

УДК 541.138

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ФОРМИРОВАНИЯ ДЕФЕКТОВ НА СВОЙСТВА ПРОТОННЫХ ПРОВОДНИКОВ НА ОСНОВЕ СКАНДАТА ЛАНТАНА

Хромушин И.В., Аксенова Т.И.

РГП «Институт ядерной физики», Алматы, Казахстан

Изучены структура и свойства протонных проводников на основе LaScO_3 , синтезированных путем акцепторного допирования и создания дефицита по катиону La. Показано, что количество интеркалированных в решетку оксида протонов растет с ростом степени катионного допирования и выше при допировании стронцием, чем кальцием. Замечено, что в образцах скандата лантана с катионной нестехиометрией количество интеркалированных протонов уменьшается с ростом дефицита по лантану, что вероятно обусловлено возможностью связывания кислородных вакансий $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ в комплексы типа $(\text{La}_{\text{La}}^{\bullet\bullet} - \text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet})'$ и блокированием их участия в процессе растворения воды. Определены энергии активации проводимости объема и границ зерен скандата лантана, синтезированного различными методами. Показано, что проводимость и энергия активации проводимости объема зерен образцов, допированных стронцием, выше, чем при допировании кальцием. Замечено, что энергия активации проводимости образцов с катионной нестехиометрией практически не зависит от дефицита по лантану.

ВВЕДЕНИЕ

Применение ископаемого топлива для производства электроэнергии не может удовлетворить постоянно растущее энергопотребление и наносит непоправимый экологический урон всей природе за счет выбросов вредных газов в атмосферу. Будущее мировой энергетики и Казахстана, в частности, должно быть связано с реализацией эффективных и экологически чистых технологий выработки электроэнергии [1]. С этой точки зрения развитие водородной энергетики и разработка высокоэффективных топливных элементов представляют собой ключевые моменты, необходимые для перехода к возобновляемым источникам энергии.

Топливные элементы (ТЭ) – устройства, позволяющие непосредственно преобразовывать химическую энергию топлива в электрическую с высоким КПД и минимальными выбросами вредных веществ в атмосферу. В качестве рабочего электролита в ТЭ рассматриваются неорганические гидраты оснований, кислот, солей и оксидов, а также полимерные материалы и т.д. Наиболее перспективными являются твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ), которые обладают рядом преимуществ, таких как использование керамических электролитов (что исключает коррозионное воздействие) и возможность выбора широкого ряда органического топлива (водород, метан, пропан, синтез-газ и т.д.).

В настоящее время электроэнергия, выработанная с помощью ТЭ, к сожалению, имеет достаточно высокую себестоимость, поэтому ведутся активные исследования с целью повышения эффективности ТЭ и снижения себестоимости электроэнергии. Следует отметить, что исследования проводятся в разных направлениях, основными из которых являются развитие и модернизация ТОТЭ и создание новых электролитов, обладающих оптимальными физико-химическими и электрохимическими характеристиками.

Среди твердооксидных электролитов наибольший интерес представляют сложные оксиды со структурой перовскита $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$, к которым относятся, например, цераты бария и стронция, являющиеся протонными проводниками [2]. Достигнуть высокой протонной проводимости в данных материалах удается за счет кислородной разупорядоченности, т.е., за счет структурных или примесных кислородных вакансий. Взаимодействие последних с водородосодержащей средой приводит к появлению в оксиде протонных дефектов и, соответственно, протонной проводимости.

Наиболее распространенным способом формирования примесных кислородных вакансий является так называемое акцепторное допирование, т.е., частичное замещение четырехвалентного катиона в позиции B^{4+} катионом трехвалентного редкоземельного элемента Re^{3+} . При этом образуются кислородные вакансии $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ с эффективным зарядом +2, концентрация которых равна $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet} = x/2$, где x – концентрация катиона-допанта Re^{3+} [3].

Процесс растворения воды и образования протонных дефектов в допированном оксиде может быть описан следующим уравнением:



В последние годы повышенный интерес привлекают эквивалентные соединения типа $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$, например, скандаты лантана LaScO_3 , также имеющие перовскитную структуру, но обладающие более высокой химической стабильностью в отношении диоксида углерода по сравнению с цератами бария и стронция. Для придания протон проводящих свойств этим материалам также используют частичное замещение катиона A^{3+} или B^{3+} катионом двухвалентного металла M^{2+} . В результате такого допирования также образуются кислородные вакансии $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ [4, 5].

Ранее при исследовании скандатов лантана было высказано предложение о создании кислородных вакансий не акцепторным допированием, а посредством создания дефицита по одному из катионов в процессе синтеза [6]. В этом случае при дефиците трехвалентного катиона Sc (либо La) могут образоваться вакансии V_{Sc}'' (V_{La}'') и одновременно вакансии кислорода V_O'' . Причем такой способ формирования вакансий кислорода должен быть эффективнее, чем при акцепторном допировании. Действительно, каждой вакансии скандия (или La) будет соответствовать $1,5 V_O''$, в то время как при акцепторном замещении скандия катионом M^{2+} появляется только $0,5 V_O''$ [7]. Более высокая концентрация вакансий кислорода должна привести к более высокому содержанию протонов. Но такой способ задания вакансий возможен только для структур, допускающих существенные отклонения от стехиометрии [8].

В настоящее время электролиты на основе скандата лантана изучены мало, и пока нет однозначного ответа на вопрос, какой способ создания кислородной разупорядоченности более эффективен. Поэтому целью данной работы является проведение сравнительных исследований свойств скандата лантана, синтезированного посредством акцепторного допирования и путем создания дефицита по одному из катионов.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Объектами исследований являются керамические образцы скандата лантана $LaScO_3$, допированные кальцием и стронцием ($x = 0; 0,05$ и $0,1$), а также образцы скандата лантана с дефицитом по лантану. Синтез материалов на основе $LaScO_3$ проводили методом сжигания [9].

В результате синтеза посредством акцепторного допирования были получены следующие составы: $LaScO_3$, $La_{0,95}Sr_{0,05}ScO_{2,975}$, $La_{0,9}Sr_{0,1}ScO_{2,95}$, $La_{0,95}Ca_{0,05}ScO_{2,975}$, $La_{0,9}Ca_{0,1}ScO_{2,95}$. Посредством создания дефицита по La были синтезированы следующие составы: $La_{0,97}ScO_{2,955}$, $La_{0,95}ScO_{2,925}$, $La_{0,9}ScO_{2,85}$.

