

03,08

## Влияние оксида железа на свойства протоника $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\alpha}$

© А.Ю. Строева<sup>1</sup>, В.П. Горелов<sup>1</sup>, А.В. Кузьмин<sup>1,2</sup>, В.Г. Пономарева<sup>3,4</sup>, С.А. Петров<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

<sup>3</sup> Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>4</sup> Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

E-mail: stroevaanna@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 4 декабря 2014 г.)

В окончательной редакции 15 января 2015 г.)

В образцах твердых электролитов  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{2.95} + x\text{FeO}_{1.5}$  ( $x = 0.1-15$  wt.%  $\text{FeO}_{1.5}$ ) для выяснения влияния допирования на транспортные свойства данных материалов, изучена проводимость четырехзондовым методом, а также методом импеданса в зависимости от внешних параметров:  $T$  (150–900°C),  $p_{\text{O}_2}$  ( $0.21 \cdot 10^4 - 10^{-15}$  Pa) и  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  (0.04–2.35 kPa). Проведены исследования методами рентгено-фазового анализа, электронной микроскопии и методом Мёссбауэра.

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 РФФИ № 14-29-04013).

### 1. Введение

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, так как процесс транспорта протона имеет существенно меньшие энергии активации, чем кислородного иона, обеспечивая 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 электродных композиций для топливных элементов [1].

Среди протонных твердых электролитов наибольшей проводимостью по водороду обладают материалы  $\text{ABO}_3$  со структурой типа перовскита, к которым относятся и соединения, где А и В — редкоземельные катионы со степенью окисления 3+. Акцепторное допирование  $\text{ABO}_3$  приводит к возрастанию ионной проводимости, которая во влажных атмосферах, как правило, является смешанной протонно-кислородной [2,3]. Среди этих соединений наибольший интерес вызывают материалы на основе  $\text{LaScO}_3$  [2–5]. Несомненное достоинство этих материалов, важное для практических приложений — более высокая химическая стойкость по сравнению с хорошо известными протонными твердыми электролитами на основе  $\text{SrCeO}_3$  и  $\text{BaCeO}_3$ . Важной характеристикой материалов на основе  $\text{LaScO}_3$  является высокая объемная проводимость [4]. Однако наличие высоких межзеренных сопротивлений, существенно снижающих

общую проводимость, ставит серьезные препятствия на пути их использования. Эта проблема существует и для других протонпроводящих перовскитов.

Одним из способов устранения высокого межзеренного сопротивления керамических материалов является введение добавок, которые могли бы сформировать плотный межзеренный контакт, а также образовать высокопроводящие пограничные фазы.

В данной работе предпринята попытка использовать оксид железа  $\text{FeO}_{1.5}$  в качестве спекающей добавки для протонпроводящего электролита  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{2.95}$ , которая могла бы уплотнить межзеренные контакты. С другой стороны, присутствие  $\text{FeO}_{1.5}$  потенциально может вести к образованию на границах высокопроводящих фаз на основе  $\text{LaFeO}_3$  или  $\text{SrFeO}_3$ . При больших концентрациях добавка  $\text{FeO}_{1.5}$  может привести к формированию материала для мембран с протонно-электронной проводимостью.

### 2. Методики эксперимента

**2.1. Синтез образцов.** Образцы  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{2.95} + x\text{FeO}_{1.5}$ , где  $x = 0, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 5, 10, 15$  wt.% (далее LSS, LSSF0.1, LSSF0.2 и т.д. до LSSF15) были изготовлены керамическим методом. В качестве исходных материалов использовали:  $\text{La}_2\text{O}_3$  (осч);  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  (ОС-99); железно карбонильное;  $\text{SrCO}_3$  (осч 7–4); азотная кислота (хч).

Образцы заданного состава получали смешением в необходимых пропорциях карбоната стронция, оксида скандия и оксида лантана в ступке из диоксида циркония

в среде этанола. Навеску карбонильного железа растворяли в разбавленной  $\text{HNO}_3$  (1:1), затем добавляли к смеси оксидов. Шихту прокачивали на воздухе при температуре  $1100^\circ\text{C}$  (1 h), затем перетирали в сухую и прессовали без связки образцы в стальной пресс-форме при давлении 200 МПа. Окончательное спекание сформованных образцов вели при температуре  $1600^\circ\text{C}$  (3 h) на воздухе.

