские дифрактограммы керамических порошков LSS10 и LSS10+0.5 мас. % Co_3O_4

РЭМ-изображения шлифов поперечного сечения LSS10 и LSS10+0.5 мас. % Co_3O_4 и карты распределения всех катионов показаны на рисунке 4.10. Обнаружено, что в керамике состава LSS10+0.5 мас. % Co_3O_4 помимо основной

фазы (светло-серая область) содержатся зерна скандий-обогащенной примесной фазы (темные участки), хотя по данным РФА порошок данного состава является однофазным.

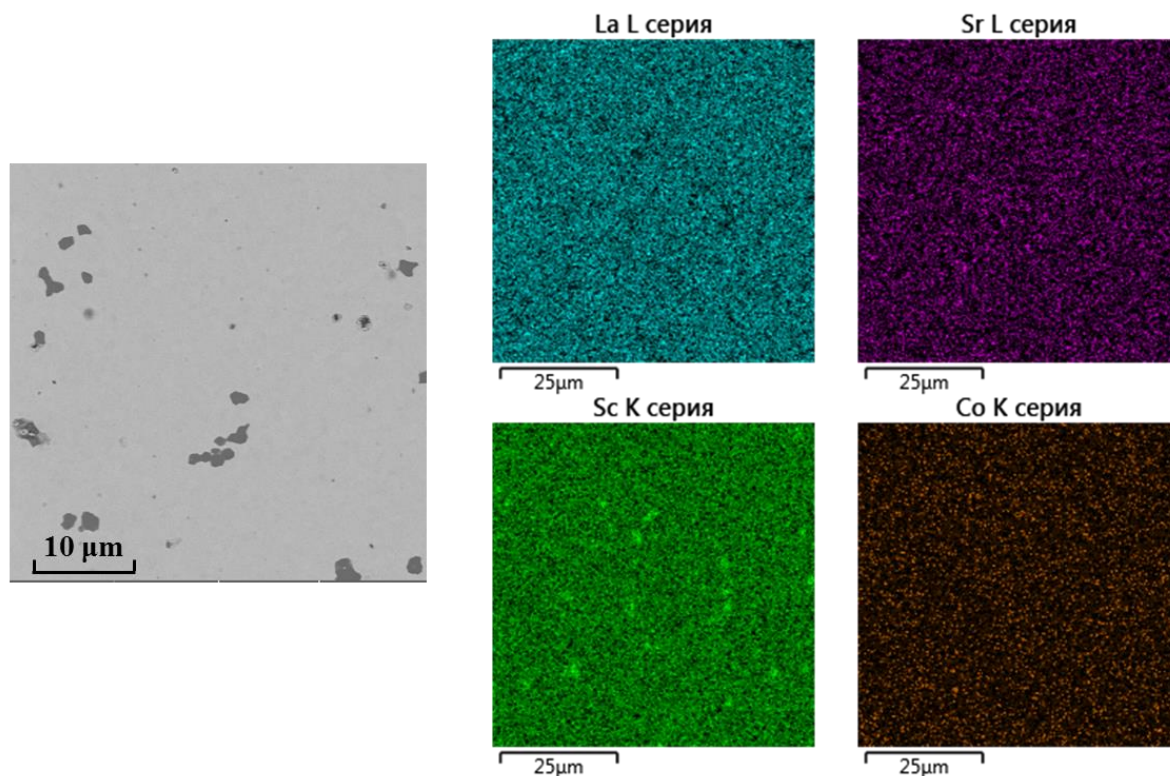


Рисунок 4.10 – РЭМ-изображение (BSE-режим) поперечного сечения с картами распределения всех катионов для LSS10+0.5 мас. % Co_3O_4 образца

Согласно количественному анализу элементов, соотношение катионов в позициях А и В практически соответствует номинальному составу образца (таблица 4.2). Однако небольшой дефицит суммы La и Sr относительно Sc наблюдается, причем в сравнении с LSS10 (таблица 3.2) для LSS10+0.5 мас. % Co_3O_4 этот дефицит выше.

Таблица 4.2 – Концентрации элементов (в отн. ат.%) в шлифах поперечного сечения керамики LSS10+0.5 мас.% Co_3O_4 , полученные методом рентгеновского энергодисперсионного микроанализа

Образец	La	Sr	Sc	Co
LSS10+0.5 мас.% Co_3O_4	45.12±0.15	3.73±0.13	50.23±0.11	0.92±0.05

Для того, чтобы оценить локализацию кобальта в керамике LSS10+0.5 мас. % Co_3O_4 был выполнен элементный анализ приповерхностного слоя зерен данного оксида методом РФЭС. На рисунке 4.11 показан РФЭС-спектр $\text{Co}2p$ для керамического образца LSS10+0.5 мас. % Co_3O_4 , который представляет собой дублет $\text{Co}2p_{3/2}$ – $\text{Co}2p_{1/2}$, интегральные интенсивности пиков которого соотносятся как 2:1, а величина спин-орбитального расщепления составляет ~ 15 эВ. Значение энергии связи для основного пика $\text{Co}2p_{3/2}$ составляет 781.0 эВ и может быть характерно как для кобальта в состоянии Co^{2+} , так и Co^{3+} . Энергии связи для этих химических состояний очень близки, поэтому их нельзя достоверно разделить только по основным пикам [136-138].

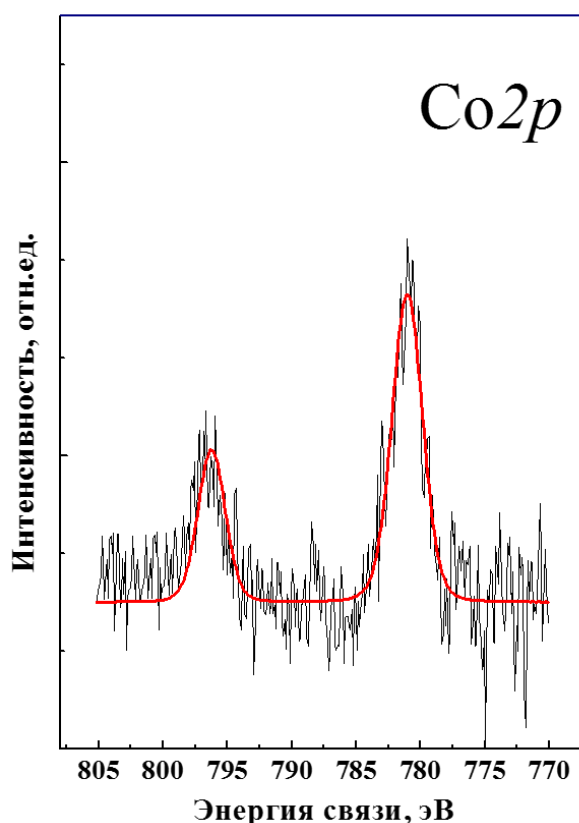


Рисунок 4.11 – Рентгеновский фотоэлектронный спектр $\text{Co}2p$ для LSS10+0.5 мас. % Co_3O_4 образца

Количественные данные концентрации элементов в приповерхностном слое образцов LSS10 и LSS10+0.5 мас. % Co_3O_4 , полученные в результате анализа РФЭС-спектров ($\text{La}3d$, $\text{Sr}3d$, $\text{Sc}2p$, $\text{Co}2p$) приведены в таблице 4.3. Из этих данных видно, что содержание суммы катионов лантана и стронция в приповерхностном слое LSS10 и LSS10+0.5 мас. % Co_3O_4 завышено по сравнению со скандием. Этот

результат объясняет дефицит La и Sr относительно Sc в объеме материала (таблицы 3.2 и 4.2). При этом следует отметить, что концентрация стронция в приповерхностном слое LSS10+0.5 мас.% Co_3O_4 выше, чем в LSS10.

