

УДК 544.2 + 544.6

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ СО СМЕШАННОЙ ЭЛЕКТРОННО-ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ¹

© 2024 г. О. С. Бервицкая^{a, *}, А. Ю. Строева^a, Б. А. Ананченко^a,
В. А. Ичетовкина^a, А. В. Кузьмин^{a, **}

^aВятский государственный университет, Киров, Россия

*e-mail: usr20264@vyatsu.ru

**e-mail: a.v.kuzmin@yandex.ru

Поступила в редакцию 23.01.2023 г.

После доработки 22.02.2023 г.

Принята к публикации 15.05.2023 г.

Перовскитоподобные материалы со смешанной ионной и электронной проводимостью рассматриваются как перспективные функциональные материалы для протонно-керамических электрохимических устройств. В работе впервые получен и исследован ряд твердых растворов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$, в которых ионы скандия в позиции В-катиона последовательно замещены на ионы марганца. Проведена аттестация полученных материалов методами рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии и энергодисперсионного микроанализа. Показано влияние допанта на спекаемость и морфологию исследуемых материалов. Электропроводность твердых растворов изучена с использованием четырехзондового метода на постоянном токе в зависимости от температуры и влажности газовой фазы.

Ключевые слова: перовскиты, скандат лантана, допирование, протонная проводимость

DOI: 10.31857/S0424857024010019, **EDN:** GPWUPN

SYNTHESIS AND PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ CERAMIC MATERIALS WITH MIXED ELECTRON AND ION CONDUCTIVITY

© 2024 г. O. S. Bervitskaya^{a, *}, A. Yu. Stroeveva^a, B. A. Ananchenko^a,
V. A. Ichetovkina^a, A. V. Kuzmin^{a, **}

^aVyatka State University, Kirov, Russia

*e-mail: usr20264@vyatsu.ru

**e-mail: a.v.kuzmin@yandex.ru

Perovskite-like materials with mixed ionic and electronic conductivity are considered as promising functional materials for proton-ceramic electrochemical devices. In the present work, a solid solutions series $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$, where B-cation position scandium ions are gradually replaced by manganese ions, was obtained and studied in first time. The obtained materials were certified by X-ray phase analysis, scanning electron microscopy, and energy-dispersive microanalysis. The dopant influence on the sinterability and morphology researched materials is shown. The solid solutions electrical conductivity as a function of temperature and gas phase humidity were investigated by direct current four-probe method.

Keywords: perovskites, lanthanum scandate, doping, proton conductivity

¹Статья подготовлена по материалам доклада, представленного на Второй школе молодых ученых “Электрохимические устройства: процессы, материалы, технологии” (Новосибирск, 28–30 октября 2022 г.)

ВВЕДЕНИЕ

Твердые оксиды со структурой типа перовскита $A^{3+}B^{3+}O_3$, содержащие катион лантана в А-позиции, рассматривают как перспективные функциональные материалы для различных электрохимических устройств, таких как топливные элементы, электролизеры, мембранные реакторы и др. [1–5]. Этот класс соединений обладает рядом особых каталитических, оптических, магнитных и люминесцентных свойств [6–10]. Отсутствие в составе больших концентраций щелочно-земельных катионов обеспечивает главное преимущество скандатов лантана – химическую устойчивость при варьировании состава газовой фазы, например в присутствии паров воды, кислотных оксидов СО и СО₂ и/или других углерод- или серосодержащих компонентов [5–7]. Данные материалы характеризуются высоким уровнем толерантности к типу и уровню допирования в катионные позиции А и В [11–13]. Варьирование катионного состава позволяет изменять принципиально важные свойства оксидов, получать электролиты с преимущественной протонной проводимостью или материалы с несколькими типами носителей заряда, что расширяет ряды функциональных материалов, повышающих производительность и экономическую эффективность устройств на их основе [12–15].

В литературе представлены исследования оксидов на основе скандата лантана при различных вариантах допирования. Авторами [16–19] показано, что допирование А-подрешетки LaScO₃ ионами Ca, Sr, Ba позволяет получить твердые электролиты, которые обладают высокой протонной проводимостью и подвижностью протонов как в восстановительных, так и в окислительных средах. Оптимальным сочетанием свойств обладает состав La_{0,9}Sr_{0,1}ScO_{3-δ} [3, 11–17]. Допирование В-подрешетки скандата лантана имеет меньшую вариативность в связи с небольшими размерами ионов скандия и ограничивается небольшим набором катионов, в который входит, например, марганец и кобальт [14, 20–22]. Введение ионов кобальта в В-подрешетку La_{0,9}Sr_{0,1}ScO_{3-δ} приводит к смене преобладающего типа проводимости с ионного на электронный, что позволяет применять эти материалы в качестве электродных или формировать композитные катоды и аноды на их основе. Использование родственных материалов в комбинации с протонпроводящими электролитами на основе скандата лантана повышает степень соответствия

физико-химических свойств между различными функциональными слоями электрохимической ячейки и положительно сказывается на ресурсе ее работы [23]. Введение ионов марганца в подрешетку скандия также должно способствовать повышению электронной проводимости материалов. В литературе всесторонне исследованы катодные материалы манганита лантана-стронция (LSM), т.е. перовскиты с превалирующим содержанием марганца в В-подрешетке [24–26]. Авторы [20] показали, что частичное замещение катиона марганца на ионы скандия в LSM увеличивает общую производительность топливного элемента. Широкий ряд замещения катионов В-подрешетки в виде La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3-δ} (где $x = 0-1$) ранее не исследован. Поэтому целью данной работы является разработка методики синтеза керамических материалов системы La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3-δ} (где $x = 0-1$) с заданной микроструктурой и выявление закономерностей влияния уровня замещения В-подрешетки на структуру и электротранспортные свойства полученных материалов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез

Синтез порошков La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3-δ} ($x = 0; 0.02; 0.05; 0.1; 0.15; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8$) (далее LSSM2, LSSM5, LSSM10 и так далее до LSSM80, общая формула LSSM) проводили цитрат-нитратным методом. В качестве исходных реагентов использовали оксиды лантана La₂O₃ (LaO-Д), скандия Sc₂O₃ (ос. ч.) и марганца MnO₂ (ос. ч.), а также карбонат стронция SrCO₃ (ос. ч.). Рассчитанные количества La₂O₃, Sc₂O₃ и SrCO₃ переводили в растворенное состояние нитратных соединений при взаимодействии с азотной кислотой (ос. ч.), для получения нитрата скандия требуется дополнительно длительное кипячение, а для оксида марганца – присутствие и азотной, и лимонной кислоты одновременно. После полного растворения всех прекурсоров полученную смесь выпаривали до прохождения реакции горения. Полученные порошки отжигали при температуре 900 °С (1 ч) для декарбонизации, после этого проводили гомогенизацию порошкообразной смеси в среде изопропилового спирта с использованием планетарной шаровой мельницы Retch100 в течение 1 ч (300 об/мин). Далее осушенные порошки прокаливали при температуре 1200 °С в течение 1 ч.