2.2. Методика измерения проводимости. Измерение электропроводности исследуемых образцов LSSF проводили двумя методами: четырехзондовым на постоянном токе и методом импедансной спектроскопии в зависимости от внешних параметров:  $T$  ( $150\text{--}900^\circ\text{C}$ ),  $p_{\text{O}_2}$  (воздух —  $10^{-15}$  Па) и  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  (0.04–2.35 кПа).

Четырехзондовым методом измеряли температурные зависимости электропроводности в интервале  $500\text{--}900^\circ\text{C}$  на воздухе при двух влажностях ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.04$  и 2.35 кПа). Измерения вели при охлаждении, с шагом  $10^\circ\text{C}$ , время выдержки при каждой температуре 1 h. Измерения проводили на автоматизированной установке, которая позволяет значительно увеличить точность измерений — значения сопротивлений  $R$  исследуемых образцов в каждой точке рассчитываются программой по тангенсу угла наклона вольтамперной зависимости, состоящей из пяти точек. Образцы имели форму параллелепипеда  $4 \times 4 \times 12$  mm. Платиновые электроды припекали при температуре  $1000^\circ\text{C}$  (1 h) с последующей активацией оксидом празеодима.

Импедансные измерения электропроводности проводили с помощью электрохимического комплекса IM6 (Zahner Elektrik) и Parstat 2273 в интервале температур от 100 до  $700^\circ\text{C}$  в частотном диапазоне до 800 kHz при амплитуде переменного напряжения 10–30 mV на образцах толщиной 0.9–1.2 mm.

Влажность воздуха задавали циркуляцией его через барботер с контролируемой температурой воды ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.61\text{--}2.65$  кПа). „Сухую“ атмосферу ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.04$  кПа) создавали циркуляцией воздуха через колонки с цеолитами.

Парциальные давления кислорода создавали с помощью электрохимического кислородного насоса, а контролировали электрохимическим датчиком. Насосы и датчик были изготовлены на основе твердого электролита YSZ ( $\text{ZrO}_2 + 8 \text{ mol.}\% \text{Y}_2\text{O}_3$ ). Эксперименты были проведены в интервале  $p_{\text{O}_2}$  от воздуха до  $10^{-14}$  Па.

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполнен на дифрактометре DMAX 2200 фирмы Rigaku mark в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении с монохроматором.

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) и микроанализ выполнены на микроскопе JSM 5900LV с энергодисперсионным спектрометром INCA ENERGY.

Мёссбауэровские спектры получены при комнатной температуре на спектрометре NZ-640 (Венгрия), работающем в режиме постоянных ускорений с реверсом скорости, в режиме движущегося источника излучения  $\text{Co}^{57}$  в матрице металлического родия. Химические сдвиги приведены относительно  $\alpha\text{-Fe}$ . При обработке спектров использовали оригинальную программу их разложения на лоренцевские линии.

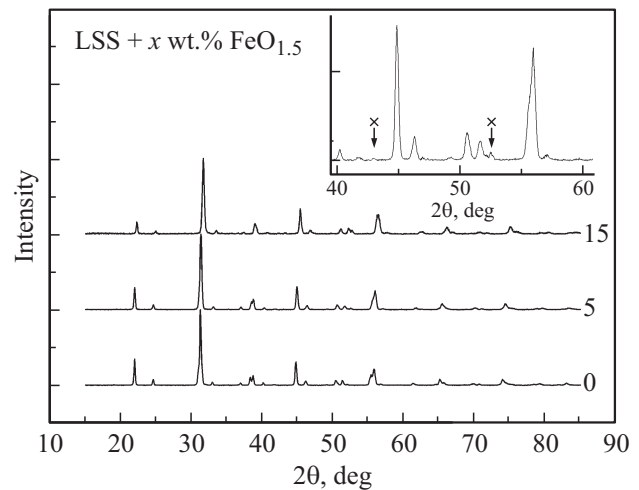


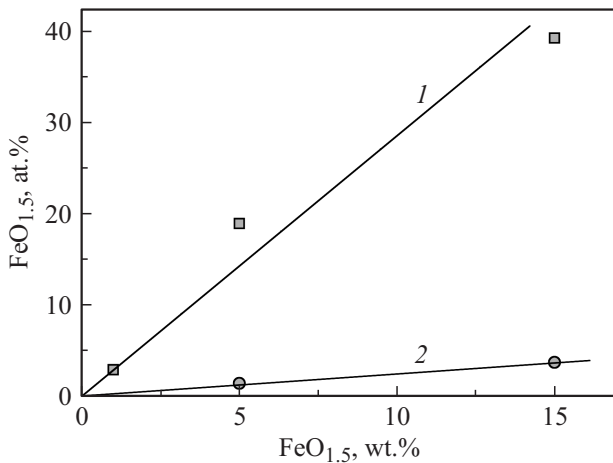
Рис. 1. Дифрактограммы образцов  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{2.95} + x\text{FeO}_{1.5}$ , где  $x = 0, 5, 10$  wt.%  $\text{FeO}_{1.5}$ .