Таблица 4.3 – Концентрации элементов (в отн. ат.%) в приповерхностном слое LSS10 и LSS10+0.5 мас.% Co_3O_4 образцов

Образец	La	Sr	Sc	Co
LSS10	58.4±0.29	4.22±0.05	37.42±0.19	0.0
LSS10+0.5 мас.% Co_3O_4	48.11±0.24	8.52±0.04	42.93±0.21	0.51±0.04

Сопоставляя результаты химического анализа содержания кобальта в объеме (таблица 4.2) и в приповерхностном слое (таблица 4.3) LSS10+0.5 мас. % Co_3O_4 , справедливо предположить, что большая часть атомов кобальта диффундируют в объем зерна, вытесняя часть атомов Sc в примесную фазу (рисунок 4.10), образуя твердый раствор $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Sc}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ со структурой, подобной LaScO_3 [82]. По-видимому, концентрация кобальта в данном растворе очень низкая, поэтому на рентгенограмме LSS10+0.5 мас. % Co_3O_4 (рисунок 4.9) изменения положений пиков не отмечается.

4.2.2 Термодинамика процесса гидратации, ионная проводимость

На рисунке 4.12 представлены температурные зависимости гидратации образцов LSS10+0.5 мас. % Co_3O_4 и LSS10. Отметим, что процесс гидратации для LSS10+0.5 мас. % Co_3O_4 становится менее благоприятным: термодинамические параметры, ΔH_{hydr} и ΔS_{hydr} для LSS10+0.5 мас. % Co_3O_4 являются более положительными по сравнению с LSS10. Такое изменение термодинамики может быть объяснено природой твердого раствора $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Sc}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$, где Co выступает источником дополнительных электронных дырок (h^+), что уменьшает эффективный отрицательный заряд на кислороде, тем самым снижая его сродство к протону [5,49].

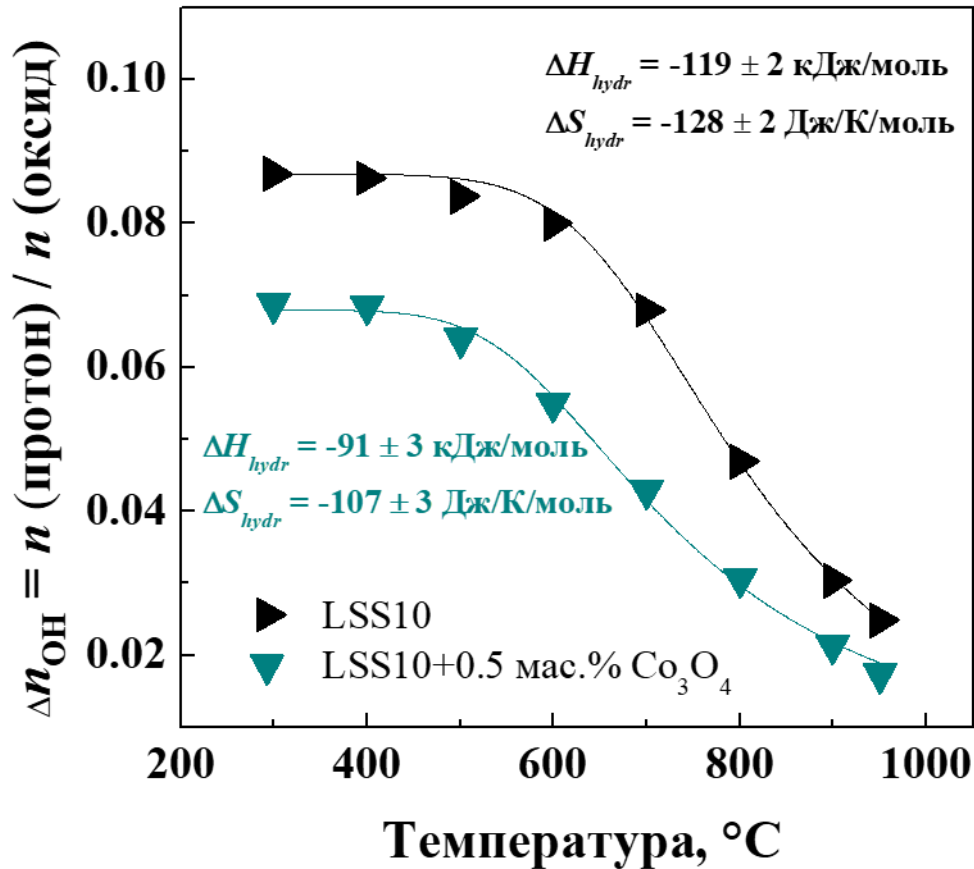


Рисунок 4.12 – Температурные зависимости концентрации протонов для LSS10 и LSS10+0.5 мас. % Co_3O_4 и рассчитанные из них термодинамические параметры (ΔH_{hydr} и ΔS_{hydr}) гидратации

Предельный уровень насыщения при гидратации LSS10+0.5 мас. % Co_3O_4 близок к фактической концентрации допанта в объеме зерна, полученной в элементном анализе шлифов поперечного сечения керамики (таблица 4.2), и является ниже, чем в LSS10 (рисунок 4.12). Эти различия в фактической концентрации допанта в исследуемых образцах объясняют разницу в их объемной проводимости (рисунок 4.13), которая при температуре ниже 500 °C является преимущественно протонной. Исходя из этих результатов и данных элементного анализа (таблица 4.3), можно сделать предположение, что помимо того, что кобальт вытесняет скандий в примесную фазу и встраивается на его место, он также способствует повышению сегрегации стронция на границах зерен.

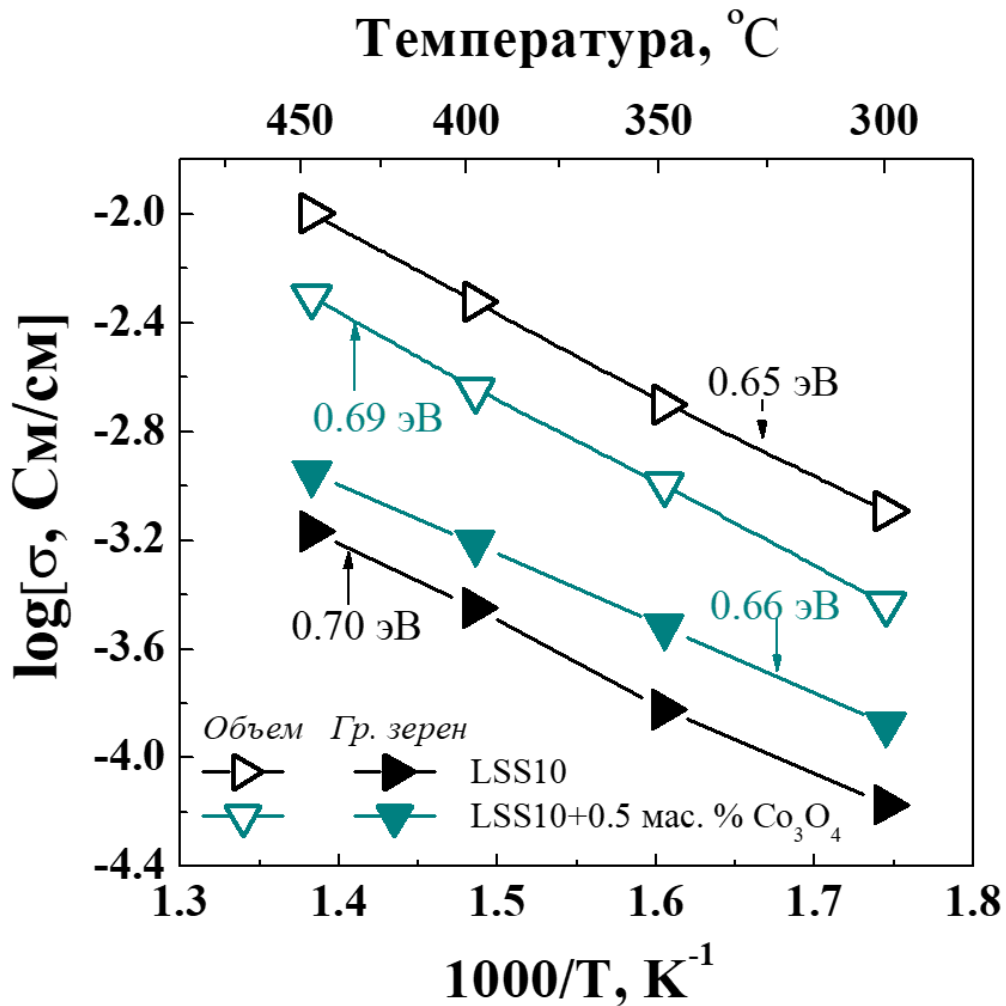


Рисунок 4.13 – Температурные зависимости объемной и граничнозеренной проводимостей LSS10 и LSS10+0.5 мас. % Co_3O_4 материалов во влажном воздухе (цифрами на рисунке обозначены энергии активации)