Прокаленный порошок подвергали сухому помолу в механической ступке в течение 1 ч и прессовали в виде параллелепипедов с примерными размерами $5 \times 4 \times 15$ мм под давлением 2 т/см^2 . В зависимости от содержания марганца в оксиде финальную термообработку образцов вели при разных температурах и временных выдержках, что обсуждено далее.

Аттестация и микроструктура

Рентгенофазовый анализ (РФА) порошков измельченной керамики проводили на дифрактометре XRD-6000 (Shimadzu, Япония) в CuK_α -излучении в диапазоне углов 2θ от 20° до 80° со скоростью сканирования $1^\circ/\text{мин}$ и шаге сканирования 0.02° . Для определения фазового состава порошков использована база данных PDF ICDD. Структурные параметры были оценены с использованием уточняющего анализа по методу Ритвельда [27] с помощью программного обеспечения GSASII [28].

Теоретический объем элементарной ячейки исследуемых образцов рассчитывали по формуле

$$V_{\text{теор}} = 4 \cdot a^3, \quad (1)$$

где a – параметр псевдокубической ячейки, определяемый для $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$

по формуле

$$a = \frac{A}{\sqrt{2}} \cdot (0.9r_{\text{La}} + 0.1r_{\text{Sr}} + r_{\text{O}}) + B \cdot ((1-x)r_{\text{Sc}} + xr_{\text{Mn}} + r_{\text{O}}) + C, \quad (2)$$

где A , B , C – эмпирические параметры, равные 0.816, 1.437, -0.59067 соответственно; r_{La} , r_{Sr} , r_{Sc} , r_{Mn} – ионные радиусы катионов La^{3+} (1.36 Å, КЧ = 12), Sr^{2+} (1.44 Å, КЧ = 12), Sc^{3+} (0.75 Å, КЧ = 6), Mn^{3+} и Mn^{4+} (0.645 Å и 0.58 Å, КЧ = 6) соответственно; r_{O} – средний ионный радиус аниона O^{2-} по Шеннону, равный 1.38 Å [29].

Микроструктуру образцов и их элементный состав определяли методом сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии при помощи электронного микроскопа JSM-6510 LV (JEOL, Япония), с системой энергодисперсионного рентгеновского микроанализа Oxford.

Фактическая пористость исследуемых образцов была определена методом гидростатического взвешивания в керосине (ГОСТ 2409–2014).

Методика измерения проводимости

Измерения общей проводимости керамических образцов проводили четырехзондовым методом на постоянном токе с помощью омметра RM3545–02 (НЮКИ, Япония). Температурные зависимости измеряли в осушенном ($p_{\text{H}_2\text{O}} \leq 0.1 \text{ кПа}$) и увлажненном ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 2.8 \text{ кПа}$) воздухе в режиме охлаждения от 900 до 400 °С, с шагом 20 °С и изотермической выдержкой в каждой точке.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для составов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.02; 0.05; 0.1; 0.15; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8$) был рассчитан фактор толерантности Гольдшмидта (t) с целью теоретического анализа области растворимости марганца в $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$ (LSS) по формуле

$$t = \frac{n_{A1} \cdot r_{A1} + n_{A2} \cdot r_{A2} + r_{\text{O}}}{\sqrt{2} \cdot (n_{B1} \cdot r_{B1} + n_{B2} \cdot r_{B2} + r_{\text{O}})};$$

где n – мольная доля катионов, r – ионный радиус катионов в А- и В-подрешетке, r_{O} – ионный радиус кислорода.

Поскольку ион марганца обладает переменной степенью окисления и в кристаллической структуре может находиться в нескольких состояниях (в манганитах преимущественно имеет степень окисления +3 и +4 [30]), расчеты проводили для разных электронных состояний марганца (табл. 1).

Фактор толерантности для всех составов лежит в диапазоне $0.9 \leq t \leq 1$, что указывает на отсутствие препятствий для образования устойчивых структур, связанных с размерами ионных радиусов катионов.

Особенности синтеза и фазообразования материалов LSSM

Ранее, в работе [31], показано, что для получения плотной керамики на основе скандата лантана разработаны методы получения высокодисперсных порошков, активных к спеканию с применением высоких температур отжига керамики (≥ 1650 °С). Для LSM высокая плотность ($> 95\%$) может быть достигнута уже при температуре 1400 °С [32]. Сравнение этих данных обусловило поиск оптимальных режимов получения керамических материалов LSSM. Исследования влияния температуры предварительного синтеза на процессы фазообразования и плотность

Таблица 1. Фактор толерантности кристаллической структуры $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$

<i>t</i>	<i>x</i>							
	0.02	0.05	0.1	0.15	0.2	0.4	0.6	0.8
Mn ³⁺	0.915	0.917	0.919	0.921	0.9239	0.932	0.941	0.950
Mn ⁴⁺	0.916	0.919	0.924	0.929	0.9339	0.953	0.974	0.995

образцов получаемой керамики LSSM показали, что температуры предварительного отжига 800 °С недостаточно для получения однофазных порошков с большим содержанием марганца LSSMn60 и LSSMn80 (рис. 1), в то время как в материалах, не содержащих допант в В-подрешетке, фазообразование проходит полностью при температурах 800–900 °С [31]. Вероятно, в процессе сжигания происходит частичное расщепление катионного состава из-за различия в энтальпиях сгорания и чем больше ионов марганца в составе, тем оно существеннее.

Повышение температуры предварительного отжига до 1200 °С способствует увеличению относительной плотности керамики, при этом большее влияние показано для составов с содержанием Mn до 20 ат. % (рис. 2).