Образцы $LaScO_3$, синтезированные обоими способами, представляли собой керамические таблетки диаметром 11 и толщиной 1,5 мм. Исследования были выполнены на образцах без предварительного отжига и отожженных на воздухе при температуре $500^\circ C$ в течение 8 часов. Часть образцов подвергали гидратированию в парах воды при температурах 500 и $350^\circ C$. Парциальное давление паров воды в процессе гидратации составляло $2,65$ кПа и поддерживалось пробуккиванием воздуха в барбатере с водой с помощью компрессора, прокачивающего увлажненный воздух по замкнутому контуру.

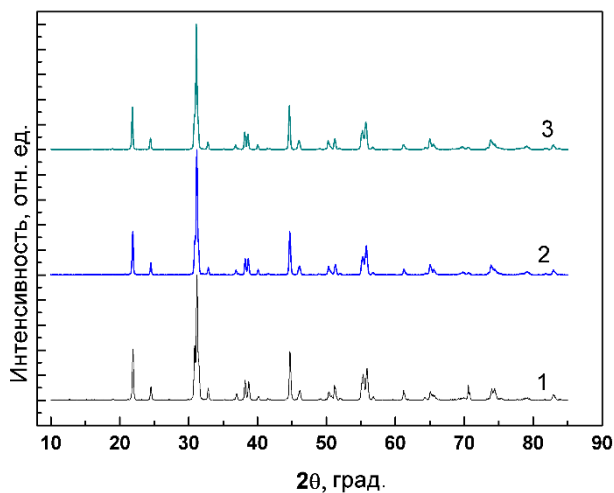
Структура и состояние поверхности синтезированного $LaScO_3$ были исследованы методами рентгенофазового анализа (дифрактометр X'PERT PRO) и

сканирующей электронной микроскопии (низковакуумный растровый электронный микроскоп JEOL JSM-6490 LA). Элементный анализ поверхности выполнен с использованием энергодисперсионного анализатора Oxford Instruments. Термодесорбционные исследования и термогравиметрический анализ проведены на термодесорбционной установке с радиочастотным масс-спектрометром MX-7304 и термоанализаторе EXSTAR-6300. Электрофизические свойства $LaScO_3$ изучены методом электрохимической импедансной спектроскопии с использованием потенциостата/гальваностата P-45X с частотным анализатором FRA-24M.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовые исследования

Рентгенофазовый анализ показал, что скандаты лантана, синтезированные посредством акцепторного допирования, являются однофазными и имеют перовскитную структуру орторомбического типа с пространственной группой $Pnma$. На рисунке 1 представлены дифрактограммы образцов скандата лантана, допированных кальцием, в сравнении с базовым соединением $LaScO_3$.



1 – $LaScO_3$; 2 – $La_{0,9}Ca_{0,1}ScO_{2,95}$; 3 – $La_{0,95}Ca_{0,05}ScO_{2,975}$

Рисунок 1. Дифрактограммы образцов $LaScO_3$, допированного Ca

Дифрактограммы образцов скандата лантана, допированного стронцием, идентичны дифрактограммам $LaScO_3$, допированного Ca.

Микроанализ исследованных образцов скандата лантана показал, что состав материалов соответствовал их ожидаемой стехиометрии, а распределение элементов на поверхности оксидов (таблицы 1 и 2) достаточно равномерное.

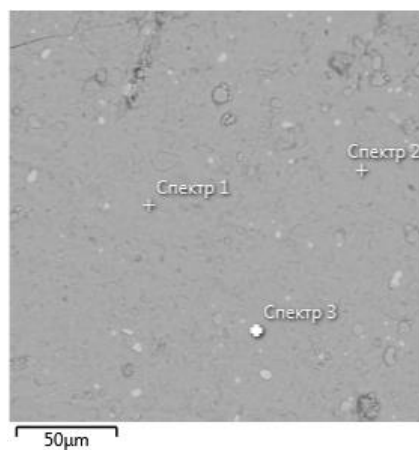
В качестве примера на рисунках 2, а и 3, а приведены микрофотографии поверхностей образцов скандата лантана (недопированного и допированного стронцием) с указанием участков, на которых выполнялся энергодисперсионный анализ (рисунки 2, б и 3, б).

Таблица 1. Результаты энергодисперсионного анализа поперечного шлифа образца LaScO_3

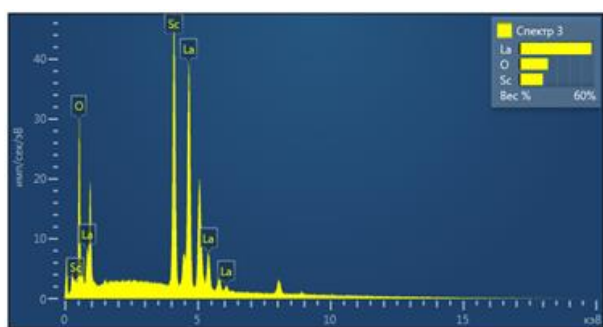
Элемент	Спектр 1	Спектр 2	Спектр 3
O	57,78	60,17	63,25
Sc	21,21	19,89	18,43
La	21,01	19,94	18,33
Сумма	100,00	100,00	100,00

Таблица 2. Результаты энергодисперсионного анализа поперечного шлифа образца $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_{2,95}$

Элемент	Спектр 7	Спектр 8	Спектр 9	Спектр 10
O	59,19	60,68	55,98	62,24
Sc	20,48	20,10	22,37	19,04
Sr	1,60	1,70	1,66	1,71
La	18,35	17,53	19,98	17,02
Сумма	100,00	100,00	100,00	100,00



а)



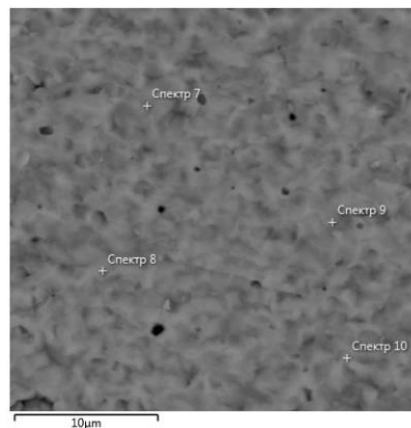
б)

Рисунок 2. Микрофотография поперечного шлифа керамического образца LaScO_3 при увеличении $\times 2000$ (а) и энергодисперсионный спектр LaScO_3 (б)

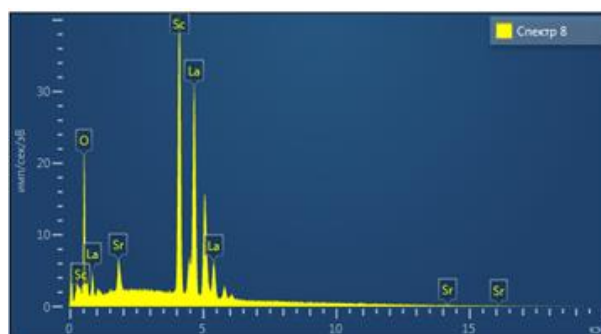
Для образцов, допированных кальцием ($x=5\%$), также наблюдается равномерное распределение элементов и соответствие заданной стехиометрии. Однако на допированных образцах состава $\text{La}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{ScO}_{2,95}$ обнаружено наличие кальций-обогащенной фазы, а содержание кальция в основной фазе меньше стехиометрического, несмотря на то, что

рентгенофазовый анализ свидетельствовал об однофазности данного состава.

