

**СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ**

**$\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Sc}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2,95}$  И  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_{2,95+x}\text{FeO}_{1,5}$ , ГДЕ  $x = 0-15$  масс. %**

© А. Ю. Строева, В. П. Горелов, А. В. Кузьмин\*, В. Г. Пономарева\*\*, 2013

\*Институт высокотемпературной электрохимии, УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия, stroevaanna@yandex.ru

\*\*Институт химии твердого тела и механохимии, СО РАН, Новосибирск, Россия

При разработке электролитов для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), предназначенных для работы при пониженных температурах (500°C и ниже), неоспоримыми преимуществами по сравнению с кислородными электролитами обладают протонные твердые электролиты, т.к. процесс транспорта протона имеет существенно меньшие энергии активации, чем кислородного иона, обеспечивая и существенно (на порядки) более высокие проводимости в этих условиях. С другой стороны, представляют значительный интерес и материалы со смешанной протонно-электронной проводимостью в качестве мембран для получения водорода и как электродные композиции для топливных элементов.

В настоящее время у многих перовскитоподобных оксидов обнаружена высокая объемная протонная проводимость при температурах ниже 700°C (например, на основе  $\text{BaCeO}_3$ ,  $\text{BaZrO}_3$ ,  $\text{LaScO}_3$  и т.п.), при этом общая проводимость их остается низкой из-за высокого межзеренного сопротивления, которое зачастую на 1–3 порядка превышает величину объемного сопротивления зерен, что ставит серьезные препятствия на пути их использования. Для решения данной задачи в мире проводится поиск новых высокопроводящих материалов, а также совершенствование методики синтеза известных, при этом варьируются исходные реагенты, температурный режим спекания, применяется механоактивация реагентов и пр. Но для целенаправленного решения требуется установление причин, определяющих высокую величину межзеренного сопротивления, т.е. знания конкретной физической модели межзеренных границ (модели интерфейсной проводимости).

Введение спекающих добавок, в частности, оксида железа способствует уплотнению границ зерен, а также может привести к образованию на этих границах высокопроводящих фаз на основе  $\text{LaFeO}_3$  или  $\text{SrFeO}_3$ . Эта же добавка может привести и к формированию материала с протонно-электронной проводимостью для мембран.

В данной работе предпринята попытка использовать оксид железа  $\text{FeO}_{1,5}$  в качестве спекающей добавки протонпроводящего материала  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_{2,95}$ , в виде  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_{2,95+x}\text{FeO}_{1,5}$  и в качестве допанта в подрешетке скандия в виде  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Sc}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2,95}$  (в обоих случаях  $x = 0, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 5, 10, 15$  масс. %  $\text{FeO}_{1,5}$ ).

Синтез указанных выше материалов был осуществлен методом сжигания с использованием этиленгликоля в качестве органического горючего. Аттестация материалов приведена методами РФА и СЭМ с микроанализом. Все

составы с добавкой оксида железа сверх стехиометрии имели структуру типа перовскита с орторомбическими искажениями; но уже добавка 1 масс.%  $\text{FeO}_{1.5}$ , по данным СЭМ, приводит к обменному вытеснению скандия из решетки перовскита с образованием отдельной фазы. При втором типе допирования введение 5 масс.% и более добавки оксида железа в подрешетку скандия  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2.9}$  делает структуру более высокосимметричной.

Измерения электропроводности исследуемых материалов четырехзондовым методом в интервале 900–500 °С в окислительной и восстановительной атмосферах и методом импеданса на воздухе показали, что для системы  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{2.95}+x \text{FeO}_{1.5}$  на изотермах проводимости наблюдается минимум, т. е. введение оксида железа вначале приводит к понижению уровня проводимости, а начиная с 1 масс.%  $\text{FeO}_{1.5}$  на воздухе и нескольких процентах в восстановительной атмосфере, проводимость повышается (рис. 1). При этом меняется характер проводимости, что подтверждают зависимости ее от  $p\text{O}_2$ . Обусловлено это влиянием оксида железа на граничнозеренное сопротивление.

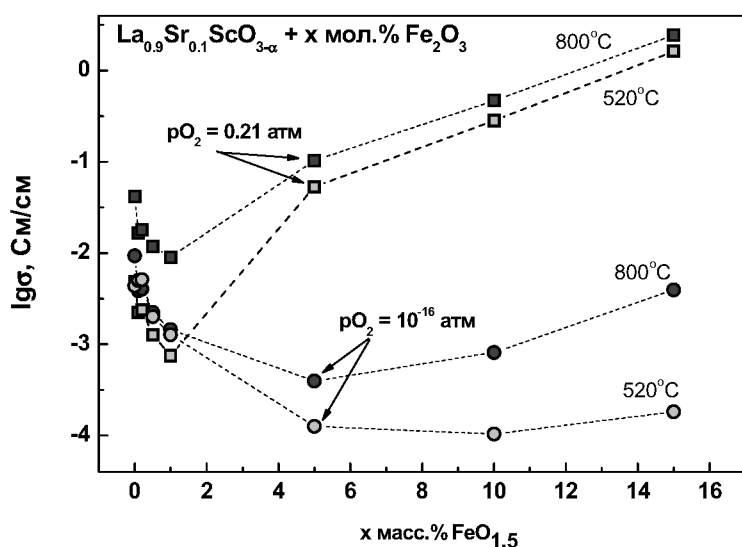


Рис. 1. Изотермы проводимости  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{2.95}+x \text{FeO}_{1.5}$ , где  $x = 0, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 5, 10, 15$  в окислительной ( $p\text{O}_2 = 0.21 \text{ атм}$ ) и восстановительной атмосфере ( $p\text{O}_2 = 10^{-16} \text{ атм}$ ) при температурах 800 и 520 °С и  $p\text{H}_2\text{O} = 3.2 \text{ кПа}$

По результатам анализа Мёссбауэра железо в образцах LSSF находится в двух степенях окисления:  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{4+}$ . При малом содержании железа (1 масс.%  $\text{FeO}_{1.5}$ ) реализуется преимущественно  $\text{Fe}^{4+}$ , подтверждая известный факт, что решетка перовскита склонна стабилизировать высшие степени окисления катионов. С ростом содержания железа концентрация  $\text{Fe}^{4+}$  в образцах уменьшается, а концентрация  $\text{Fe}^{3+}$  возрастает.

Подробное обсуждение различий в свойствах материала  $\text{LaScO}_3$  в зависимости от введения добавки  $\text{FeO}_{1.5}$  двумя разными способами будет нами приведено в докладе.

*Работа выполнена в рамках проекта УрО РАН №12-С-3-1016 «Интерфейсная проводимость в твердых электролитах для топливных элементов», а также при частичной поддержке РФФИ, грант №12-08-31168.*