Влияние температуры спекания керамических образцов на их плотность изучено во всем ряду допирования LSSM. Синтез образцов при одинаковой температуре определяет получение материалов различных по плотности и микроструктуре. На рис. 3 представлены зависимости плотности керамики LSSM при разном уровне допирования и применении температур спекания 1450, 1550 и 1650 °С с выдержкой при максимальной температуре 2 ч. Показано, что при содержании Mn до 15 ат. % получение образцов с плотностью 95% относительно теоретической без изменения методики синтеза не происходит. Различия микроструктуры в зависимости от концентрации марганца в $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ и температуры спекания существенны. На микрофотографиях сломов образцов керамики LSSM5 и LSSM20, спеченных при температуре 1550 °С в течение 2 ч, видно, что при содержании марганца 5 ат. % формируется пористая микроструктура с размером зерна ≈ 0.5 мкм. Повышение концентрации до 20 ат. % и применение аналогичной температуры спекания приводит к формированию высокоплотной керамики с размером зерна в 6–7 раз крупнее (рис. 3).

С целью исследования и сравнения физико-химических свойств керамических образцов в ряду допирования $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.02;$

$0.05; 0.1; 0.15; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8$) определены условия синтеза, позволяющие сформировать образцы схожей микроструктуры. Важное значение при формировании микроструктурных особенностей керамики всегда вносит морфология частиц порошков прекурсоров. После стадии сжигания и отжига следов органики порошки LSSM имеют пластинчатую, слоистую структуру из спекшихся частиц (рис. 4а). Применение помола в мельнице позволяет заметно снизить агломерацию частиц порошка, форма которых становится шарообразной с размером 0.2–0.3 мкм (рис. 4б). Такая морфология частиц позволяет увеличить площадь соприкосновения зерен, что ускоряет стадию укрупнения и уплотнения зерен керамики при термообработке.

Помол в среде изопропилового спирта перед этапом подготовки порошков к прессованию был применен для всех исследуемых составов. При варьировании температуры спекания и времени выдержки были определены оптимальные режимы термообработки для формирования заданной микроструктуры и сопоставимой плотности керамики LSSM во всем ряду допирования (табл. 2).

На рис. 5 показаны микрофотографии поверхности слома спеченных образцов с применением различных температурных режимов отжига, указанных в табл. 2. Размер зерен в LSSMn5 составляет 0.7–1.0 мкм, в LSSMn40 находится в пределах 0.8–1.2 мкм, т.е. микроструктура образцов хорошо сопоставима.

Проведена аттестация состава полученных образцов методом энергодисперсионного микроанализа. Состав полученных образцов соответствует заданным значениям (табл. 3), а распределение катионов в объеме образцов равномерное.

Рентгенофазовый анализ LSSM

Согласно фазовому анализу, составы с диапазоном $x = 0.02–0.2$ соответствуют скандату лантана #00–26–1148 по базе данных PDF ICDD (рис. 6), а при допировании более $x = 0.4$ – манганиту лантана #01–089–2771. Все составы

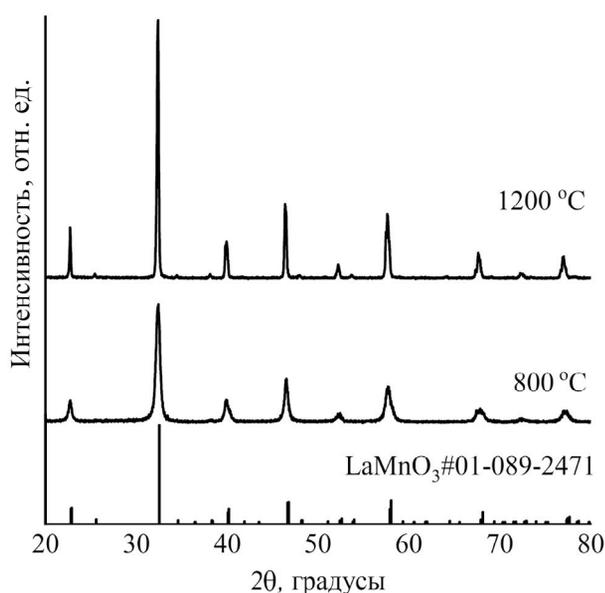


Рис. 1. Влияние температуры прокаливания на фазообразование $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Mn}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$.

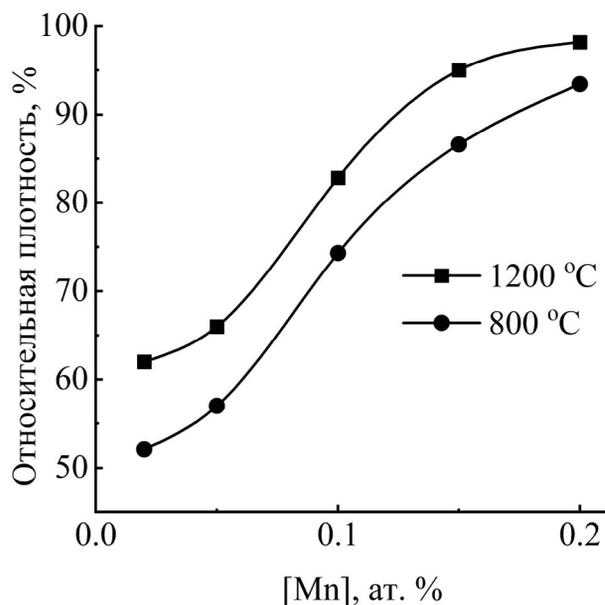


Рис. 2. Зависимость плотности керамики $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.02-0.20$), спеченной при $1550\text{ }^\circ\text{C}$ от температуры предварительного отжига.