Следует отметить, что авторы [104-107,114] для $\text{Ba}(\text{Zr,Ce,Y})\text{O}_{3-\delta}$ материалов, изготовленных с использованием NiO, CuO, ZnO в качестве спекающих добавок, также отмечали снижение предельного уровня насыщения при гидратации и уменьшение протонной проводимости. Однако механизм влияния спекающих добавок на указанные свойства оксидов авторы указывали иной. Например, в работе [105] снижение уровня насыщения протонами и уменьшение протонной проводимости в $\text{Ba}(\text{Zr,Ce,Y})\text{O}_{3-\delta}$ со спекающей добавкой NiO было объяснено образованием жидкой фазы $(\text{Ba,Y,Ni})\text{O}_x$, которая связывала некоторое количество BaO, что приводило к дефициту Ba в основной фазе и формированию дефектов $\text{Y}_{\text{Ba}}^{\cdot}$, которые служили ловушками для кислородных вакансий, тем самым снижая заполнение их протонными дефектами.

Согласно данным рисунка 4.13, введение спекающей добавки приводит к повышению граничнозеренной проводимости керамики LSS10+0.5 мас.% Co_3O_4 и уменьшению эффективной энергии активации относительно LSS10. О положительном эффекте спекающих добавок на граничнозеренную проводимость ранее сообщали авторы [106,107,114] при исследовании материалов на основе церато-цирканатов бария с добавками NiO, CuO, ZnO, Co_3O_4 , которое они объясняли как уменьшением плотности границ зерен из-за увеличения размера зерна, так и снижением высоты потенциального барьера из-за повышения концентрации положительных носителей заряда в области границ зерен.

Из экспериментальных зависимостей электропроводности от $p\text{O}_2$, измеренных при температуре 700 °С, получено, что числа переноса ионов для LSS10+0.5 мас.% Co_3O_4 и LSS10 близкие и равны 0.30 и 0.33, соответственно. Таким образом, принимая во внимание совокупность данных по фазовому и химическому составу, а также транспортным свойствам, керамика состава LSS10+0.5 мас.% Co_3O_4 была выбрана в качестве несущего электролита для изготовления единичных ПКТЭ, электрохимические характеристики которых будут представлены в следующем разделе.

4.3. Электрохимические характеристики единичного протонно-керамического топливного элемента с несущим электролитом на основе $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta} + 0.5 \text{ мас. \% } \text{Co}_3\text{O}_4$

На рисунке 4.14 представлен внешний вид и поперечное сечение единичного 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. % Co_3O_4 | $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}\text{-Ni}$ (подробное описание методики изготовления, составы катодного и анодного слоев представлены в разделе 2.16). Отмечено, что спеченные единичные трубчатые ПКТЭ имеют геометрически правильную форму, несущий электролит является плотными, а на шлифах поперечного сечения отсутствуют признаки химического взаимодействия между материалами электролита и электродов.

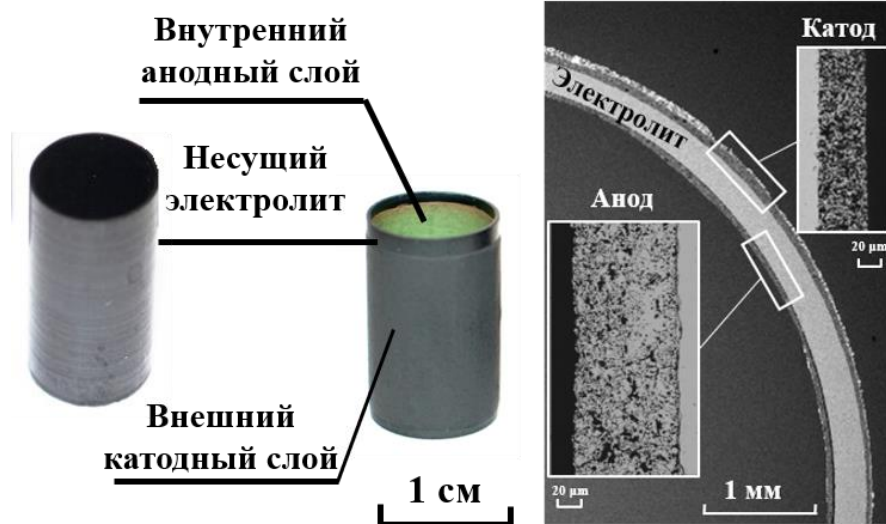
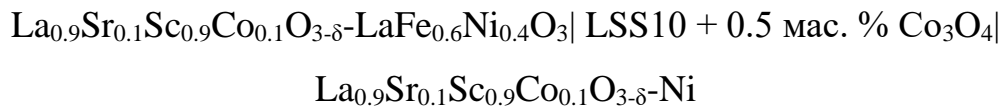


Рисунок 4.14 – Внешний вид и поперечное сечение единичного трубчатого ПКТЭ:



Результаты электрохимических испытаний единичного ПКТЭ с несущим электролитом LSS10 + 0.5 мас. % Co_3O_4 приведены на рисунке 4.15 (а). Удельные значения плотности мощности единичного ПКТЭ с несущим электролитом LSS10+0.5 мас.% Co_3O_4 составляют около 30 мВт/см² при 800°C и около 22 мВт/см² при 700°C. Несмотря на то, что значения плотности мощности невысокие, они сопоставимы с теми, которые получены на топливных ячейках с электролитами на основе LaScO_3 , имеющих планарную конструкцию [82,83,88,89].

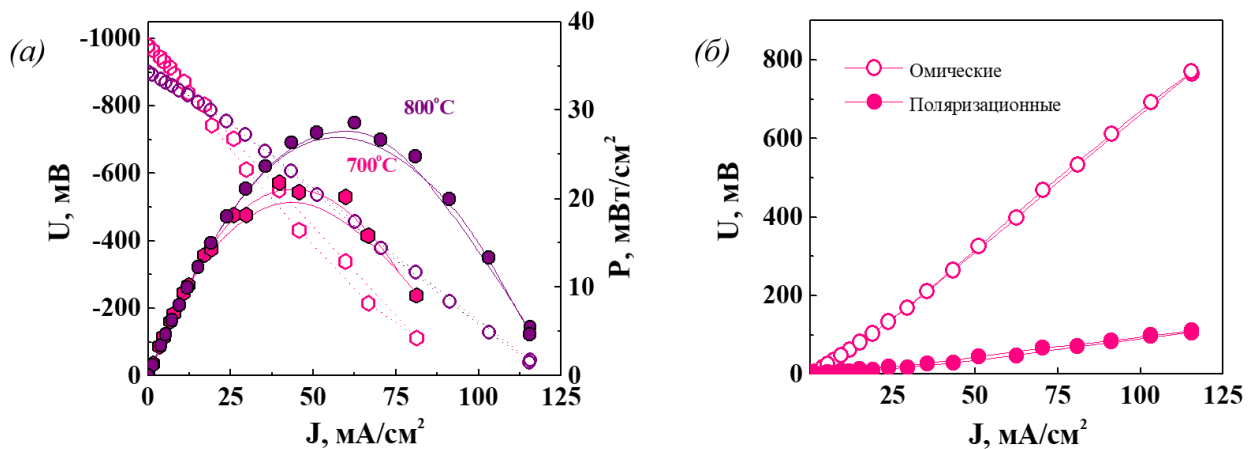


Рисунок 4.15 – (а) Электрохимические характеристики единичного трубчатого ПКТЭ, изготовленного на несущем электролите LSS10 + 0.5 мас. % Co_3O_4 при 800