### 3. Результаты и обсуждение

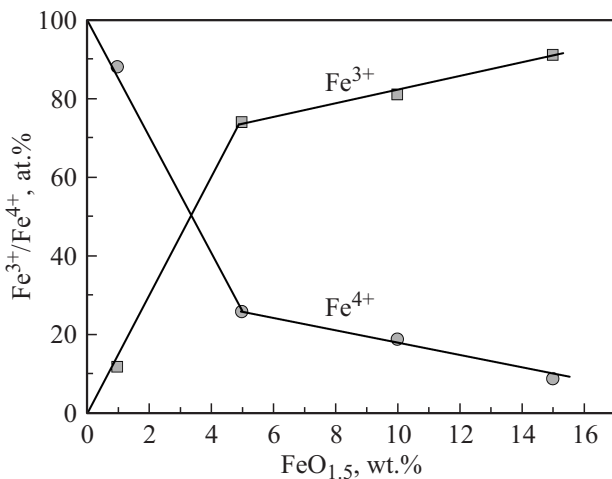
3.1. Аттестация образцов. Плотность спеченных керамических образцов LSS возрастает от 90 до 95% с возрастанием содержания оксида железа от 0 до 5 wt.%  $\text{FeO}_{1.5}$ , цвет при этом усиливается от серого до черного. Дальнейшее увеличение содержания оксида железа не влияет на плотность. Спеченные образцы были блестящими с поверхности и на сколе. По данным электронной микроскопии (СЭМ) размер зерен материнской фазы в исследованных образцах достигает  $5 \mu\text{m}$ .

По данным РФА образцы всех составов имеют структуру типа перовскита с орторомбическими искажениями. Поскольку основные линии фаз  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  и  $\text{LaScO}_3$  совпадают, о появлении второй фазы в образцах с добавками от 5 до 15 wt.%  $\text{FeO}_{1.5}$  на рентгенограммах можно судить лишь по слабым пикам  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  (рис. 1). Исследования образцов методами СЭМ и микроанализа (1, 5, 15 wt.%  $\text{FeO}_{1.5}$ ) показали, что вводимое железо, будучи минералогическим аналогом скандия, вытесняет его из решетки LSS в отдельную оксидную фазу, которая хорошо заметна уже при введении 1 wt.%  $\text{FeO}_{1.5}$ . Это означает, что феррит лантана-стронция  $\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{FeO}_{2.95}$  является более прочным соединением, чем скандат лантана-стронция  $\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{ScO}_{2.95}$ . В итоге, в образцах присутствуют две фазы, содержащие железо: перовскит смешанного состава  $\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{Sc}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\alpha}$  и кубическая фаза на основе полуторного оксида скандия  $\text{Sc}_{0.995-z}\text{Fe}_z\text{La}_{0.005}\text{O}_{1.5-\alpha}$ . Содержание железа в обеих фазах растет пропорционально его добавке в образцы (рис. 2). Но железо распределяется между указанными двумя фазами резко неэквивалентно: в перовските в подрешетке скандия его на порядок больше, чем в фазе оксида скандия. В последней, кроме железа, фиксируется небольшое количество лантана (около 0.5 at.% La), но присутствие стронция не зафиксировано.

По результатам анализа Мёссбауэра железо в образцах LSSF находится в двух степенях окисления:



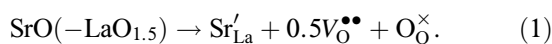
**Рис. 2.** Содержание железа в сосуществующих фазах: 1 — типа перовскита  $La_{0.90}Sr_{0.10}Sc_{1-y}Fe_yO_{3-\alpha}$ ; 2 — в кубической фазе на основе оксида скандия  $Sc_{0.995-z}Fe_zLa_{0.005}O_{1.5-\alpha}$ .