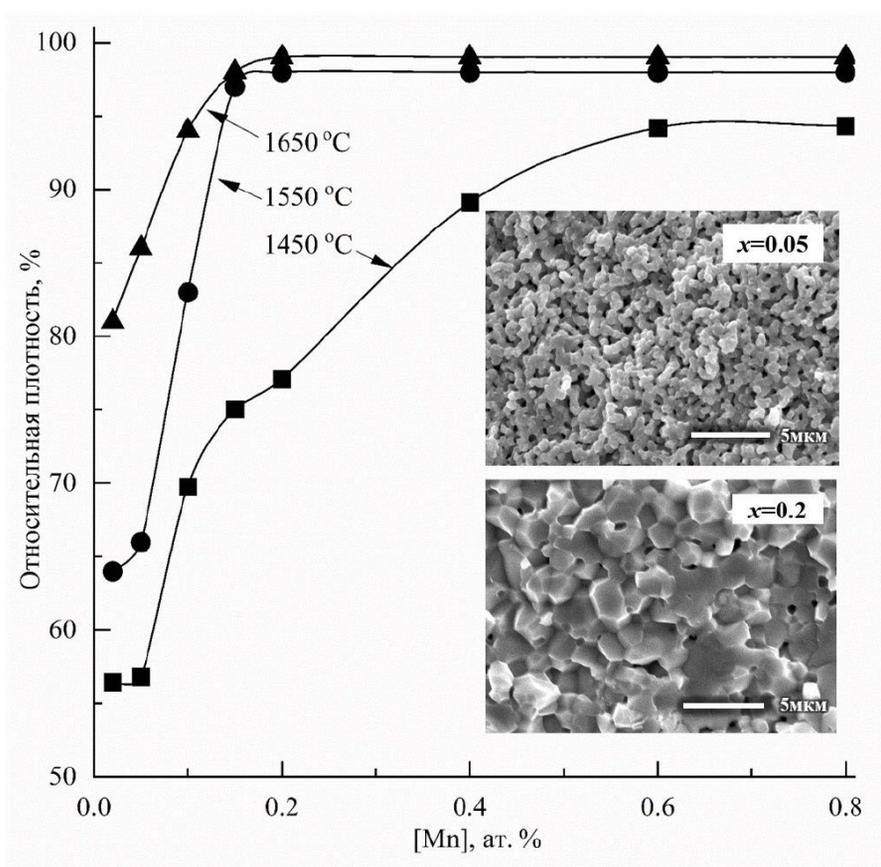


Рис. 3. Зависимости плотности получаемой керамики $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ от концентрации допанта при температурах спекания 1450 , 1550 и $1650\text{ }^\circ\text{C}$. На вставке – микрофотографии сломов образцов керамики $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, спеченных при температуре $1550\text{ }^\circ\text{C}$.

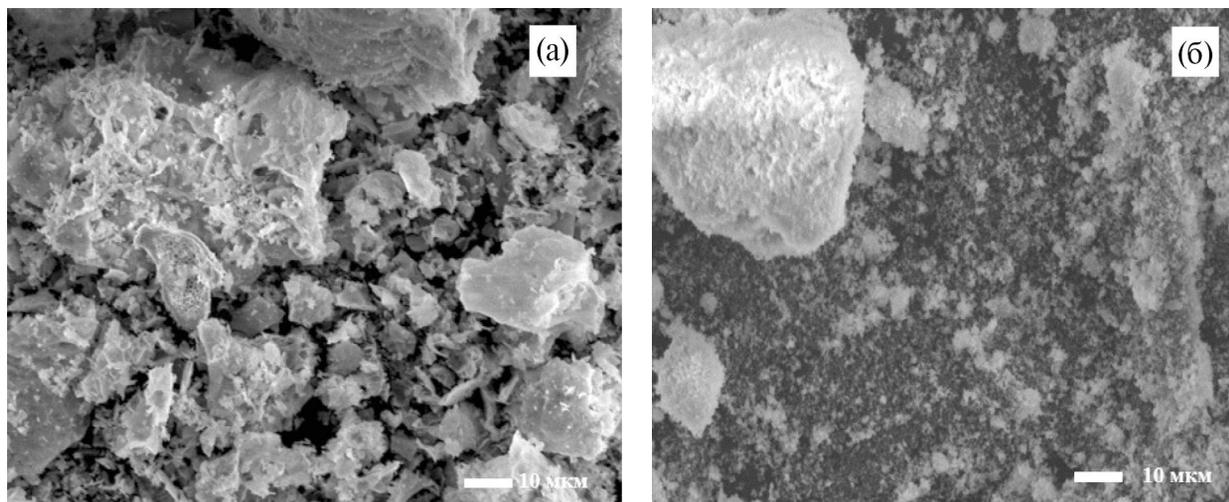


Рис. 4. Микрофотографии полученного порошка $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ после стадии сжигания (а), после помола (б).

Таблица 2. Режимы спекания керамики $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ заданной микроструктуры

Параметр	x							
	0.02	0.05	0.1	0.15	0.2	0.4	0.6	0.8
Отн. плотность, %	96.13 (±0.39)	96.77 (±0.17)	94.63 (±0.48)	96.66 (±0.42)	97.84 (±0.81)	95.16 (±0.95)	96.84 (±0.81)	97.88 (±0.33)
t спекания, °C	1650	1650	1600	1600	1600	1500	1500	1500
Время спекания, ч	10	10	5	5	5	2	2	2

имеют структуру перовскита с орторомбическими искажениями. Пространственная группа *Pnma* сохраняется во всем диапазоне допирования. Структура перовскита образуется уже после стадии предварительного отжига и сохраняется после спекания при температурах 1650 °C для $x = 0.02-0.05$, 1600 °C для $x = 0.1-0.2$ и 1500 °C для $x = 0.4-0.8$.

С увеличением концентрации допанта наблюдается смещение пиков в сторону больших углов, что связано с изменением объема кристаллической решетки. Закономерное смещение пика подтверждает внедрение Mn в кристаллическую решетку с образованием непрерывного ряда твердых растворов.

Анализ полученных рентгенограмм методом Ритвелда (табл. 4) показал, что увеличение концентрации допанта приводит к уменьшению объема элементарной ячейки, что хорошо согласуется с разницей в ионных радиусах допанта Mn^{3+} (0.645 Å, КЧ = 6) и Mn^{4+} ($r = 0.535$ Å; КЧ = 6) по сравнению со Sc^{3+} ($r = 0.745$ Å; КЧ = 6).

Согласно теоретическим расчетам по уравнениям (1) и (2), объем элементарной ячейки линейно уменьшается с повышением уровня

замещения скандия на марганец, однако объем элементарной ячейки, определенный методом Ритвелда, уменьшается нелинейно (рис. 7).

Экспериментальную кривую можно разделить на два участка по характеру наклона: в диапазоне допирования $x = 0.05-0.2$ экспериментальная кривая ближе к объему ячейки с марганцем +4, а при $x = 0.4-0.8$ ближе к кривой для марганца +3. Можно предположить, что при низком уровне допирования в исследуемой системе марганец преимущественно находится в степени окисления +4, а для $x = 0.4-0.8$ степень окисления марганца преимущественно равна +3. Вероятно, изменение значения степени окисления происходит в диапазоне концентраций 0.2–0.4 ат.% Mn. Эти данные требуют уточнения рядом специализированных методов.