Что касается образцов с дефицитом по одному из катионов, то согласно литературным данным [10] в случае дефицита по скандию вплоть до 10 мол.% дифрактограммы практически не отличаются от дифрактограмм базового состава LaScO_3 , из чего сделан вывод, что материал сохраняет перовскитную структуру бездефицитного образца. При исследовании структуры образцов с дефицитом по La ($x=0,05; 0,1$) нами показано, что для состава $\text{La}_{0,95}\text{ScO}_{2,925}$ наблюдается полное соответствие дифрактограммы дефицитного образца и базового соединения LaScO_3 , тогда как дифрактограмма $\text{La}_{0,9}\text{ScO}_{2,85}$ существенно отличается от дифрактограммы LaScO_3 (рисунок 4). Это может означать, что при дефиците по лантану около 10 мол.% материал испытывает фазовый переход.



а)



б)

Рисунок 3. Микрофотография поперечного шлифа керамического образца $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_{2,95}$ при увеличении $\times 10\,000$ (а) и энергодисперсионный спектр $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_{2,95}$ (б)

Электронно-микроскопические исследования образцов LaScO_3 , синтезированных путем акцепторного допирования, показали, что поверхность допированного скандата лантана представляет собой структуру из плотно упакованных гранул размером 1–5 микрон. Следует отметить, что в случае допирования

Са доминируют крупные гранулы с ярко выраженными ступенчатыми шестигранниками (рисунок 5).

Что касается скандата лантана с дефицитом по лантану 10%, электронно-микроскопические исследования, подобно рентгенофазовому анализу, выявили аномальную картину, и гранулярная структура не была обнаружена.

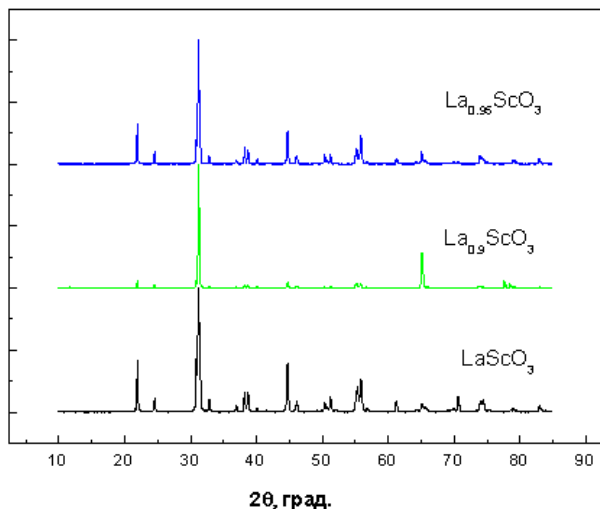
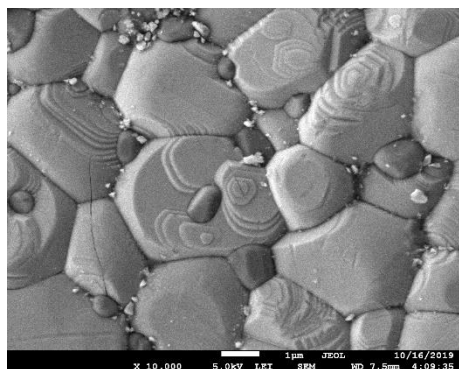
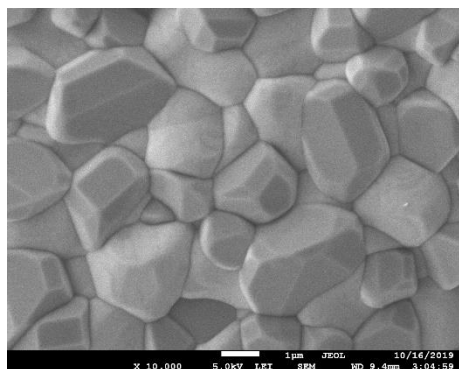


Рисунок 4. Дифрактограммы порошков LaScO_3 , $\text{La}_{0,95}\text{ScO}_{2,925}$, $\text{La}_{0,9}\text{ScO}_{2,85}$



а)



б)

Рисунок 5. Электронно-микроскопические снимки (увеличение $\times 10\,000$) поверхности образцов $\text{La}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{ScO}_{2,95}$ (а) и $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_{2,95}$ (б)

Термодесорбционные исследования скандата лантана

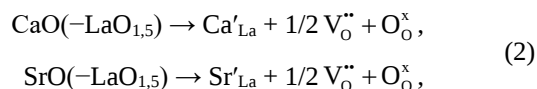
Для исследования состояния газовых компонент в скандатах лантана были изучены процессы термодесорбции газов из данных материалов в вакуум при их нагреве. Исследования выполнены на термодесорбционной установке для изучения газовой выделении из твердых тел, детальное описание которой представлено в работе [11]. Основные параметры установки: рабочий вакуум 10^{-8} мм. рт. ст., возможность одновременной регистрации до 6 масс, скорость нагрева образцов 42 К/мин.

В ходе эксперимента регистрировали выход молекул воды, диоксида углерода, кислорода и водорода из образцов скандата лантана, недопированного и допированного кальцием и стронцием ($x = 0,05$ и $0,1$). При этом были исследованы неотожженные образцы, выдержанные на воздухе в лабораторных условиях в течение 2-х месяцев после их синтеза, и образцы, подвергнутые предварительному гидратированию в замкнутом контуре при температуре 500°C и давлении паров воды 2,65 кПа.

Показано, что на неотожженных допированных образцах имел место незначительный выход молекулярной воды и диоксида углерода. При этом количество десорбированной воды зависело от степени допирования и увеличивалось с ростом концентрации допанта x . Кроме того установлено, что количество десорбированной воды при допировании скандата лантана стронцием было выше, чем при допировании кальцием при одинаковых степенях допирования. В то же время температура максимума скорости десорбции при допировании кальцием выше, чем при допировании стронцием.

Одной из основных задач при исследовании новых материалов электролитов является оценка их способности интеркалировать протоны в диапазоне рабочих температур. В связи с этим были исследованы образцы скандата лантана, допированного стронцием и кальцием, подвергнутые предварительному гидратированию.