**Рис. 3.** Содержание железа в степенях окисления 3+ и 4+ в образцах  $La_{0.9}Sr_{0.1}ScO_{2.95} + xFeO_{1.5}$  по данным мессбауэровской спектроскопии.

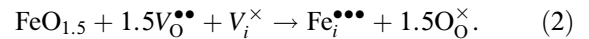
$Fe^{3+}$  и  $Fe^{4+}$ , что обеспечивает миграцию дырок по цепочкам ( $-Fe^{4+}-O^{2-}-Fe^{3+}-$ ). При малом содержании железа (1 wt.%  $FeO_{1.5}$ ) реализуется преимущественно  $Fe^{4+}$  (рис. 3), подтверждая известный факт, что решетка перовскита склонна стабилизировать высшие степени окисления катионов [5]. С ростом содержания железа концентрация  $Fe^{4+}$  в образцах уменьшается, а концентрация  $Fe^{3+}$  возрастает (рис. 3).

3.2. Краткая теория. Акцепторное допирование  $LaScO_3$  катионами  $Sr^{2+}$  в подрешетку лантана, предполагает образование катионных дефектов замещения  $Sr'_{La}$ , а также кислородных вакансий  $V_O^{\bullet\bullet}$  в соответствии с квазихимической реакцией (символика Крёгера–Винка)



Поэтому растворение вводимого в стехиометричный протоник  $La_{0.9}Sr_{0.1}ScO_{2.95}$  добавки оксида железа  $FeO_{1.5}$

может протекать по реакции с участием кислородных вакансий и свободных межузлий решетки  $V_i^{\times}$

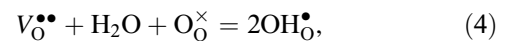


Избыточные катионы железа по этой реакции размещаются в межузлиях. Реально, с учетом данных РФА о вытеснении скандия из LSS железом, в межузлиях размещаются не катионы железа, а катионы скандия



Внедрение высокозарядного катиона  $Sc_i^{\bullet\bullet\bullet}$  в межузлие энергетически затруднено и, действительно, уже при введении в образец 1 wt.%  $FeO_{1.5}$  микроанализом фиксируется выделение второй фазы на основе  $ScO_{1.5}$ .

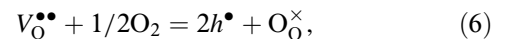
Протоны  $OH_O^{\bullet}$ , локализованные на ионах кислорода  $O_O^{\times}$ , и протонная проводимость в LSSF появляются вследствие взаимодействия вакансий кислорода с водяным паром [6]



$$[OH_O^{\bullet}] = K_4^{1/2} [V_O^{\bullet\bullet}]^{1/2} p_{H_2O}^{1/2} \quad (5)$$

где  $K_4$  — константа равновесия реакции (4).

Взаимодействие вакансий кислорода с кислородом газовой фазы приводит к появлению в оксиде электронных дырок  $h^{\bullet}$  и, соответственно, дырочной проводимости



откуда концентрация дырок  $p$  в оксиде равна

$$p = K_6^{1/2} [V_O^{\bullet\bullet}]^{1/2} p_{O_2}^{1/4} \quad (7)$$

где  $K_6$  — константа равновесия реакции (6).

Из условия электронейтральности

$$[OH_O^{\bullet}] + 2[V_O^{\bullet\bullet}] + p = [Sr'_{La}] \quad (8)$$

следует, что в сухой атмосфере в LSS будет наблюдаться только дырочно-кислородная проводимость, а при затруднениях кислородного переноса будет наблюдаться только дырочная проводимость. В восстановительной водородсодержащей атмосфере, где наблюдается плато проводимости, дырочная проводимость отсутствует и условие электронейтральности упрощается

$$[OH_O^{\bullet}] + 2[V_O^{\bullet\bullet}] = [Sr'_{La}] \quad (9)$$

Из условия (9) следует, что при повышенных температурах во влажной атмосфере оксиды LSS обладают смешанной протонно-кислородной проводимостью. Но при пониженных температурах, когда растворяющийся водяной пар заполнит все вакансии  $V_O^{\bullet\bullet}$ , оксиды LSS станут чисто протонными электролитами, как в восстановительной, так и в окислительной атмосфере с условием электронейтральности

$$[OH_O^{\bullet}] = [Sr'_{La}] \quad (10)$$

Определение растворимости  $D_2O$  при  $450^{\circ}C$  в атмосфере воздуха методом ядерного микроанализа действительно подтвердило заполнение всех кислородных вакансий [4].