Электропроводность керамических образцов LSSM

Сканат лантана, допированный стронцием, обладает смешанным ионно-дырочным типом проводимости, а ионная проводимость представляет собой смесь кислород-ионной

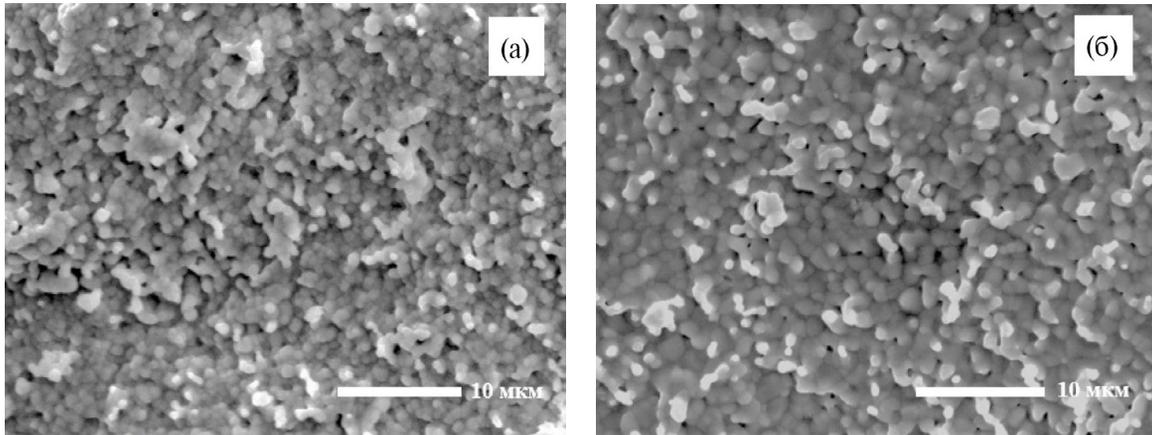


Рис. 5. Микрофотографии слома керамики $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ (а) и $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ (б).

Таблица 3. Концентрации катионов (мас.%) в $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$

Состав образцов	La		Sr		Sc		Mn	
	EDS	Теор.	EDS	Теор.	EDS	Теор.	EDS	Теор.
LSSMn2	69.34	69.87	5.10	4.89	25.01	24.62	0.55	0.61
LSSMn5	69.00	69.75	5.43	4.88	24.16	23.83	1.41	1.53
LSSMn10	69.44	69.56	4.87	4.87	22.95	22.51	2.74	3.06
LSSMn15	69.32	69.36	4.84	4.86	21.58	21.97	4.27	4.57
LSSMn20	69.07	69.17	4.98	4.84	20.48	19.9	5.48	6.08
LSSMn40	68.82	68.41	5.14	4.79	15.18	14.76	10.87	12.03
LSSMn60	69.48	67.68	4.52	4.74	10.11	9.74	15.90	17.85
LSSMn80	70.31	66.95	4.07	4.69	5.03	4.82	20.58	23.54

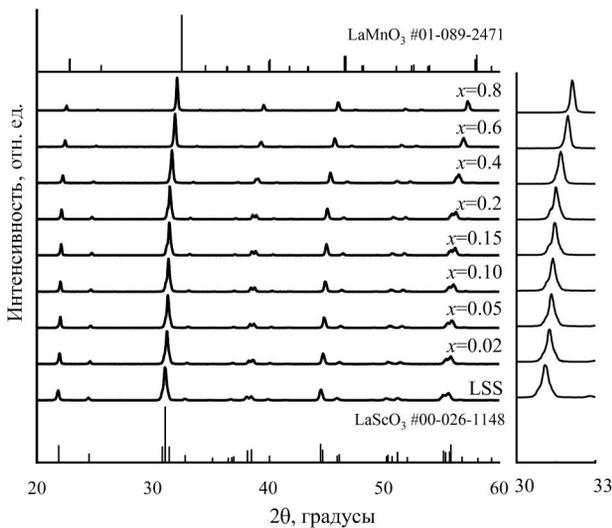


Рис. 6. Рентгеновские дифрактограммы $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$.

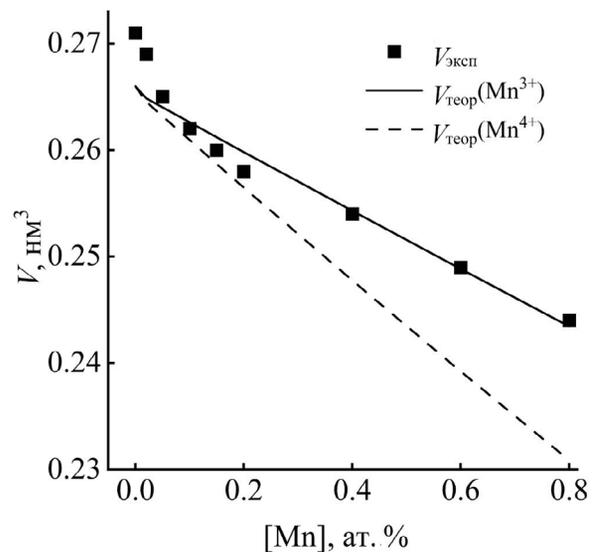


Рис. 7. Концентрационная зависимость объема элементарной ячейки $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$; объем элементарной ячейки, полученный методом Ритвельда (квадратные значки); объем псевдокубической ячейки с Mn^{3+} (сплошная линия); объем псевдокубической ячейки с Mn^{4+} (пунктирная линия).