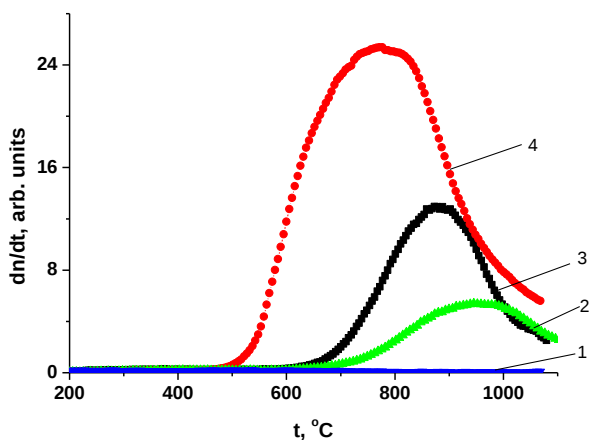
Как отмечалось ранее [3], в процессе акцепторного допирования имеет место замещение трехвалентного катиона лантана на двухвалентный катион кальция или стронция и образование кислородных вакансий согласно уравнениям:



где Ca'_{La} , Sr'_{La} – ионы кальция или стронция в позициях лантана в кристаллической решетке.

Отжиг допированных образцов в парах воды способствует растворению воды и интеркаляции протонов в решетку оксида согласно уравнению (1). В ходе термодесорбционного эксперимента при линейном нагреве гидратированного образца в вакууме процессы в уравнении (1) идут справа налево, и в спектрах

термодесорбции таких образцов наблюдается выход воды. На рисунке 6 представлены спектры выхода воды из гидратированных образцов скандата лантана.



1 – LaScO_3 ; 2 – $\text{La}_{0,95}\text{Ca}_{0,05}\text{ScO}_{2,975}$; 3 – $\text{La}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{ScO}_{2,95}$; 4 – $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_{2,95}$

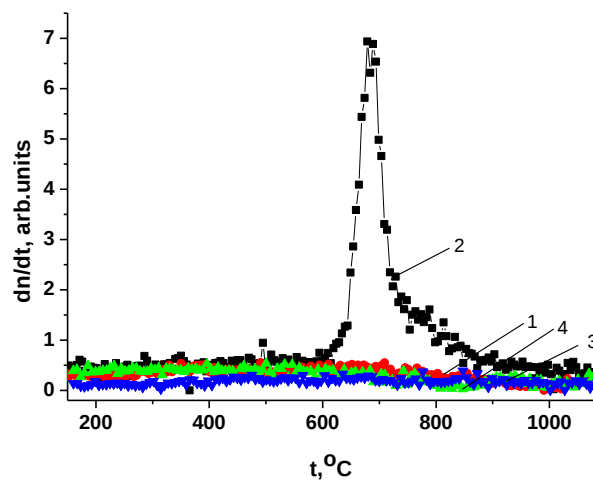
Рисунок 6. Спектры выхода воды из гидратированных образцов скандата лантана, синтезированных посредством акцепторного допирования

Как видно из рисунка 6, на недопированном образце выхода воды практически не наблюдалось. В процессе гидратирования имела место дополнительная интеркаляция воды в решетку скандата лантана, допированного стронцием и кальцием. Оказалось, что количество десорбированной воды, пропорциональное содержанию протонов, зависит от типа допанта и увеличивается с ростом степени допирования. Так, количество интеркалированных протонов в случае скандата лантана, допированного стронцием, было существенно больше, чем при допировании кальцием при тех же концентрациях допанта. В то же время температура максимума скорости десорбции при допировании кальцием была выше, чем при допировании стронцием.

При этом следует отметить такой важный факт, что в случае допирования скандата лантана кальцием (Ca 10%) в спектрах термодесорбции наблюдали выход диоксида углерода, тогда как на всех остальных составах выхода диоксида углерода не было обнаружено (рисунк 7).

Такое различие в характере ТД спектров скандата лантана с разным допантом может быть обусловлено тем, что при допировании кальцием (10%), согласно электронно-микроскопическим данным, имело место выпадение кальция в отдельную фазу [12]. При этом концентрация кальция в основной фазе должна быть ниже стехиометрической, а, следовательно, и концентрация кислородных вакансий должна быть ниже ожидаемой. Последнее приводит к уменьшению концентрации интеркалированных протонов. В то же время кальций-содержащая фаза взаимодействует с атмосферным диоксидом углерода, о чем свидетель-

ствует обнаруженный выход CO_2 из данной керамики при нагреве.



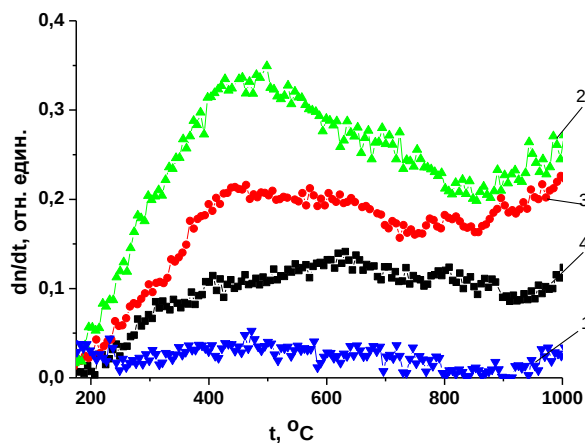
1 – $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_{2,95}$; 2 – $\text{La}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{ScO}_{2,95}$;
3 – $\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{ScO}_{2,975}$; 4 – $\text{La}_{0,95}\text{Ca}_{0,05}\text{ScO}_{2,975}$

Рисунок 7. Спектры выхода диоксида углерода из гидратированных образцов скандата лантана, синтезированных посредством акцепторного допирования

Термодесорбционные эксперименты были проведены также на образцах скандата лантана с дефицитом по лантану: $\text{La}_{0,97}\text{ScO}_{2,955}$; $\text{La}_{0,95}\text{ScO}_{2,925}$; $\text{La}_{0,9}\text{ScO}_{2,85}$. Образцы предварительно подвергали процедуре гидратирования, аналогичной гидратированию допированных скандатов. На рисунках 8 и 9 представлены спектры термодесорбции H_2O и CO_2 из образцов гидратированного скандата лантана с дефицитом по лантану.