Эффективные энергии активации общей электропроводности  $E_{act}$  ( $\pm 0.05$  eV) образцов LSSF для высокотемпературных (900–800°C) и низкотемпературных (650–540°C) участков при  $p_{H_2O} = 2.35$  kPa

Состав	$E_{act}$ , Высокотемпературный участок 900–800°C	$E_{act}$ , Низкотемпературный участок 650–540°C
LSS	0.90	1.12
LSSF0.5	0.70	0.61
LSSF1	0.77	0.67
LSSF5	0.18	0.29
LSSF10	-0.09*	0.25
LSSF15	-0.06*	0.21

Примечание. \* — положительный наклон.

3.3. Электропроводность LSSF, измеренная 4-зондовым методом. Все температурные зависимости проводимости, как в „сухом“ ( $p_{H_2O} \approx 0.40$  kPa), так и во влажном ( $p_{H_2O} = 2.35$  kPa) воздухе, имеют криволинейный вид в аррениусовских координатах. Эффективные энергии активации проводимости  $E_{act}$  были рассчитаны в соответствии с формулой  $\lg \sigma T = A \exp\{E_{act}/kT\}$  для высокотемпературных (900–800°C) и низкотемпературных (650–540°C) участков кривых (таблица), где зависимости проводимости могут рассматриваться как линейные (рис. 4, *a, b*). Найденные значения  $E_{act}$  для высокотемпературных и низкотемпературных участков уменьшаются с увеличением добавки железа, что указывает на закономерное увеличение доли электронной проводимости. Характерной особенностью образцов LSSF, содержащих 5–15 wt.%  $FeO_{1.5}$ , является слабая температурная зависимость проводимости: энергия активации при низких температурах составляет 0.3–0.2 eV, а в высокотемпературной области для образцов LSS10 и LSS15 наклон кривых в координатах Аррениуса становится даже положительным. Другими словами, образцы LSSF, содержащие 5–15 wt.%  $FeO_{1.5}$ , приобретают свойства, характерные для электроннопроводящих материалов на основе феррита лантана  $LaFeO_3$ , миграция дырок в которых осуществляется по цепочкам ( $-Fe^{4+}-O^{2-}-Fe^{3+}-$ ) [7].

3.4. Влияние влажности воздуха на проводимость LSSF. Ранее нами было установлено [8–13], что в интервале температур 900–550°C влажность воздуха слабо влияет на общую электропроводность  $\sigma_t$  материалов на основе  $LaScO_3$ , допированных по одной ( $Sr'_{La}$ ) или обеим ( $Sr'_{La}$  и  $Mg'_{Sc}$ ) катионным подрешеткам. Слабое влияние влажности воздуха в интервале  $p_{H_2O} = 0.04$ –2.35 kPa на общую электропроводность наблюдается и для исследуемых материалов LSSF (рис. 4, *a, b*).

Чтобы выявить различия в проводимостях LSSF, обусловленные изменением влажности воздуха, были найдены разности проводимостей исследуемых материалов во влажном ( $p_{H_2O} = 2.35$  kPa) и сухом ( $p_{H_2O} = 0.04$  kPa) воздухе (рис. 5). Видно, что влажность воздуха не ока-

зывает влияния на проводимость образцов, содержащих 5–15 wt.%  $FeO_{1.5}$ : разность проводимостей во влажном и сухом воздухе для них практически равна нулю в исследуемом интервале температур (рис. 5). Из этого можно сделать вывод, что растворение водяного пара не оказывает заметного влияния на дырочную проводимость, реализуемую по цепочкам ( $-Fe^{4+}-O^{2-}-Fe^{3+}-$ ).

С понижением температуры растворимость водяного пара в оксидах увеличивается, концентрация протонов возрастает и для образцов, содержащих малые добавки оксида железа (0.1–1 wt.%  $FeO_{1.5}$ ), наблюдается возрастание проводимости ниже 600–650°C (рис. 5), т.е. в области преимущественной протонной проводимости для подобных материалов [8–13].