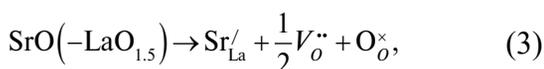
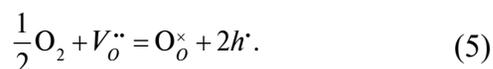
Таблица 4. Параметры кристаллической решетки образцов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$, уточненные методом Ритвельда

Состав образцов	a , нм (± 0.0008)	b , нм (± 0.0008)	c , нм (± 0.0008)	V , нм ³ (± 0.0008)
LSS	0.581	0.815	0.571	0.271
LSSM2	0.579	0.812	0.571	0.269
LSSM5	0.577	0.809	0.569	0.265
LSSM10	0.574	0.806	0.567	0.262
LSSM15	0.572	0.804	0.566	0.260
LSSM20	0.571	0.802	0.565	0.258
LSSM40	0.567	0.798	0.563	0.254
LSSM60	0.562	0.793	0.560	0.249
LSSMn80	0.558	0.787	0.557	0.244
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_{3-\delta}$ [33]	0.551	0.779	0.554	0.238

и протонной проводимостей. Такой тип проводимости обусловлен дефектной структурой, которую можно описать следующим образом: при замещении части катионов лантана на стронций происходит образование кислородных вакансий V_o^{**} , которые при взаимодействии с водяным паром приводят к появлению протонных дефектов OH_o^+ в оксиде (3), (4):



В атмосфере сухого воздуха протекает реакция взаимодействия кислородных вакансий с кислородом воздуха с образованием электронных дефектов p -типа (электронных дырок):



При введении в соединение ионов марганца, в условиях избытка кислорода,

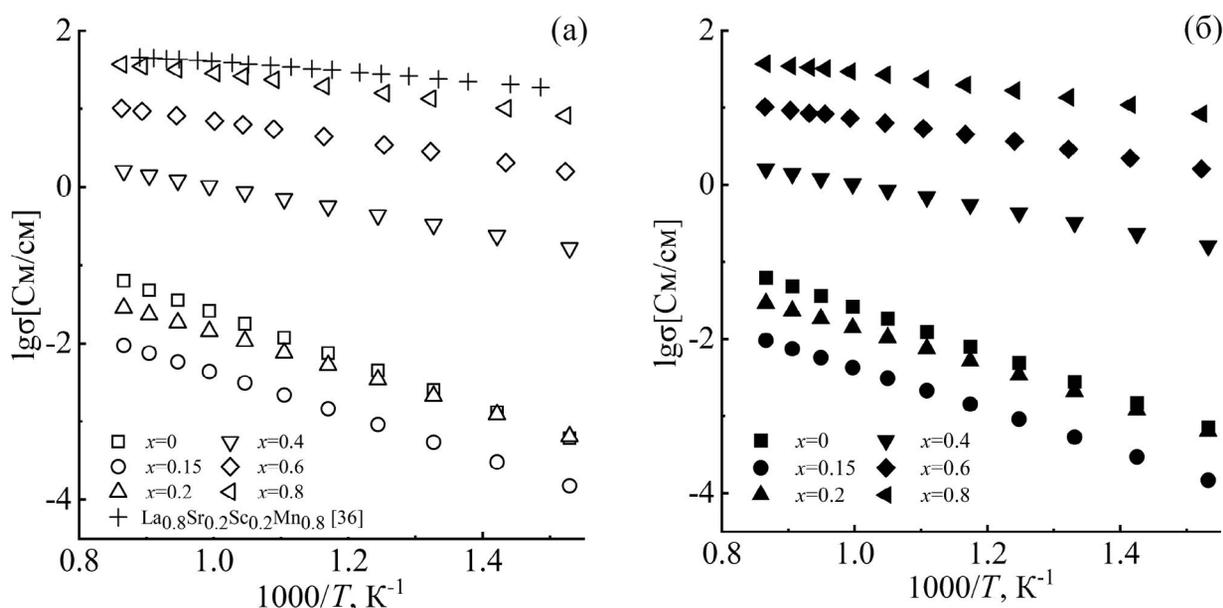


Рис. 8. Температурные зависимости образцов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ в атмосфере осушенного воздуха $p_{\text{H}_2\text{O}} \leq 0.1$ кПа (а) и в атмосфере увлажненного воздуха $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2.8$ кПа (б).

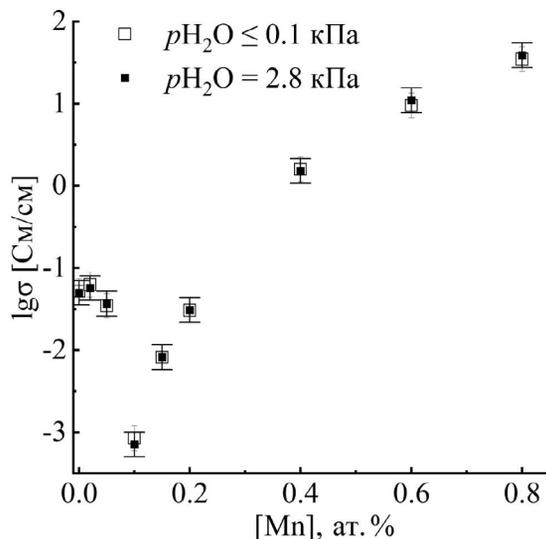
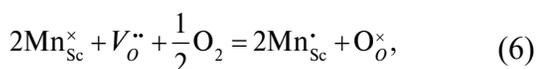


Рис. 9. Концентрационная зависимость проводимости образцов $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Sc}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ при температуре $800\text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфере осушенного воздуха ($p_{\text{H}_2\text{O}} \leq 0.1$ кПа) и в атмосфере увлажненного воздуха ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 2.8$ кПа).

Таблица 5. Эффективные энергии активации проводимости $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Sc}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.02-0.80$) в осушенной и увлажненной атмосферах

Параметр	x							
	0.02	0.05	0.1	0.15	0.2	0.4	0.6	0.8
$E_{\text{акт.}} (p_{\text{H}_2\text{O}} \leq 0.1 \text{ кПа}), \text{ eV}$	$0.58 \pm (0.01)$	$0.57 \pm (0.01)$	$0.542 \pm (0.001)$	$0.539 \pm (0.001)$	$0.498 \pm (0.01)$	$0.30 \pm (0.01)$	$0.24 \pm (0.01)$	$0.20 \pm (0.01)$
$E_{\text{акт.}} (p_{\text{H}_2\text{O}} \leq 2.8 \text{ кПа}), \text{ eV}$	$0.56 \pm (0.01)$	$0.58 \pm (0.01)$	—	$0.542 \pm (0.001)$	$0.50 \pm (0.01)$	$0.30 \pm (0.01)$	$0.25 \pm (0.01)$	$0.20 \pm (0.01)$

перераспределение заряда может происходить не за счет образования кислородных вакансий, а за счет окисления Mn^{3+} до Mn^{4+} по уравнению (6), что обуславливает появление электронной проводимости:



где $\text{Mn}_{\text{Sc}}^{\times}$ — катионы Mn^{3+} , занимающие позиции в кристаллической решетке; $\text{Mn}_{\text{Sc}}^{\bullet}$ — катионы Mn^{4+} , рассматриваемые как дырки с положительным элементарным зарядом. Постепенное замещение скандия на марганец приводит к увеличению количества цепочек $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$, по которым осуществляется движение носителей заряда. В области низких концентраций допирования дефектная структура LSSM определяется сосуществованием и донорного, и акцепторного допирования, соотношение которых примерно равно. Исходя из литературных источников, в области больших концентраций марганца дефектная структура материалов определяет резкое

доминирование электронной проводимости [34, 35], причем авторы [34] относят $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ к проводникам p -типа, а авторы [35] объясняют электропроводность $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Sc}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ скачками электронов.