Как видно из рисунка 8, лишь незначительное количество воды выделяется из образцов LaScO_3 и $\text{La}_{0,9}\text{ScO}_{3-\delta}$. Отсутствие воды в термодесорбционном спектре LaScO_3 вполне объяснимо, поскольку в бездефицитных образцах практически отсутствуют кислородные вакансии, обеспечивающие растворение воды в керамике. Что же касается дефицитной керамики, то, вероятно, при дефиците по La ~10 мол.% структура материала перестает быть перовскитной. Как уже отмечалось выше, согласно работе [7], задание кислородных вакансий в решетке оксидов за счет дефицита по одному из катионов возможно только для структур, допускающих существенные отклонения от стехиометрии без образования примесных фаз. На основе полученных экспериментальных результатов и имеющихся литературных данных можно сделать вывод, что в скандате лантана создание дефицита по скандию не приводит к нарушению перовскитной структуры, тогда как отклонения от стехиометрии в подрешетке лантана сопровождаются необратимыми структурными изменениями, что приводит к уменьшению концентрации кислородных вакансий. Кроме того, существенную роль в снижении концентрации растворенных протонов в подобных

образцах, вероятно, играет сильное взаимодействие между заряженными дефектами при дефиците катиона лантана выше некоторого значения. Действительно, отрицательно заряженные вакансии лантана $\text{La}_{\text{La}}^{\text{---}}$ способны связывать кислородные вакансии в комплексы типа $(\text{La}_{\text{La}}^{\text{---}} - \text{V}_{\text{O}}^{\text{---}})'$ и блокировать их участие в процессе растворения воды. Подтверждением данного вывода является тот факт, что количество воды, выходящей из $\text{La}_{0,97}\text{ScO}_{3-\delta}$, оказалось больше, чем из образцов $\text{La}_{0,95}\text{ScO}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0,9}\text{ScO}_{3-\delta}$.



1 – LaScO_3 ; 2 – $\text{La}_{0,97}\text{ScO}_{2,955}$; 3 – $\text{La}_{0,95}\text{ScO}_{2,925}$; 4 – $\text{La}_{0,9}\text{ScO}_{2,85}$

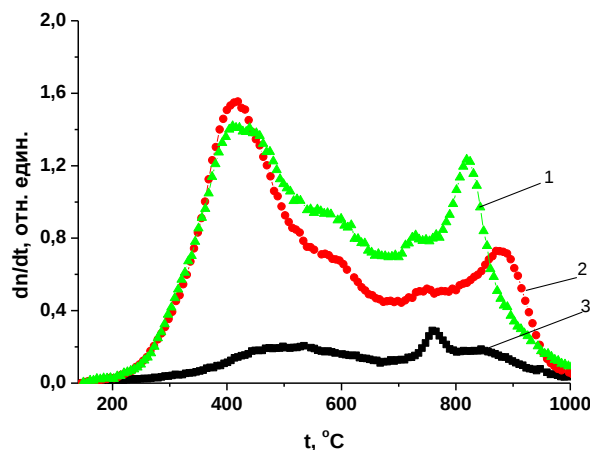
Рисунок 8. Спектры выхода воды из гидратированных образцов скандата лантана, синтезированных посредством создания дефицита по лантану

На рисунке 9 приведены спектры выхода CO_2 из дефицитных по лантану образцов. Видно, что количество десорбированного CO_2 незначительно и уменьшается с ростом степени дефицита лантана. Следует также отметить, что вид спектров выхода CO_2 из образцов скандата лантана, синтезированных посредством акцепторного допирования и создания дефицита по катиону, различен, что свидетельствует о различиях в природе взаимодействия этих материалов с CO_2 .

Результаты термодесорбционных исследований согласуются с данными термогравиметрических исследований, проведенных на твердых образцах допированного скандата лантана и скандата с дефицитом по лантану в диапазоне температур от 20 до 1200 °C. Так, на образцах, допированных Sr и Ca ($x=0,1$), при температурах выше 500 °C наблюдалась потеря массы. При этом в случае допирования образца кальцием потеря массы имела место при более высокой температуре, что согласуется с данными ТДС. На образцах гидратированного скандата лантана с дефицитом по лантану не выявили потери массы в диапазоне температур от 20 до 1200 °C. Только на образцах состава $\text{La}_{0,97}\text{ScO}_{3-\delta}$ была обнаружена потеря массы, что также не противоречит результатам термодесорбции.

Таким образом, из данных дифференциального термического анализа следует, что потеря массы об-

разцами скандата лантана является эндотермическим процессом, а образцы всех составов имеют высокую термическую стабильность, о чем свидетельствует отсутствие фазовых переходов в исследованном диапазоне температур.



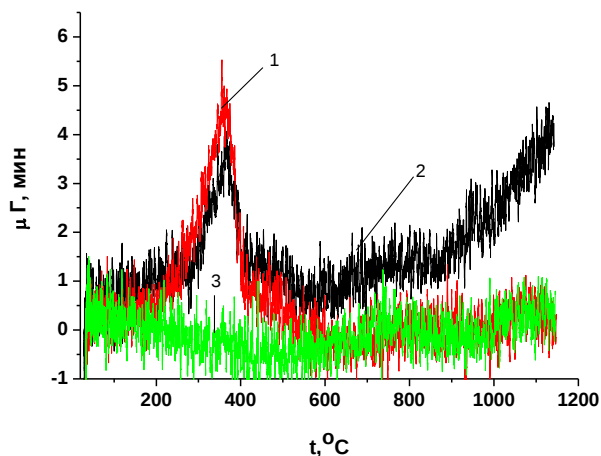
1 – $\text{La}_{0,97}\text{ScO}_{2,955}$; 2 – $\text{La}_{0,95}\text{ScO}_{2,925}$; 3 – $\text{La}_{0,9}\text{ScO}_{2,85}$

Рисунок 9. Спектры выхода диоксида углерода из гидратированных образцов скандата лантана, синтезированных посредством создания дефицита по катиону лантана

Следует отметить, что термодесорбционные и термогравиметрические эксперименты были выполнены на керамических образцах в виде твердых пластинок. Как показали эксперименты, на образцах, синтезированных посредством акцепторного допирования, имеет место растворение воды и внедрение протонов в решетку скандата лантана, тогда как в случае образцов с дефицитом по катиону интеркаляция протонов практически не наблюдается.

Были проведены термогравиметрические эксперименты с порошкообразными образцами скандата лантана с дефицитом по лантану, исходными и гидратированными при температурах 500 и 350 °C. Установлено, что на исходном порошкообразном образце наблюдается значительная потеря веса в диапазоне температур 200–400 °C. Что же касается гидратированных образцов, то в случае гидратации при 500 °C изменений веса образца обнаружено не было (кривая 3 на рисунке 10), тогда как количество воды в порошках, гидратированных при 350 °C, было примерно таким же, как и в исходных, не гидратированных порошках (кривые 1 и 2 на рисунке 10).

Полученные результаты указывают на то, что при температуре 500 °C равновесная концентрация воды в порошках чрезвычайно мала. Максимальное же содержание воды в порошках наблюдается при температуре гидратации ниже 350 °C. Однако при таких низких температурах насыщение твердых керамических $\text{La}_{1-x}\text{ScO}_{3-\delta}$ должно занимать достаточно много времени.