3.5. Электропроводность LSSF методом импеданса. Измерения электропроводности исследуемых материалов методом импеданса в интервале 600–150°C в атмосфере воздуха показали, что общая проводимость  $La_{0.9}Sr_{0.1}ScO_{2.95}$  не меняется при введении 0.1 и 0.2 wt.%  $FeO_{1.5}$  (рис. 6). Выделить объемную и граничнозеренную составляющие проводимости методом импеданса не удалось: экстраполяция высокочастотной

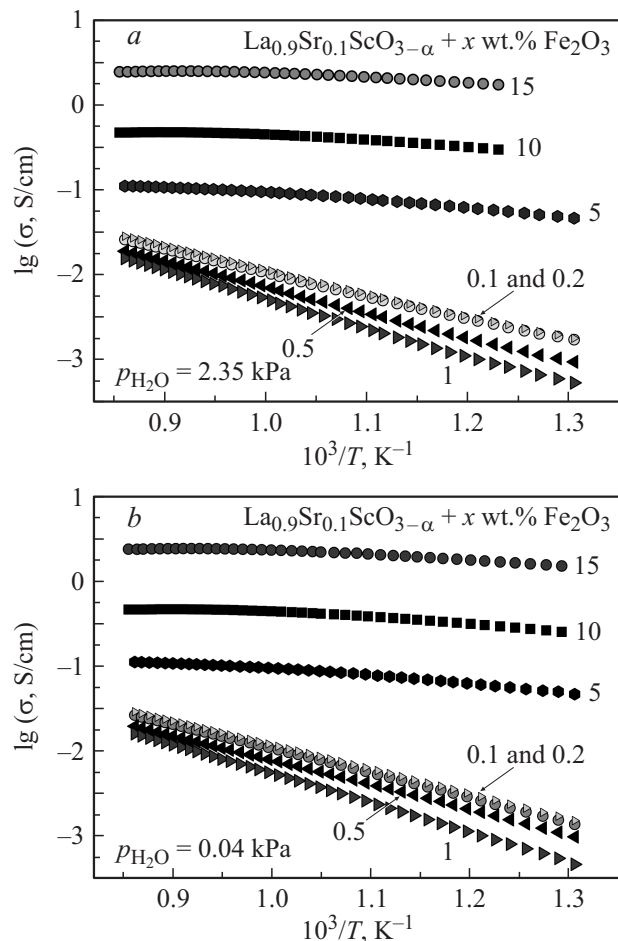
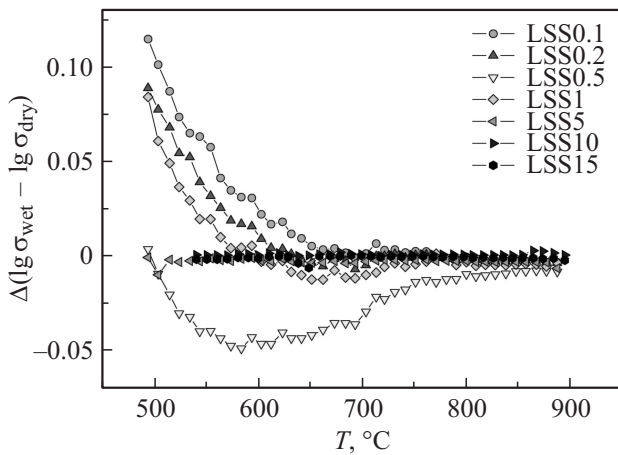
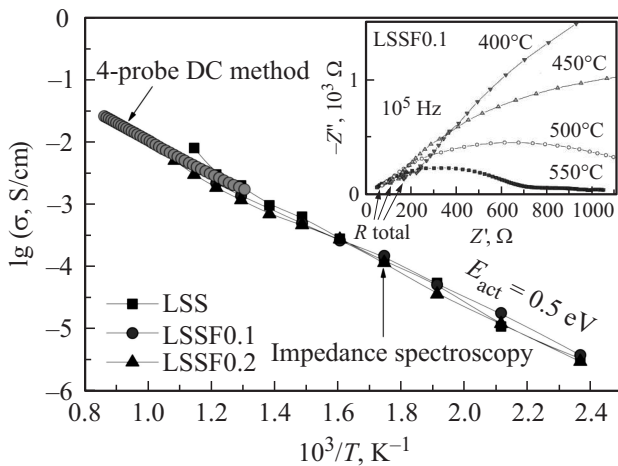