и 700 °С; (б) Омические и поляризационные потери единичного ПКТЭ на основе LSS10 + 0.5 мас. % Co_3O_4 при 700 °С

Согласно данным рисунка 4.15 (б), поляризационное сопротивление электродов минимум в семь раз ниже омического. Следовательно, можно полагать, что высокое омическое сопротивление электролита, которое обусловлено его большой толщиной (≈ 300 мкм), является основным фактором, снижающим мощность исследуемого единичного ПКТЭ. Поэтому, одним из очевидных способов для улучшения мощностных характеристик ПКТЭ является применение технологий изготовления тонкопленочного электролита на несущем электроде.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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 ионов 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 ScO_6 , тогда как смены пространственной группы не происходит. Во влажной атмосфере в области температур до 450 °С, 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 °С, 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 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 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta} + 0.5$ мас.% Co_3O_4 по сравнению с керамикой без спекающих добавок.

5. Установлено, что плотность мощности единичного трубчатого протонно-керамического топливного элемента с несущим электролитом $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta} + 0.5$ мас.% Co_3O_4 не превышает 30 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.

Перспективы дальнейшей разработки темы

Полученные в данной работе результаты исследования влияния химической природы и концентрации допанта, а также спекающих добавок оксидов переходных металлов на кристаллическую структуру, фазовый и химический состав, микроструктуру и протонную проводимость керамических материалов системы $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) могут быть востребованы при разработке и создании протонно-керамических электрохимических устройств с электролитом на основе скандата лантана. Перспективными по развитию данной тематики являются работы, направленные на получение плотных тонких пленок электролита на основе

скандата лантана на пористых несущих электродах с требуемой микроструктурой и высокой протонной проводимостью. Интерес также представляет изготовление протонно-керамических топливных ячеек на несущем электроде с пленочным электролитом на основе скандата лантана, обладающих высокой эффективной мощностью.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

АЭС	–	Атомно-эмиссионная спектроскопия
БЭТ	–	Брунауэр-Эммет-Тейлор
ГШЛ	–	Горячее шликерное литье
КЧ	–	Координационное число
ПКТЭ	–	Протонно-керамический топливный элемент
РФЭС	–	Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
РЭМ	–	Растровая электронная микроскопия
РФА	–	Рентгенофазовый анализ
ТГА	–	Термогравиметрический анализ
ТПС	–	Термопластическая связка
e'	–	Электрон
h^\bullet	–	Дырка
ΔH_{hydr}	–	Энтальпия гидратации
K_H	–	Константа гидратации
LBS2.5-LBS10	–	Оксиды $La_{1-x}Ba_xScO_{3-\delta}$ ($x=0.025 - 0.1$)
LCS3-LSC10	–	Оксиды $La_{1-x}Ca_xScO_{3-\delta}$ ($x=0.03 - 0.1$)
LSS5-LSS35	–	Оксиды $La_{1-x}Sr_xScO_{3-\delta}$ ($x=0.05-0.35$)
LSS10+0.5 мас. % Co_3O_4	–	Оксид $La_{0.9}Sr_{0.1}ScO_{3-\delta}$ с 0.5 мас.% сверхстехиометрической добавкой Co_3O_4
O_δ^\times	–	Кислород в узле кристаллической решетки
OH_δ^\bullet	–	Протонный дефект
p_{H_2O}	–	Парциальное давление паров воды
p_{O_2}	–	Парциальное давление кислорода
ΔS_{hydr}	–	Энтропия гидратации
$V_\delta^{\bullet\bullet}$	–	Кислородная вакансия

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schober, T. Defect model of proton insertion into oxides / T. Schober, W. Schilling, H. Wenzl // *Solid State Ionics*. – 1996. – V. 86-88. – P. 653-658.
2. Bonanos, N. Oxide-based protonic conductors: point defects and transport properties / N. Bonanos // *Solid State Ionics*. – 2001. – V. 145. – P. 265–274.
3. Norby, T. Concentration and transport of protons in oxides / T. Norby, Y. Larring // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. – 1997. – V. 2. – P. 593–599.
4. Norby, T. Solid-state protonic conductors: principles, properties, progress and prospects / T. Norby // *Solid State Ionics*. – 1999. – V. 125. – P. 1-11.
5. Kreuer, K. D. Proton-conducting oxides / K. D. Kreuer // *Annual Review of Materials Research* – 2003. – V. 33. – P. 333–359.
6. Iwahara, H. Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production / H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida, N. Maeda // *Solid State Ionics*. – 1981. – V. 3/4. – P. 359–364.
7. Takahashi, T. Solid-state ionics: Protonic conduction in perovskite type oxide solid solution / T. Takahashi, H. Iwahara // *Rev. Chem. Mineral*. – 1980. – V. 17. – P. 243–253.
8. Fabbri, E. Towards the next generation of solid oxide fuel cells operating below 600 °C with chemically stable proton-conducting electrolytes / E. Fabbri, L. Bi, D. Pergolesi, E. Traversa // *Advanced Materials*. – 2012. – V. 24. – P. 195–208.
9. Marrony, M. Proton-conducting ceramics: From fundamentals to applied research / M. Marrony // NY: Taylor & Francis Group. – 2016. – 442 p.
10. Bonanos, N. Perovskite solid electrolytes: structure, transport properties and fuel cell application / N. Bonanos, K. Knight, B. Ellis // *Solid State Ionics*. – 1995. – V. 79. – P. 161-170.
11. Iwahara, H. Protonic conduction in calcium, strontium and barium zirconates / H. Iwahara, T. Yajima, T. Hibino, K. Ozaki, H. Suzuki // *Solid State Ionics*. – 1993. – V. 61. – P. 65-69.
12. Iwahara, H. Proton Conduction in Sintered Oxides Based on BaCeO₃ / H. Iwahara, H. Uchida, K. Ono, K. Ogaki // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1988. – V. 135. – P. 529-533.

13. Medvedev, D. BaCeO₃: materials development, properties and application / D. Medvedev, A. Murashkina, E. Pikalova, A. Demin, A. Podias, P. Tsiakaras // *Progress in Materials Science* – 2014. – V. 60. – P. 72–129
14. Kochetova, N. Recent activity in the development of proton conducting oxides for high-temperature applications / N. Kochetova, I. Animitsa, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras // *RSC Advances*. – 2016. – V. 6. – P. 73222-73268.
15. 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.W. Isahak // *Ceramics International*. – 2019. – V. 45. – P. 6605-6615.
16. Medvedev, D.A. Advanced materials for SOFC application: Strategies for the development of highly conductive and stable solid oxide proton electrolytes / D.A. Medvedev, J.G. Lyagaeva, E.V. Gorbova, A.K. Demin, P. Tsiakaras // *Progress in Materials Science*. – 2016. – V. 75. – P. 38-79.
17. 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. – V. 146. – P. 2038-2044.
18. Radojković, A. Co-doping as a strategy for tailoring the electrolyte properties of BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} / A. Radojković, M. Zunić, S.M. Savić, S. Perać, D.L. Golić, Z. Branković, G. Branković // *Ceramics International*. – 2019. – V. 45. – P. 8279-8285.
19. Kato, H. Electrical conductivity of Al-doped La_{1-x}Sr_xScO₃ 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.
20. Hayashi, H. Structural consideration on the ionic conductivity of perovskite-type oxides / H. Hayashi, H. Inaba, M. Matsuyama, N.G. Lan, M. Dokiya, H. Tagawa // *Solid State Ionics*. – 1999. – V. 122. – P.1-15.
21. Inaba, H. Structural phase transition of perovskite oxides LaMO₃ and La_{0.9}Sr_{0.1}MO₃ with different size of B-site ions / H. Inaba, H. Hayashi, M. Suzuki // *Solid State Ionics*. – 2001. – V. 144. – P. 99-108.
22. Nomura, K. Electrical behavior in (La_{0.9}Sr_{0.1})MO_{3-δ} (M = Al, Ga, Sc, In, and Lu) perovskites / K. Nomura, S. Tanase // *Solid State Ionics*. – 1997. – V. 98. – P. 229-236.