Температурные зависимости электропроводности LSSM в атмосфере осушенного и увлажненного воздуха показаны на рис. 8, концентрационные зависимости проводимости представлены на рис. 9. Полученные при различной влажности кривые не демонстрируют существенных отличий для составов LSSM с малыми (0.02–0.5 ат. % Mn) количествами марганца, по сравнению с составом без Mn. Для $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_{3-\delta}$ также характерно слабое влияние влажности воздуха, которое подробно исследовано, при этом показано, что парциальные проводимости (протонная и дырочная) в этих материалах по-разному реагируют на повышение влажности, компенсируя друг друга: протонная растет с увеличением концентрации межзельных протонов, а дырочная уменьшается из-за снижения доступных

кислородных вакансий [31]. Аналогичные тенденции, видимо, свойственны и материалам LSSM при малых концентрациях марганца.

При концентрации Mn 10 ат. % наблюдается резкое падение значений проводимости, дальнейшее увеличение концентрации допанта приводит к существенному увеличению электропроводности, например для LSSM60 и LSSM80 на 3–4 порядка величины. Для составов с большими добавками марганца существенное влияние влажности на уровень проводимости также отсутствует, при этом, согласно уравнению (5), вклад дырочной проводимости доминирует. Нелинейный характер изменения проводимости в зависимости от концентрации марганца в материалах LSSM определяется как дефектностью структуры, так взаимодействием дефектов между собой. Необходимо дальнейшее подробное изучение дефектной структуры LSSM для объяснения природы происходящих процессов.

Энергии активации процессов переноса заряда для материалов всего ряда допирования представлены в табл. 5. Увеличение общей проводимости и уменьшение энергии активации для составов с повышением концентрации марганца также свидетельствуют об увеличении вклада дырочной проводимости.

Авторами [35] представлены исследования электропроводности $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Sc}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ в атмосфере воздуха (рис. 8а, обозначены крестиками). Видно, что данные по уровню и характеру проводимости сопоставимы, небольшие расхождения связаны с влажностью газовой фазы, которую авторы не указывают, а также за счет отклонения в концентрации стронция, что формирует большую дефектность структуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показано влияние концентрации марганца на процессы фазообразования, спекаемость и микроструктуру материалов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ (где $x = 0-0.8$). Разработана методика синтеза с варьированием режимов термообработки в зависимости от состава, и получен непрерывный ряд твердых растворов с заданной микроструктурой керамики. Исследовано влияние уровня замещения В-подрешетки на электротранспортные свойства полученных материалов. Показано, что проводимость материалов в зависимости от концентрации марганца увеличивается нелинейно, что может быть объяснено сменой преобладающего

типа переноса заряда. Причины нелинейного поведения электропроводности будут подробно изучены в дальнейших работах.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bonanos, N., Knight, K., and Ellis, B., Perovskite solid electrolytes: structure, transport properties and fuel cell application, *Solid State Ionics*, 1995, vol. 79, p. 161.
2. Kim, J., Sengodan, S., Kim, S., Kwon, O., Bu, Y., and Kim, G., Proton conducting oxides: A review of materials and applications for renewable energy conversion and storage, *Renew Sust Energ Rev.*, 2019, vol. 109, p. 606.
3. Nomura, K. and Tanase, S., Electrical behavior in $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})\text{MO}_{3-\delta}$ (M = Al, Ga, Sc, In, and Lu) perovskites, *Solid State Ionics*, 1997, vol. 98, p. 229.
4. Lybye, D., Poulsen, F.-W., and Mogensen, M., Conductivity of A- and B-site doped LaAlO_3 , LaGaO_3 , LaScO_3 and LaInO_3 perovskites, *Solid State Ionics*, 2000, vol. 128, p. 91.
5. Kasyanova, A.V., Rudenko, A.O., Lyagaeva, Y.G., and Medvedeva, D.A., Lanthanum-Containing Proton-Conducting Electrolytes with Perovskite Structures, *Membr. Membr. Technol.*, 2021, vol. 3, p. 73.
6. Wang, X., Peng, X., Ran, H., Lin, B., Ni, J., Lin, J., and Jiang, L., Influence of Ru Substitution on the Properties of LaCoO_3 Catalysts for Ammonia Synthesis: XAFS and XPS Studies, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2018, vol. 57, p. 17375.
7. Zakharov, D.M., Zhuravlev, N.A., Denisova, T.A., Belozero, A.S., Stroeve, A.Y., Vovkotrub, E.G., Farlenkov, A.S., and Ananyev, M.V., Catalytic methane activation over $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\alpha}$ proton-conducting oxide surface: a comprehensive study, *J. Catalysis*, 2021, vol. 394, p. 67.
8. Bispo, A., Morais, A., Calado, C., Mazali, I., and Sigoli, F., Lanthanide-doped luminescent perovskites: A review of synthesis, properties, and applications, *J. Luminesc.*, 2022, vol. 252, p. 119406.
9. Park, J., Wu, Y., Saidi, W., Chorpening, B., and Duan, Y., First-principles exploration of oxygen vacancy impact on electronic and optical properties of $\text{ABO}_{3-\delta}$ (A = La, Sr; B = Cr, Mn) perovskites, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2020, vol. 22/46, p. 27163.
10. Wei, H., Chen, X., Wu, Y., and Cao, B., Controlling the electronic and magnetic properties in epitaxial $\text{LaMnO}_3/\text{LaScO}_3$ superlattices, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2022, vol. 55, p. 495112.