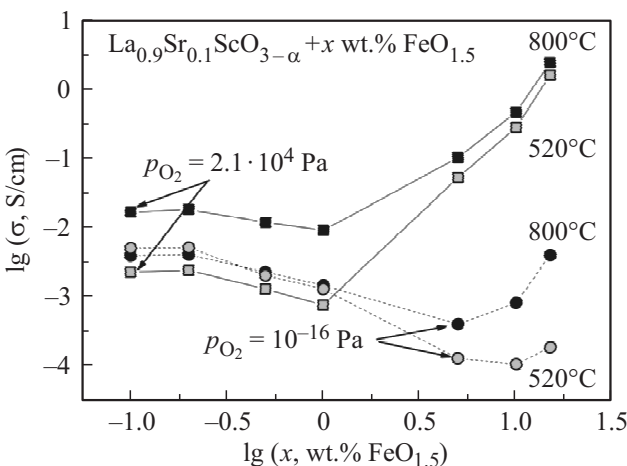
Рис. 4. Температурные зависимости электропроводности образцов системы LSSF при влажности воздуха  $p_{H_2O} = 2.35$  kPa (*a*) и 0.04 kPa (*b*).



**Рис. 5.** Температурная зависимость разности логарифмов проводимости во влажном ( $p_{H_2O} = 2.35 \text{ kPa}$ ) и сухом ( $p_{H_2O} = 0.04 \text{ kPa}$ ) воздухе.



**Рис. 6.** Температурные зависимости общей проводимости на воздухе при  $p_{H_2O} = 2.35 \text{ kPa}$ , измеренные методом импеданса. На вставке частотные зависимости для образца LSSF0.1 при температурах 400–550°C.



**Рис. 7.** Изотермы проводимости LSSF в окислительной ( $p_{O_2} = 0.21 \cdot 10^4 \text{ Pa}$  атм.) и восстановительной атмосфере ( $p_{O_2} = 10^{-16} \text{ Pa}$ ) при температурах 800 и 520°C и  $p_{H_2O} = 2.35 \text{ kPa}$ .

полуокружности импедансного спектра позволяла определить только общую проводимость (рис. 6, вставка). Проводимость, измеренная четырехзондовым методом в интервале 900–500°C, соответствовала данным, полученным методом импеданса для общей проводимости (рис. 6).

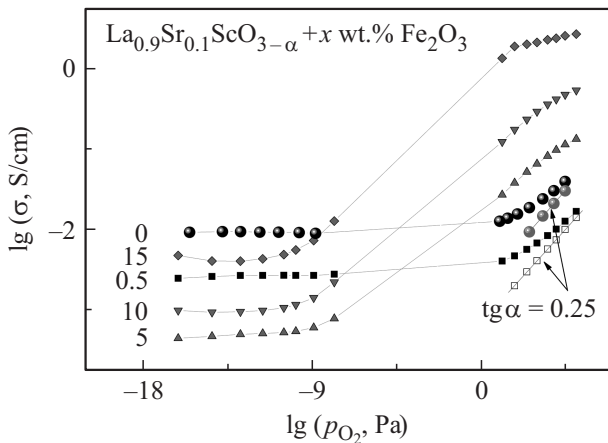
3.6. Концентрационные зависимости проводимости LSSF. Ранее нами было показано, что определяющий вклад в общее сопротивление данных материалов на примере систем  $La_{1-x}Sr_xScO_{3-\alpha}$  и  $La_{1-x}Sr_xSc_{1-y}Mg_yO_{3-\alpha}$  [8–13] вносят границы зерен. И если малые добавки оксида железа (0.1 и 0.2 wt.%  $FeO_{1.5}$ ) не влияют на проводимость LSS, то это означает, что они не влияют на проводимость границ зерен. Следовательно, эти добавки оксида железа присутствуют не на границах зерен, а растворяются в решетке LSS. С другой стороны, и на проводимость матрицы (проводимость зерен) такие малые добавки не могут заметно повлиять на фоне большой акцепторной добавки стронция. В итоге суммарная проводимость образца заметно не меняется.

Однако введение добавок 0.5 и 1 wt.%  $FeO_{1.5}$  уже существенно снижает проводимость LSS (рис. 7), что объясняется выделением плохопроводящего оксида скандия на границах зерен. Опираясь на данные по электропроводности, можно заключить, что при выбранных условиях синтеза граница растворимости добавки оксида железа лежит между 0.2 и 0.5 wt.%  $FeO_{1.5}$ .