23. Lybye, D. Proton and oxide ion conductivity of doped LaScO_3 / D. Lybye, N. Bonanos // *Solid State Ionics*. – 1999. – V. 125. – P. 339–344.
24. Liu, J. Proton diffusion in LaSrScO_3 single crystals studied by in-situ infrared absorption spectroscopy / J. Liu, H. Yugami // *Solid State Ionics*. – 2007. – V. 178. – P. 1507-1511.
25. Okuyama, Y. Incorporation and conduction of proton in Sr-doped LaMO_3 ($M = \text{Al, Sc, In, Yb, Y}$) / Y. Okuyama, T. Kozai, S. Ikeda, M. Matsuka, T. Sakaid, H. Matsumoto // *Electrochimica Acta*. – 2014. – V. 125. – P. 443-449.
26. Nomura, K. Proton conduction in $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})\text{M}^{\text{III}}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Sc, In, and Lu}$) perovskites / K. Nomura, T. Takeuchi, S. Tanase, H. Kageyama, K. Tanimoto, Y. Miyazaki // *Solid State Ionics*. – 2002. – V. 154-155. – P. 647-652.
27. Lee, K.H. Phase formation and electrical conductivity of Ba-doped LaScO_3 / K.H. Lee, H.L. Kim, S. Kim, H.L. Lee // *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers*. – 2005. – V. 44. – P. 5025-5029.
28. Kim, S. Proton conduction in $\text{La}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{ScO}_{2.8}$ cubic perovskite / S. Kim, K.H. Lee, H. L. Lee // *Solid State Ionics*. – 2001. – V. 144. – P.109-115.
29. Gorelov, V.P. Solid proton conducting electrolytes based on LaScO_3 / V.P. Gorelov, A.Yu. Stroeve // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2012. – V. 48. – P. 949-960.
30. Okuyama, Y. Proton transport properties of $\text{La}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{YbO}_{3-\delta}$ ($M = \text{Ba, Sr, Ca, Mg}$) / Y. Okuyama, T. Kozai, T. Sakai, M. Matsuka, H. Matsumoto // *Electrochimica Acta*. – 2013. – V. 95. – P. 54-59.
31. Nomura, K. Proton conduction in doped LaScO_3 perovskites / K. Nomura, T. Takeuchi, S. Kamo, H. Kageyama, Y. Miyazaki // *Solid State Ionics*. – 2004. – V.175. – V.553-555.
32. Fujii, H. Protonic Conduction in perovskite-type Oxide Ceramics Based on LnScO_3 ($\text{Ln} = \text{La, Nd, Sm or Gd}$) at High Temperature / H. Fujii, Y. Katayama, T. Shimura; H. Iwahara // *Journal of Electroceramics*. – 1998. – V.2. – P. 119-125.
33. Farlenkov, A. S. Water uptake, ionic and hole transport in $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$ / A. S. Farlenkov, L.P. Putilov, M.V. Ananyev, E.P. Antonova, V.A. Eremin, A.Yu. Stroeve,

- E.A. Sherstobitova, V.I. Voronin, I.F. Berger, V.I. Tsidilkovski, V.P. Gorelov // *Solid State Ionics*. – 2017. – V. 306. – P. 126-136.
34. Goñi-Urtiaga A. Solid acids as electrolyte materials for proton exchange membrane (PEM) electrolysis: Review / A. Goñi-Urtiaga, D. Presvytes, K. Scott // *International Journal Hydrogen Energy*. – 2012. – V. 37. – № 4. – P. 3358–3372
35. Chisholm, C.R.I. High-temperature phase transitions in $K_3H(SO_4)_2$ / C. R. I. Chisholm, S. M. Haile // *Solid State Ionics*. – 2001. – V. 145. – P. 179-184.
36. Naffier, N. Protonic conductivity of β'' and ion-rich β -alumina. II: Ammonium compounds / N. Naffier, J.C. Badot, Ph. Colomban // *Solid State Ionics*. – 1984. – V. 13. – № 3. – P. 233-236.
37. Alberti, G. Polymeric proton conducting membranes for medium temperature fuel cells (110–160 °C) / G. Alberti, M. Casciola, L. Massinelli, B. Bauer // *J. Membr. Sci.* – 2001. – V. 185. – P. 73-81.
38. Animitsa, I. Proton and oxygen-ion conductivity of $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$ / I. Animitsa, A. Neiman, N. Kochetova, B. Melekh, A. Sharafutdinov // *Solid State Ionics*. – 2003. – V. 162–163. – P. 63-71.
39. Adler, S. B. Chemical structure and oxygen dynamics in $Ba_2In_2O_5$ / S. B. Adler, J. A. Reimer, J. Baltisberger, U. Werner // *Journal of the American Chemical Society* – 1994. – V. 116. – P. 675–681.
40. Schober, T. Protonic conduction in $BaIn_{0.5}Sn_{0.5}O_{2.75}$ / T. Schober // *Solid State Ionics*. – 1998. – V. 109. – P. 1-11.
41. Eurenus, K. E. J. Proton conductivity in $Ln_{1.96}Ca_{0.04}Sn_2O_{7-\delta}$ ($Ln = La, Sm, Yb$) pyrochlores as a function of the lanthanide size / K. E. J. Eurenus, E. Ahlberg, C. S. Knee // *Solid State Ionics*. – 2010. – V. 181. – P. 1258-1263.
42. Eurenus, K. E. J. Role of B-site ion on proton conduction in acceptor-doped $Sm_2B_2O_{7-\delta}$ ($B = Ti, Sn, Zr$ and Ce) pyrochlores and C-type compounds / K. E. J. Eurenus, E. Ahlberg, C. S. Knee // *Dalton Trans.* – 2011. – V. 40. – P. 3946-3954.
43. Omata, T. Electrical Properties of Proton-Conducting Ca^{2+} -Doped $La_2Zr_2O_7$ with a Pyrochlore-Type Structure / T. Omata, S. Otsuka-Yao-Matsuo // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2001. – V. 148 (6). – P. E252-E261.