11. Okuyama, Y., Kozai, T., Ikeda, S., Matsuka, M., Sakaid, T., and Matsumoto, H., Incorporation and conduction of proton in Sr-doped LaMO_3 ($M = \text{Al, Sc, In, Yb, Y}$), *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 125, p. 443.
12. Nomura, K., Takeuchi, T., Kamo, S., Kageyama, H., and Miyazaki, Y., Proton conduction in doped LaScO_3 perovskites, *Solid State Ionics*, 2004, vol. 175, p. 553.
13. Горелов, В.П., Строева, А.Ю. Протонные твердые электролиты на основе LaScO_3 . *Электрохимия*. 2012. Т. 48. С. 1044. [Gorelov, V.P. and Stroeve, A. Yu., *Russ. J. Electrochem.*, 2012, vol.48, p. 949.]
14. Plekhanov, M., Kuzmin, A., Tropin, E., Korolev, D., and Ananyev, M., New mixed ionic and electronic conductors based on LaScO_3 : Protonic ceramic fuel cells electrodes, *J. Power Sources*, 2020, vol. 449, p. 227476.
15. Fujii, H., Katayama, Y., Shimura, T., and Iwahara, H., Protonic conduction in perovskite-type oxide ceramics based on LnScO_3 ($\text{Ln} = \text{La, Nd, Sm or Gd}$) at high temperature, *J. Electroceram.*, 1998, vol. 2, p. 119.
16. Lesnichyova, A., Stroeve, A., Belyakov, S., Farlenkov, A., Shevyrev, N., Plekhanov, M., Khromushin, I., Aksenova, T., Ananyev, M., and Kuzmin, A., Water Uptake and Transport Properties of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ScO}_{3-\alpha}$ Proton-Conducting Oxides, *Materials*, 2019, vol. 12, p. 2219.
17. Строева, А.Ю., Горелов, В.П. Природа проводимости в перовскитах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\alpha}$ ($x=0.01\div 0.15$) в окислительных и восстановительных условиях. *Электрохимия*. 2012. Т. 48. С. 1184. [Stroeve, A. Yu. and Gorelov, V.P., *Russ. J. Electrochem.*, 2012, vol. 48, p. 1079.]
18. Kim, K.H., Lee, H., and Lee, L., Proton conduction in $\text{La}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{ScO}_{2.8}$ cubic perovskite, *Solid State Ionics*, 2001, vol. 144, p. 109.
19. Hyoung, K., Hye, L., Kim, L., Kim, S., and Lee, H.L., Phase formation and electrical conductivity of Ba-doped LaScO_3 , *Japan J. Appl. Phys.*, 2005, vol. 44, p. 5025.
20. Carda, M., Budac, D., Paidar, M., and Bouzek, K., Current trends in the description of lanthanum strontium manganite oxygen electrode reaction mechanism in a high-temperature solid oxide cell, *Curr. Opinion in Electrochem.*, 2022, vol. 31, p. 100852.
21. Zheng, Y., Zhang, C., Ran, R., Cai, R., Shao, Z., and Farrusseng, D., A new symmetric solid-oxide fuel cell with $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Sc}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite oxide as both the anode and cathode, *Acta Materialia*, 2009, vol. 57, p. 1165.
22. Su, C., Wu, Y., Wang, W., Zheng, Y., Ran, R., and Shao, Z., Assessment of nickel cermets and $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Sc}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_3$ as solid-oxide fuel cell anodes operating on carbon monoxide fuel, *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, p. 1333.
23. Plekhanov, M., Thomä, S. L., Zobel, M., Cuello, G., Fischer, H., Raskovalov, A., and Kuzmin, A., Correlating Proton Diffusion in Perovskite Triple-Conducting Oxides with Local and Defect Structure, *Chem. Mater.*, 2022.
24. Mizusaki, J., Yonemura, Y., Kamata, H., Ohyama, K., Mori, N., Takai, H., Tagawa, H., Dokiya, M., Naraya, K., Sasamoto, T., Inaba, H., and Hashimoto, T., Electronic conductivity, Seebeck coefficient, defect and electronic structure of nonstoichiometric $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, *Solid State Ionics*, 2000, vol. 132, p. 167.
25. Jiang, S.P., Development of lanthanum strontium manganite perovskite cathode materials of solid oxide fuel cells: a review, *J. Mater. Sci.*, 2008, vol. 43, p. 6799.
26. Dai, H., Yin, Y., Li, X., Ma, C., Chen, Z., Hua, M., and Bi, L., A new Sc-doped $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$ cathode allows high performance for proton-conducting solid oxide fuel cells, *Sustainable Mater. and Technol.*, 2022, vol. 32, p. 00409.
27. Rietveld, H.M., The Rietveld Method: A retrospection, *Z. für Kristallographie*, 2010, vol. 225, p. 545.
28. Toby, B.H. and Von Dreele, R.D., GSAS-II: the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package, *J. Appl. Crystallography*, 2013, vol. 46, p. 544.
29. Shannon, R.D., Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallographica*, 1976, vol. 32, p. 751.
30. Luo, X., Yang, Y., Yang, Y., Tian, D., Lu, X., Chen, Y., Huang, Q., and Lin, B., Reduced-temperature redox-stable LSM as a novel symmetrical electrode material for SOFCs, *Acta Electrochim.*, 2018, vol. 260, p. 121.
31. Kuzmin, A.V., Stroeve, A. Yu., Gorelov, V.P., Novikova, Yu.V., Lesnichyova, A.S., Farlenkov, A.S., and Khodimchuk, A.V., Synthesis and characterization of dense proton-conducting $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\alpha}$ ceramics, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2019, vol. 44, p. 1130.
32. Ghosh, A., Sahu, A.K., Gulnar, A.K., and Suri, A.K., Synthesis and characterization of lanthanum strontium manganite, *Scripta Mater.*, 2005, vol. 52, p. 1305.
33. Mori, T., Inoue, K., and Kamegashira, N., Phase behavior in the system $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_{(5+x)/2}$ ($x=0.8-1.0$) with trivalent state of manganese ion, *J. Alloys and Compounds*, 2000, vol. 308, p. 87.
34. Darvish, S., Sabarou, H., Saxena, S., and Zhong, Y., Quantitative defect chemistry analysis and electronic conductivity prediction of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3\pm\delta}$ perovskite, *J. Electrochem. Soc.*, 2015, vol. 162, p. 134.
35. Gua, H., Zheng, Y., Ran, R., Shao, Z., Jina, W., Xua, N., and Ahn, J., Synthesis and assessment of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Sc}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ as cathodes for solid-oxide fuel cells on scandium-stabilized zirconia electrolyte, *J. Power Sources*, 2008, vol. 183, p. 471.