1 – $\text{La}_{0,97}\text{ScO}_{2,955}$, исх.; 2 – $\text{La}_{0,97}\text{ScO}_{2,955}$, гидратированный при 350 °C;
3 – $\text{La}_{0,95}\text{ScO}_{2,925}$, гидратированный при 500 °C

Рисунок 10. Данные термогравиметрии порошков скандата лантана с дефицитом по лантану

Проводящие свойства скандата лантана

Электрохимическая импедансная спектроскопия является наиболее полезным и информативным методом при исследовании электрофизических свойств ионных проводников. Импедансные спектры твердых электролитов обычно приводят в представлении

Найквиста (действительная и мнимая части импеданса по оси x и y , соответственно). В этом случае спектры, как правило, состоят из набора полуокружностей, каждая из которых отвечает за процессы, протекающие в объеме зерна, на границах зерен твердого электролита, а также на границах раздела электрод-электролит [13].

В данной работе измерения импеданса были выполнены в специально изготовленной твердотельной электрохимической ячейке с использованием потенциостата/гальваностата *P-45X* с модулем частотного анализатора *FRA-24M* в диапазоне частот 500 кГц–0,2 Гц при температурах от комнатной до 650 °C. Измерения проводили на образцах в виде таблеток диаметром 11 мм и толщиной 3 мм, на которые были нанесены электроды из пористой платины.

Импедансные спектры были сняты на образцах следующих составов: $\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{ScO}_{2,975}$, $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_{2,95}$, $\text{La}_{0,95}\text{Ca}_{0,05}\text{ScO}_{2,975}$, $\text{La}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{ScO}_{2,95}$, $\text{La}_{0,97}\text{ScO}_{2,955}$, $\text{La}_{0,95}\text{ScO}_{2,925}$, $\text{La}_{0,9}\text{ScO}_{2,85}$. В качестве примера на рисунке 11 приведены импедансные кривые в представлении Найквиста для допированного стронцием ($x = 0,1$) скандата лантана, а также скандата лантана с дефицитом по лантану, снятые при указанных температурах.

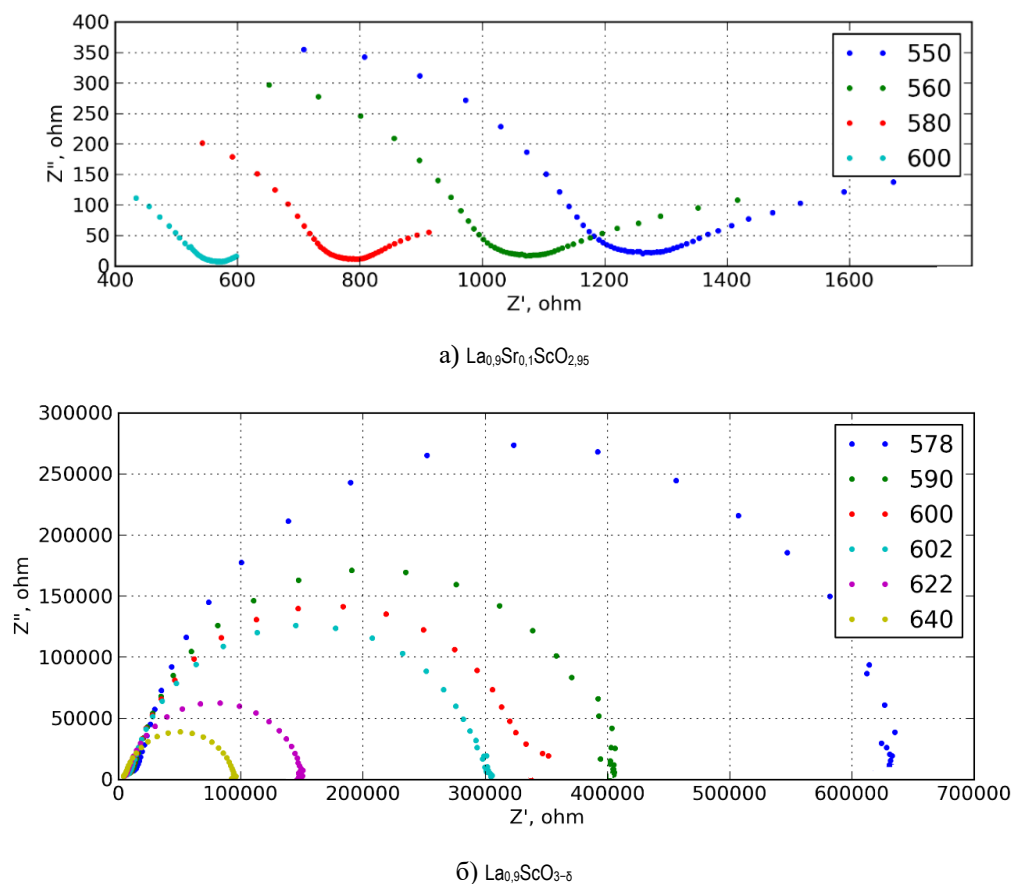
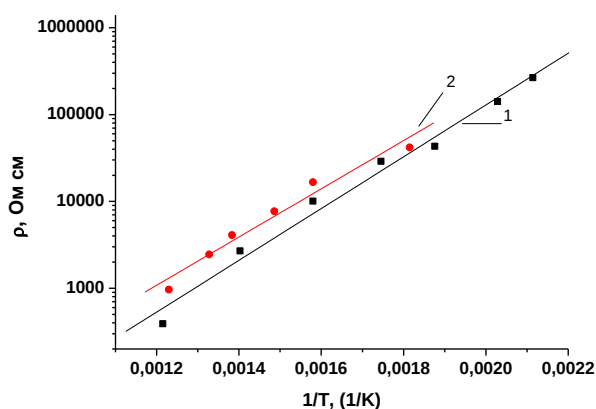


Рисунок 11. Кривые Найквиста для скандата лантана, синтезированного методом катионного допирования и созданием дефицита по La

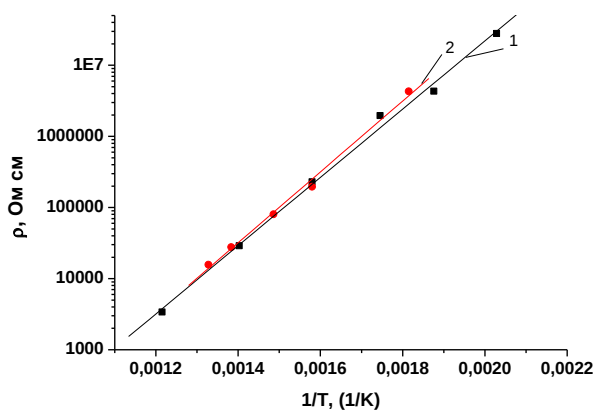
Анализ импедансных спектров показал, что, как в случае образцов, синтезированных посредством акцепторного допирования, так и создания дефицита по лантану, импедансные спектры состоят из двух полуокружностей, одна из которых соответствует объемной проводимости, а другая – проводимости границ зерен.