44. Norby, T. On the development of proton conducting fuel cells based on Ca-doped LaNbO_4 as electrolyte / T. Norby, A. Magrasy // *Journal of Power Sources*. – 2015. – V. 282. – P. 28–33.
45. Hakimova L. Effect of isovalent substitution of La^{3+} in Ca-doped LaNbO_4 on the thermal and electrical properties / Hakimova L., Kasyanova A., Farlenkov A., Lyagaeva J., Medvedev D., Demin A., Tsiakaras P. // *Ceramics International*. – 2019. – V. 45(1). – P. 209-215.
46. Grotthuss, C. J. T. Sur la décomposition de l'eau et des corps qu'elle tient en dissolution à l'aide de l'électricité galvanique / C. J. T. Grotthuss // *Ann. Chim.* – 1806. – V. 58. – P. 54–73.
47. 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.
48. Kreuer, K.D. On the complexity of proton conduction phenomena / K.D. Kreuer // *Solid State Ionics*. – V. 136-137. – P. 149-160.
49. Norby, T. Hydrogen in oxides / T. Norby, M. Widerøe, R. Glöckner, Y. Larring // *Dalton Transactions*. – 2004. – V.19. – P. 3012-3018
50. Wang, Y. Synthesis and characterization of acceptor-doped BaSnO_3 compounds as proton conductors: thesis / Yanzhong WANG. – Paris (France), 2009. – 156 p.
51. Kuz'min, A.V. Phase Transitions in the $\text{BaCe}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{3-\delta}$ System ($x=0-0.15$) / A.V. Kuz'min, V.P. Gorelov, N.V. Sharova, V.B. Balakireva // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2003. – V. 39. – P. 454-460.
52. Kuz'min, A.V. Phase transitions, thermal desorption of gases, and electroconduction in BaCeO_3 , a base for high-temperature protonic conductors / A.V. Kuz'min, V.P. Gorelov, E.G. Vaganov, I.V. Korzun, V.A. Kazantsev, T.I. Aksenova, I.V. Khromushin // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2005. – V. 41. – P. 544-549.
53. Han, D. Yttrium-Doped Barium Zirconate-Cerate Solid Solution as Proton Conducting Electrolyte: Why Higher Cerium Concentration Leads to Better Performance for Fuel Cells and Electrolysis Cells / D. Han, X. Liu, T.S. Bjørheim, T. Uda // *Advanced Energy Materials*. – 2021. – V. 11(8). – 2003149.

54. Zhu, Z. Investigation on samarium and yttrium co-doping barium zirconate proton conductors for protonic ceramic fuel cells / Z. Zhu, S. Wang // *Ceramics International*. – 2019. – V. 45. – P. 19289-19296.
55. Park, K.Y. Enhanced proton conductivity of yttrium-doped barium zirconate with sinterability in protonic ceramic fuel cells / K.-Y. Park, Y. Seo, K.B. Kim, S.-J. Song, B. Park, J.-Y. Park // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – V. 639. – P. 435-444.
56. 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. – №. 1. – P. 295-306.
57. Kim, J. Proton conducting oxides: A review of materials and applications for renewable energy conversion and storage / J. Kim, S. Sengodan, S. Kim, O. Kwon, Y. Bu, G. Kim // *Renewable and Sustainable Energy. Reviews*. – 2019. – V. 109. – P. 606-618.
58. Meng, Y. Review: recent progress in low-temperature proton-conducting ceramics / Meng, J. Gao, Z. Zhao, J. Amoroso, J. Tong, K.S. Brinkman // *Journal of Materials Science*. – 2019. – V. 54. – P. 9291-9312.
59. Fabbri, E. Tailoring the chemical stability of $\text{Ba}(\text{Ce}_{0.8-x}\text{Zr}_x)\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ protonic conductors for intermediate temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFCs) / E. Fabbri, A. D'Epifanio, E. Di Bartolomeo, S. Licocchia, E. Traversa // *Solid State Ionics*. – 2008. – V. 179. – №. 15. – P. 558-564.
60. Guo, Y. Zirconium doping effect on the performance of proton-conducting $\text{BaZr}_y\text{Ce}_{0.8-y}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($0.0 \leq y \leq 0.8$) for fuel cell applications / Y. Guo, Y. Lin, R. Ran, Z. Shao // *Journal of Power Sources*. – 2009. – V. 193. – №. 2. – P. 400-407.
61. Okiba, T. Evaluation of kinetic stability against CO₂ and conducting property of $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ / T. Okiba, F. Fujishiro, T. Hashimoto // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2013. – V. 113. – №. 3. – P. 1269-1274.
62. VahidMohammadi, A. Fundamentals of synthesis, sintering issues, and chemical stability of $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ proton conducting electrolyte for SOFCs / A. Vahid Mohammadi, Z. Cheng // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2015. – V. 162. – №. 8. – P. F803-F811.

63. Zuo, C. Ba(Zr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2})O_{3-δ} as an electrolyte for low-temperature solid-oxide fuel cells / C. Zuo, S.M. Zha, M. Liu, M. Hatano, M. Uchiyama // *Advanced Materials*. – 2006. – V. 18. – №. 24. – P. 3318-3320
64. Medvedev, D. Trends in research and development of protonic ceramic electrolysis cells / D. Medvedev // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2019. – V.44(49). – P. 26711-26740.
65. Sawant, P. Synthesis, stability and conductivity of BaCe_{0.8-x}Zr_xY_{0.2}O_{3-δ} as electrolyte for proton conducting SOFC / P. Sawant, S. Varma, B.N. Wani, S.R. Bharadwaj // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2012. – V. 37. – №. 4. – P. 3848-3856.
66. Zhao, L. The chemical stability and conductivity improvement of protonic conductor BaCe_{0.8-x}Zr_xY_{0.2}O_{3-δ} / L. Zhao, W. Tan, Q. Zhong // *Ionics*. – 2013. – V. 19. – №. 12. – P. 1745-1750
67. Yang, L. Enhanced sulfur and coking tolerance of a mixed ion conductor for SOFCs: BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2-x}Yb_xO_{3-δ} / L. Yang, S. Wang, K. Blinn, M. Liu, Z. Liu, Z. Cheng, M. Liu // *Science*. – 2009. – V. 326. – № 5949. – P. 126–129.
68. Hibino, T. Evaluation of proton conductivity in SrCeO₃, BaCeO₃, CaZrO₃ and SrZrO₃ by temperature programmed desorption method / T. Hibino, K. Mizutani, T. Yajima, H. Iwahara // *Solid State Ionics*. – 1992. – V. 57(3-4). – P. 303-306.
69. Antonova, E. P. Oxygen isotope exchange, water uptake and electrical conductivity of Ca-doped lanthanum zirconate / E. P. Antonova, A. S. Farlenkov, E. S. Tropin, V. A. Eremin, A. V. Khodimchuk, M. V. Ananyev // *Solid State Ionics*. – 2017. – V. 306. – P. 112–117.
70. Nomura, K. High temperature crystallographic study of (La_{0.9}Sr_{0.1})MO_{3-α} (M = Sc, In and Lu) perovskite proton conductor / K. Nomura, T. Takeuchi, H. Kageyama, Y. Miyazaki // *Solid State Ionics*. – 2003. – V. 162-163. – P. 99-104.
71. Okuyama, Y. Incorporation of a proton into La_{0.9}Sr_{0.1}(Yb_{1-x}M_x)O_{3-δ} (M = Y, In) / Y. Okuyama, S. Ikeda, T. Sakai, H. Matsumoto // *Solid State Ionics*. – 2014. – V. 262. – P. 865-869.