Обработка импедансных спектров была выполнена с помощью программы ZVIEW. В результате получены температурные зависимости электросопротивлений объема зерен и их границ для всех указанных выше стехиометрий.

На рисунке 12 представлены температурные зависимости удельных электросопротивлений «объема» и границ зерен образцов скандата лантана, допированных стронцием. Сплошными линиями показана аппроксимация экспериментальных данных прямыми, тангенс угла которых характеризует энергию активации проводимости.



а)



б)

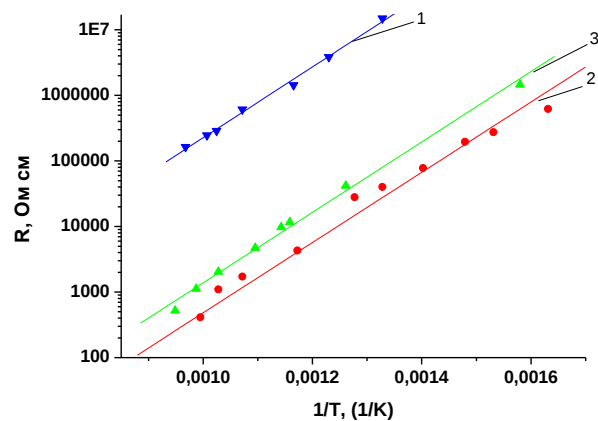
1 – допированный Sr ($x=0,1$); 2 – Sr ($x=0,05$)

Рисунок 12. Температурные зависимости удельных электросопротивлений объема (а) и границ (б) зерен скандата лантана

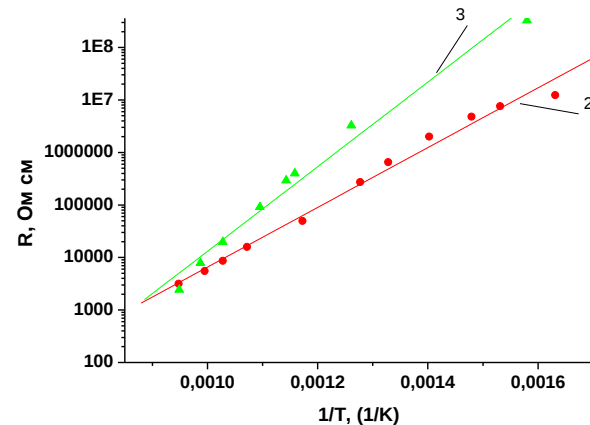
Из рисунка 12, а видно, что проводимость тела зерен растет с ростом степени катионного допирования во всем исследованном диапазоне температур. Последнее, по-видимому, обусловлено тем, что концентрация вакансий и, как следствие, концентрация носителей заряда растет с ростом степени катионного допирования.

Из рисунка 12, б следует, что проводимость границ зерен практически не зависит от степени катионного допирования. Низкая проводимость границ зерен в данном случае, по-видимому, обусловлена большими корреляционными эффектами на границах зерен.

На рисунке 13 представлены зависимости удельных электросопротивлений «объема» и границ зерен керамических образцов скандата лантана, синтезированных посредством создания дефицита по лантану, от обратной температуры.



а)



б)

1 – $\text{La}_{0,97}\text{ScO}_{3-\delta}$; 2 – $\text{La}_{0,95}\text{ScO}_{3-\delta}$; 3 – $\text{La}_{0,9}\text{ScO}_{3-\delta}$

Рисунок 13. Температурные зависимости электросопротивлений объема (а) и границ (б) зерен керамических образцов $\text{La}_{1-x}\text{ScO}_{3-\delta}$

Из рисунка 13, а следует, что при невысоких дефицитах по лантану проводимость объема зерен в этих материалах растет с ростом дефицита по лантану. При дефиците по лантану около 10%, наблюдается ухудшение проводимости, что обусловлено, по-видимому, структурными изменениями (рисунок 4).

Из рисунка 13, б видно, что у образцов с дефицитом по лантану 10%, как удельное сопротивление, так и энергия активации проводимости границ зерен, больше, чем у образцов с дефицитом по лантану 5%. По-видимому, это обусловлено структурными изменениями, указанными выше.

Рассчитанные значения энергий активаций проводимостей приведены в таблицах 3 и 4.

Таблица 3. Значения энергий активаций проводимостей скандата лантана, синтезированного путем акцепторного допирования

Состав	E _{акт} , эВ	
	объем зерна	границы зерен
La _{0,95} Sr _{0,05} ScO _{2,975}	0,55	0,99
La _{0,9} Sr _{0,1} ScO _{2,95}	0,59	0,95
La _{0,95} Ca _{0,05} ScO _{2,95}	0,74	1,14
La _{0,9} Ca _{0,1} ScO _{2,95}	0,69	1,10

Таблица 4. Значения энергий активаций проводимостей скандата лантана, синтезированного путем создания дефицита по катиону лантана

Состав	E _{акт} , эВ	
	объем зерна	границы зерен
La _{0,97} ScO _{2,965}	1,07	–
La _{0,95} ScO _{2,925}	1,06	1,13
La _{0,9} ScO _{2,85}	1,07	1,6

Из таблицы 3 следует, что энергия активации проводимости, как объема, так и границ зерен скандатов лантана, допированных стронцием ниже, чем при допировании кальцием.

Из таблицы 4 следует, что энергия активации проводимости объема зерен практически не зависит от степени дефицита по лантану.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены структура и свойства протонных проводников на основе LaScO₃, синтезированных путем акцепторного допирования и создания дефицита по катиону La. Показано, что количество интеркалированных протонов в решетку оксида растет с ростом степени катионного допирования и выше при допировании стронцием чем кальцием. Замечено, что в образцах скандата лантана с катионной нестехиометрией количество интеркалированных протонов уменьшается с ростом дефицита по лантану, что вероятно обусловлено возможностью связывания кислородных вакансий V_O^{••} в комплексы типа (La_{La}^{••} – V_O^{••})[•] и блокированием их участия в процессе растворения воды. Определены энергии активации проводимости объема и границ зерен скандата лантана, синтезированного различными методами. Показано, что проводимость и энергия активации проводимости объема зерен образцов, допированных стронцием, выше, чем при допировании кальцием. Замечено, что энергия активации проводимости образцов с катионной нестехиометрией практически не зависит от дефицита по лантану.

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РК (грант AP05130148).