72. Farlenkov, A.S. Interaction of O₂, H₂O and H₂ with proton-conducting oxides based on lanthanum scandates / A.S. Farlenkov, N.A. Zhuravlev, T.A. Denisova, M.V. Ananyev // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2019. – V. 44. – P. 26419-26427.
73. Farlenkov, A.S. Local disorder and water uptake in La_{1-x}Sr_xScO_{3-δ}, / A.S. Farlenkov, A.G. Smolnikov, M.V. Ananyev, A.V. Khodimchuk, A.L. Buzlukov, A.V. Kuzmin, N.M. Porotnikova // *Solid State Ionics*. – 2017. – V. 306. – P. 82-88.
74. Stroeveva, A. Yu. Phase composition and conductivity of La_{1-x}Sr_xScO_{3-α} (x = 0.01–0.20) under oxidative conditions / A. Yu. Stroeveva, V. P. Gorelov, A. V. Kuz'min, E. P. Antonova, S. V. Plaksin // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2012. – V. 48. – P. 509-517.
75. Kendrick E. Structural studies of the proton conducting perovskite 'La_{0.6}Ba_{0.4}ScO_{2.8}' / E. Kendrick, K.S. Knight, M.S. Islam, P.R. Slater // *Solid State Ionics*. – 2007. – V. 178(13-14). – P. 943-949.
76. Stroeveva, A.Yu. Electrotransfer in nonstoichiometric lanthanum scandate LaSc_{1-x}O_{3-α} (x = 0-0.1) / Stroeveva, A.Yu., Gorelov, V.P., Antonov, B.D. // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2012. – V. 48(12). – P. 1171-1178.
77. Stroeveva, A.Y. Effect of scandium sublattice defectiveness on ion and hole transfer in LaScO₃-based proton-conducting oxides / A.Y. Stroeveva, V.P. Gorelov, A.V. Kuzmin, V.B. Vykhodets, T.E. Kurennykh // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2011. – V. 47(3). – P. 264-274.
78. Stroeveva, A.Yu. Electroconductivity and nature of ion transfer in La_{1-x}Sr_xSc_{1-y}Mg_yO_{3-α} system (0.01 ≤ x = y ≤ 0.20) in dry and humid air / A.Yu. Stroeveva, V.B. Balakireva, L.A. Dunyushkina, V.P. Gorelov // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2010. – V. 46(5). – P. 552-559.
79. Lybye, D. Conductivity of A- and B-site doped LaAlO₃, LaGaO₃, LaScO₃ and LaInO₃ perovskites / D. Lybye, F.-W. Poulsen, M. Mogensen // *Solid State Ionics*. – 2000. – V. 128. – P. 91-103.
80. Hatchwell, C. Fabrication and electrical characterisation of strontium and titanium-doped lanthanum scandate / C. Hatchwell, N. Bonanos, M. Mogensen // *Solid State Ionics*. – 2003. – V. 162-163. – P. 93-98.

81. Stroeve A.Y. Conductivity of perovskites $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\alpha}$ ($x = 0.003-0.47$) in oxidizing and reducing atmospheres / A.Y. Stroeve, V.P. Gorelov, A.V. Kuz'min // *Physics of the Solid State*. – 2016. – V. 58(8). – P. 1521-1527.
82. Plekhanov, M.S. New mixed ionic and electronic conductors based on LaScO_3 : Protonic ceramic fuel cells electrodes / M.S. Plekhanov, A.V. Kuzmin, E.S. Tropin, D.A. Korolev, M.V. Ananyev // *Journal of Power Sources*. – 2020. – V. 449. – 227476.
83. Iguchi, F. Low-temperature fabrication of an anode-supported SOFC with a proton-conducting electrolyte based on lanthanum scandate using a PLD method / F. Iguchi, T. Yamane, H. Kato, H. Yugami // *Solid State Ionics*. – 2015. – V. 275. – P. 117-121.
84. Han, D. Synthesis of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Sc}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSSF) and measurement of water content in LSSF, LSCF and LSC hydrated in wet artificial air at 300 °C / D. Han, Y. Okumura, Y. Nose, T. Uda // *Solid State Ionics*. – 2010. – V.181(35-36). – P. 1601-1606.
85. Larring, Y. Protons in LaErO_3 / Y. Larring, T. Norby // *Solid State Ionics*. – 1994. – V. 70-71(PART 1). – P. 305-310.
86. Andersson, A.K.E. Chemical expansion due to hydration of proton-conducting perovskite oxide ceramics / A.K.E. Andersson, S.M. Selbach, C.S. Knee, T. Grande // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2014. – V. 97. – Is. 8. – P. 2654-2661.
87. Fisher, C.A.J. Structural phase transitions of LaScO_3 from first principles / C.A.J. Fisher, A. Taguchi, T. Ogawa, A. Kuwabara // *Materials Today Communications*. – 2021. – V. 26. – 102048.
88. Yugami, H. Protonic SOFCs using perovskite-type conductors / H. Yugami, H. Kato, F. Iguchi // *Advances in Science and Technology*. – 2014. – V. 95. – P. 66–71.
89. Kato, H. Compatibility and performance of $\text{La}_{0.675}\text{Sr}_{0.325}\text{Sc}_{0.99}\text{Al}_{0.01}\text{O}_3$ perovskite-type oxide as an electrolyte material for SOFCs / H. Kato, F. Iguchi, H. Yugami // *Electrochemistry*. – 2014. – V. 82(10). – P. 845-850.
90. Mat, A. Investigation of micro-tube solid oxide fuel cell fabrication using extrusion method / A. Mat, M. Canavar, B. Timurkutluk, Y. Kaplan // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2016. – V.41. – P. 10037-10043.
91. Du, Y. Optimisation parameters for the extrusion of thin YSZ tubes for SOFC electrolytes / Y. Du, N.M. Sammes, G.A. Tompsett // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2000. – 20. – P. 959-965.

92. Kakade, M.B. Studies on slip casting behavior of lanthanum strontium manganite / M.B. Kakade, D. Das, S. Ramanathan // *Ceramics International*. – 2011. – 37. – P. 1789-1793.
93. Hanifi A.R. Porous electrolyte-supported tubular micro-SOFC design / A.R. Hanifi, A. Torabi, T.H. Etsell, L. Yamarte, P. Sarkar // *Solid State Ionics*. – 2011. – 192. – P. 368-371.
94. Добровольский А.Г. Шликерное литье / А.Г. Добровольский. – Москва: МЕТАЛЛУРГИЯ, 1977. – 240 с.
95. Wang, Z. A study of multilayer tape casting method for anode-supported planar type solid oxide fuel cells (SOFCs) / Z. Wang, J. Qian, J. Cao, S. Wang, T. Wen // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2007. – V. 437. – P. 264-268.
96. Song, J.-H. Fabrication characteristics of an anode-supported thin-film electrolyte fabricated by the tape casting method for IT-SOFC / J.-H. Song, S.-I. Park, J.-H. Lee, H.-S. Kim // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2008. – V. 198. – P. 414-418.
97. Torabi, A., Dip coating fabrication process for micro-tubular SOFCs / A. Torabi, T.H. Etsell, P. Sarkar // *Solid State Ionics*. – 2011. – V. 192. – P. 372-375.
98. Hsieh, W.-S. Fabrication of electrolyte supported micro-tubular SOFCs using extrusion and dip-coating / W.-S. Hsieh, P. Lin, S.-F. Wang // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2013. – V. 38. – P. 2859-2867.
99. Kleinlogel, C. Sintering and properties of nanosized ceria solid solutions / C. Kleinlogel, L.J. Gauckler // *Solid State Ionics*. – 2000. – V. 135. – P. 567–573.
100. Fagg, D.P. The effect of cobalt oxide sintering aid on electronic transport in $\text{Ce}_{0.80}\text{Gd}_{0.20}\text{O}_{2-\delta}$ electrolyte / D.P. Fagg, J.C.C. Abrantes, D. Pérez-Coll, P. Núñez, V.V. Kharton, J.R. Frade // *Electrochimica Acta*. – 2003. – V.48. – P. 1023–1029.
101. Zhang, T.S. Transitional metal-doped 8 mol.% yttria-stabilized zirconia electrolytes / T.S. Zhang, Z.H. Du, S. Li, L.B. Kong, X.C. Song, J. Lu, J. Ma // *Solid State Ionics*. – 2009. – V. 180. – P. 1311–1317.
102. Medvedev, D.A. Formation of dense electrolytes based on BaCeO_3 and BaZrO_3 for application in solid oxide fuel cells: the role of solid-state reactive sintering / D.A. Medvedev, A.A. Murashkina, A.K. Demin // *Review Journal of Chemistry*. – 2015. – V. 5. – P. 193–214.