ЛИТЕРАТУРА

1. Bishimbaev V.K. Modern development of metal-hydrogen power / V.K. Bishimbaev, K.K. Lepesov // Proceed-ings of NAS RK, physics and mathematics series. – 2013. – № 3. – P. 26–29.
2. Iwahara H. High temperature proton conducting solids oxide fuel cells using various fuels / H. Iwahara, H.Uchida, S.Tanaka // J. Appl. Electrochem. – 1986. – Vol. 16. – P. 663–668.
3. Reijers R. Literature review on high temperature proton conducting materials / R. Reijers, W. Haije // Energy research Centre of the Netherlands, Dec. 2008.
4. Lybye D. Proton and oxide ion conductivity of doped LaScO₃ / D. Lybye, N. Bonanos // Solid State Ionics. 1999. V. 125. P. 339–344.
5. Горелов В.П. Протонные твердые электролиты на основе LaScO₃ / В.П. Горелов, А.Ю. Строева // Электрохимия, 2012. Т. 48. № 10. С. 1044–1056.
6. Hatchwell C. The role of dopant concentration, A-site deficiency and processing on the electrical properties of strontium- and titanium-doped lanthanum scandate / C. Hatchwell, N. Bonanos, M. Mogensen // Solid State Ionics. 2004. V. 167. P. 349–354.
7. Строева А.Ю. Влияние дефектности подрешетки скандия на ионный и дырочный перенос в протонпроводящих оксидах на основе LaScO₃ / А.Ю. Строева, В.П. Горелов, А.В. Кузьмин, В.Б. Выходец, Т.Е. Куренных // Электрохимия, 2011. Т. 47. № 3. С. 1–12.
8. Shima D. The influence of cation non-stoichiometry on the properties of undoped and gadolinia-doped barium cerate / D. Shima, S.M. Haile // Solid State Ionics. – 1997. – V. 97. – P. 443–455.
9. Kuzmin A.V. Synthesis and characterization of dense proton-conducting La_{1-x}Sr_xScO_{3-α} ceramics / A.V. Kuzmin, A.Y. Stroeve, V.P. Gorelov, Y.V. Novikova, A.S. Lesnichyova, A.S. Farlenkov, A.V. Khodimchuk. // Int. J. Hydr. Energy. – 2019. – V. 44. – P. 1130–1138 [CrossRef].
10. Горелов В. П. Протонные твердые электролиты на основе LaScO₃ / В.П. Горелов, А.Ю. Строева. // Электрохимия. – 2012. – Т. 48. № 10. С. 1044–1056/
11. Aksenova T.I. Thermodesorption study of barium and strontium cerates / T.I. Aksenova, I.V. Khromushin, Zh.R. Zhotabaev, K.D. Bukenov, A.K Berdauletov, Z.V Medvedeva. // Solid State Ionics. – 2003. – V. 162–163. – P. 31–36.

12. Lesnichyova Alyona. Water Uptake and Transport Properties of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ScO}_{3-x}$ Proton-Conducting Oxides / Alyona Lesnichyova, Anna Stroeve, Semyon Belyakov, Andrey Farlenkov, Nikita Shevyrev, Maksim Plekhanov, Igor Khromushin, Tatyana Aksenova, Maxim Ananyev and Anton Kuzmin // Materials 2019, V. 12(14), P. 1–13, <https://doi.org/10.3390/ma12142219>.
13. Жуковский В.М. Импедансная спектроскопия твердых электролитических материалов / Жуковский В.М., Бушкова О.В. // Екатеринбург: Изд-во УрГУ, 2000. 35 с.

ЛАНТАН СКАНДАТЫ НЕГІЗІНДЕГІ ПРОТОНДЫ ӨТКІЗГІШТЕРДІҢ ҚАСИЕТТЕРІНЕ АҚАУЛАРДЫҢ ҚАЛЫПТАСУ ТӘСІЛІНІҢ ӘСЕРІ

И.В. Хромушин, Т.И. Аксенова

«Ядролық физика институты» РМК, Алматы, Қазақстан

Акцепторлық қосымшалау және La катион бойынша жетіспеушілік жасау жолымен синтезделген LaScO_3 негізіндегі протонды өткізгіштердің құрылымы мен қасиеттері зерделенді. Оксид торына интеркалибрленген протондардың саны катиондық қосымшалау деңгейінің жоғарылауымен артады және кальциймен қосымшалауға қарағанда стронциймен қосымшалау кезінде жоғары болатыны көрсетілді. Катионды стехиометриялық емес лантан скандаты үлгілерінде лантан бойынша жетіспеушіліктің артуымен интеркалибрленген протондардың саны азаятыны байқалды, бұл $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ оттегі бос орындарын $(\text{La}_{\text{La}}^{\bullet\bullet} - V_{\text{O}}^{\bullet\bullet})'$ типті жиынтыққа байланыстыру мүмкіндігімен және судың еру процесіне олардың қатысуын бұғаттаумен байланысты болуы мүмкін. Өртүрлі әдістермен синтезделген лантан скандаты түйіршіктерінің көлемі мен шектерінің өткізгіштігінің активтену энергиясы анықталды. Кальциймен қосымшалауға қарағанда стронциймен қосымшаланған үлгілер түйіршіктері көлемінің өткізгіштігі мен өткізгіштігінің активтену энергиясы жоғары екендігі көрсетілді. Катионды стехиометриялық емес үлгілердің өткізгіштігінің активтену энергиясы іс жүзінде катион бойынша жетіспеушіліктен тәуелсіз екені байқалды.

INFLUENCE OF DEFECTS FORMATION WAY ON PROPERTIES OF PROTON CONDUCTORS BASED ON LANTHANUM SCANDATE

I.V. Khromushin, T.I. Aksenova

RSE "Institute of Nuclear Physics", Almaty, Kazakhstan

The structure and properties of proton conductors based on LaScO_3 synthesized by acceptor doping and the creation of a deficiency in La cation were studied. It has been shown that the number of intercalated protons in the oxide lattice increases with an increase in the degree of cationic doping and is higher when doped with strontium than calcium. It has been noted that in lanthanum scandate samples with cationic non-stoichiometry, the number of intercalated protons decreases with increasing lanthanum deficiency, which is probably due to the possibility of binding oxygen vacancies $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ to $(\text{La}_{\text{La}}^{\bullet\bullet} - V_{\text{O}}^{\bullet\bullet})'$ complexes and blocking their participation in the process of water dissolution. The activation energies of the conductivity of the volume and grain boundaries of lanthanum scandate synthesized by various methods are determined. It was shown that the conductivity and activation energy of conductivity of the volume of grains of samples doped with strontium are higher than when doped with calcium. It is noted that the activation energy of conductivity of samples with cationic non-stoichiometry is practically independent of the lanthanum deficiency.