103. Shimura, T. Influence of the transition-metal doping on conductivity of a BaCeO₃-based protonic conductor / T. Shimura, H.I. Tanaka, H. Matsumoto, T. Yogo // *Solid State Ionics*. – 2005. – V. 176. – P. 2945–2950.
104. Huang, Y. Effect of NiO addition on proton uptake of BaZr_{1-x}Y_xO_{3-x/2} and BaZr_{1-x}Sc_xO_{3-x/2} electrolytes / Y. Huang, R. Merkle, J. Maier // *Solid State Ionics*. – 2020. – V. 347. – 115256.
105. Huang, Y. Effects of NiO addition on sintering and proton uptake of Ba(Zr,Ce,Y)O_{3-δ} / Y. Huang, R. Merkle, J. Maier // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2021. – V. 9(26). – P. 14775-14785.
106. Han, D. Proton Conductive BaZr_{0.8-x}Ce_xY_{0.2}O_{3-δ}: Influence of NiO Sintering Additive on Crystal Structure, Hydration Behavior, and Conduction Properties / D. Han, K. Goto, M. Majima, T. Uda // *ChemSusChem*. – 2021. – V. 14(2). – P. 614-623.
107. Han, D. Electrochemical and structural influence on BaZr_{0.8-x}Ce_xY_{0.2}O_{3-δ} from manganese, cobalt, and iron oxide additives / D. Han, Y. Otani, K. Goto, S. Uemura, M. Majima, T. Uda // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2020. – V. 103(1). – P. 346-355.
108. Shannon, R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R.D. Shannon // *Acta Crystallographica*. – 1976. – V. A32. – № 5. – P. 751–767.
109. Sereda, Vladimir V. Hydration-induced chemical expansion of BaCa_{(1+y)/3}Nb_{(2-y)/3}O_{3-δ} · xH₂O (BCN) and other proton-conducting perovskite oxides / Vladimir V. Sereda, Dmitry S. Tsvetkova, Dmitry A. Malyshkina, Ivan L. Ivanov, Anton L. Sednev-Lugovets, Andrey Yu. Zuev // *Solid State Ionics*. – 2020. – V. 358. – 115516.
110. Ananyev, Maxim V. Antiphase Boundary Defects in Strontium-Doped Lanthanum Scandate / Maxim V. Ananyev, Andrei S. Farlenkov, Olga M. Zhigalina, Dmitry N. Khmelenin, Alexandra V. Atanova, and Victoria G. Basu // *Physica Status Solidi (B) Basic Research*. – 2021. – в печати.
111. Marrocchelli, D. Charge localization increases chemical expansion in cerium-based oxides / D. Marrocchelli, S.R. Bishop, H.L. Tuller, G.W. Watson, B. Yildiz // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2012. – V. 14(35). – P. 12070-12074.

112. Fleig, J. The impedance of ceramics with highly resistive grain boundaries: validity and limits of the brick layer model / J. Fleig, J. Maier // *Journal of the European Ceramic Society*. – 1999. – V. 19. – № 6–7. – P. 693–696.
113. Gregori, G. Ion conduction and redistribution at grain boundaries in oxide systems / G. Gregori, R. Merkle, J. Maier // *Progress in Materials Science*. – 2017. – V. 89. – P. 252–305.
114. Nasani, N. Exploring the impact of sintering additives on the densification and conductivity of $\text{BaCe}_{0.3}\text{Zr}_{0.55}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte for protonic ceramic fuel cells / N. Nasani, Z. Shakel, F.J.A. Loureiro, B.B. Panigrahi, B.B. Kale, D.P. Fagg // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – V. 862. – 158640.
115. Gorelov, V.P. Proton and hole transfer in Yb_2O_3 with CaO addition / V.P. Gorelov, V.B. Balakireva // *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* – 1990. – V. 26. – P. 102-106.
116. Stroeva, A.Yu. Nature of conductivity of perovskites $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\alpha}$ ($x = 0.01-0.15$) under oxidative and reducing conditions / A.Yu. Stroeva, V.P. Gorelov // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2012. – V. 48. – P. 1079-1085.
117. Frade, J.R. Theoretical behavior of concentration cells based on ABO_3 perovskite materials with protonic and oxygen-ion conduction / J.R. Frade // *Solid State Ionics*. – 1995. – V. 78. – P. 87-97.
118. Baek, H.D., Modeling of electrical conductivity in high-temperature proton-conducting oxides / H.D. Baek // *Solid State Ionics*. – 1998. – V. 110. – P. 255-262.
119. Патент РФ на изобретение № 2742140 «Единичная 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.
120. Osinkin, D.A. Hydrogen oxidation kinetics at $\text{Ni-Zr}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ anode: Influence of the difference of potential in the dense part of the double electric layer / D.A. Osinkin, B.L. Kuzin // *Electrochimica Acta*. – 2018. – V. 282. – P. 128-136.
121. 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. Stroeva, 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.
122. Kato, H. Electrical conductivity of $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Sc}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_3$ perovskite-type oxides / H. Kato, H. Yugami // *Journal of Electroceramics*. – 2007. – V.18(3-4). – P. 219-224.
123. Ruiz-Trejo, E., Atomistic simulation of defects and ion migration in LaYO_3 / E. Ruiz-Trejo, M.S. Islam, J.A. Kilner // *Solid State Ionics*. – 1999. – V. 123(1). – P. 121-129.
124. Ruiz-Trejo, E. Structure, point defects and ion migration in LaInO_3 / E. Ruiz-Trejo, G. Tavizón, A. Arroyo-Landeros // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2003. – V. 64(3). – P. 515-521.
125. 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).
126. Koo, B. Sr segregation in perovskite oxides: why it happens and how it exist / B. Koo, K. Kim, J.K. Kim, H. Kwon, J.W. Han, W.C. Jung // *Joule*. – 2018. – V. 2. – Is. 8. – P. 1476-1499.
127. Farlenkov, A.S. Oxygen isotope exchange in proton-conducting oxides based on lanthanum scandates / A.S. Farlenkov, A.V. Khodimchuk, N.A. Shevyrev, A.Yu. Stroeve, A.V. Fetisov, M.V. Ananyev // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2019. – V. 44. – P. 26577-26588.
128. 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.
129. Kasyanova, A.V., Densification, morphological and transport properties of functional $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{YbO}_{3-\delta}$ ceramic materials / Kasyanova A.V., Lyagaeva J.G., Farlenkov

A.S., Vylkov A.I., Plaksin S.V., Medvedev D.A., Demin A.K. // Journal of the European Ceramic Society. – 2020. – V.40(1). – P. 78-84.

130. Obukuro, Y. Experimental and theoretical approaches for the investigation of proton conductive characteristics of $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{YbO}_{3-\delta}$ / Y. Obukuro, Y. Okuyama, G. Sakai, S. Matsushima // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – V. 770. – P. 294-300.

131. Marrocchelli, D. Understanding chemical expansion in perovskite-structured oxides / D. Marrocchelli, N.H. Perry, S.R. Bishop // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2015. – V. 17(15). – P. 10028-10039.

132. Lesnichyova A.S. Proton conductivity and mobility in Sr-doped LaScO_3 perovskites / A.S. Lesnichyova, S.A. Belyakov, A.Y. Stroeva, A.V. Kuzmin // Ceramics International. – 2021. – V. 47, Is. 5. – P. 6105-6113.

133. Kilner, J.A. Fast oxygen transport in acceptor doped oxides / J.A. Kilner // Solid State Ionics. – 2000. – V. 129. – P. 13-23.

134. Kuzmin A.V. 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. 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. – V. 466. – Article number 228255.

135. Чувильдеев В.Н. Неравновесные границы зерен в металлах. Теория и приложения. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004. – 304 с.

136. Oku, M. X-ray photoelectron spectroscopy of Co_3O_4 , Fe_3O_4 , Mn_3O_4 , and related compounds / M. Oku, K. Hirokawa // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. – 1976. – V. 8(5). – P. 475-481.

137. Wang, X. Influence of Ru Substitution on the Properties of LaCoO_3 Catalysts for Ammonia Synthesis: XAFS and XPS Studies / X. Wang, X. Peng, H. Ran, B. Lin, J. Ni, J. Lin, L. Jiang // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 2018. – 57(51). – P. 17375-17383.

138. Wang, P. XPS and voltammetry studies on $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ perovskite oxide electrodes / P. Wang, L. Yao, M. Wang, W. Wu // Journal of Alloys and Compounds. – 2000. – V. 311(1). – P. 53-56.