Дальнейшее увеличение оксида железа в образцах выше 1 wt.%  $FeO_{1.5}$  вызывает не уменьшение, а увеличение проводимости на воздухе, что приводит к появлению минимума на изотермах проводимости (рис. 7). Увеличение проводимости в этом интервале добавок  $FeO_{1.5}$  значительно: проводимости образцов LSSF1 и LSSF5 различаются почти на порядок величины при 900°C и на 2 порядка при 600°C. Как показали измерения электропроводности в зависимости от  $p_{O_2}$ , увеличение проводимости образцов LSSF5–LSSF15 обусловлено возрастанием дырочной проводимости (рис. 8).

3.7. Влияние парциального давления кислорода атмосферы на проводимость LSSF. При понижении парциального давления кислорода электропроводность  $\sigma$ , всех исследованных образцов LSSF заметно уменьшается и в восстановительных атмосферах выходит на плато (рис. 8). Из предыдущих наших исследований чисел переноса ионов методом ЭДС известно, что для образца LSS плато соответствует чисто ионной (протонно-кислородной) проводимости [12].

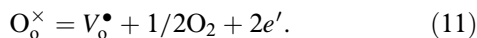
Уменьшение электропроводности с понижением  $p_{O_2}$  подтверждает присутствие дырочной проводимости в материалах в окислительных условиях. Дырочная проводимость была определена как разность общей и ионной (на плато) проводимостей в предположении, что ионная проводимость  $\sigma_i$  не зависит от  $p_{O_2}$  во всем интервале парциальных давлений кислорода, что справедливо при акцепторном допировании. Дырочная проводимость в этих образцах возрастает пропорционально  $p_{O_2}^{1/4}$ , в соответствии с уравнением (7) при постоянном  $p_{H_2O}$ .



**Рис. 8.** Зависимости электропроводности LSSF0.5 от  $p_{O_2}$  при  $800^\circ\text{C}$  при влажности воздуха  $p_{H_2O} = 2.35\text{ kPa}$ . Наклонная прямая — дырочная проводимость образца LSS и LSSF0.5 (точки — эксперимент, прямая линия — теоретический наклон 1/4).

С увеличением содержания оксида железа возрастает вклад дырочной проводимости, обусловленный миграцией дырок по цепочкам ( $-\text{Fe}^{4+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}-$ ). Этот тип дырочной проводимости слабо зависит от  $p_{O_2}$ , что хорошо видно на примере образца LSSF15, у которого проводимость в окислительных атмосферах возрастает пропорционально  $p_{O_2}$  в степени 1/20 (рис. 8).

Четкое плато ионной проводимости, наблюдавшееся для образцов в ранее изученных в системах  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\alpha}$  и  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Sc}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\alpha}$  [8–13], в данном исследовании наблюдается, кроме LSS, только для LSSF с добавками  $\text{FeO}_{1.5}$  до 1 wt.%. Для образцов с большим содержанием оксида железа (LSSF10 и LSSF15) в сильно восстановительных атмосферах после плато наблюдается увеличение проводимости, обусловленное появлением электронной проводимости  $n$ -типа, в соответствии с реакцией



Проводимость LSSF в области плато в восстановительной атмосфере уменьшается с добавкой оксида железа вплоть до содержания 5 wt.%  $\text{FeO}_{1.5}$  при  $800^\circ\text{C}$  и 10 wt.%  $\text{FeO}_{1.5}$  при  $520^\circ\text{C}$  (рис. 8), что обусловлено низкой ионной проводимостью фазы на основе оксида скандия, выделяющейся по границам зерен. Возрастание проводимости при дальнейшем увеличении содержания оксида железа обусловлено переходом оксида скандия по границам зерен в высокопроводящую фазу на основе феррита скандия.

#### 4. Заключение

Введение добавки оксида железа (0.1–15 wt.%  $\text{FeO}_{1.5}$ ) приводит к вытеснению скандия из решетки протон-проводящего оксида  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{2.95}$  (LSS) и вторая

фаза на основе оксида скандия фиксируется уже при добавке 1 wt.%  $\text{FeO}_{1.5}$ . Железо распределяется между двумя фазами резко неэквивалентно: в перовските в подрешетке скандия его на порядок больше, чем в фазе оксида скандия.

По результатам анализа Мёссбауэра железо в образцах находится в двух степенях окисления:  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{4+}$ , что обеспечивает миграцию дырок по цепочкам ( $-\text{Fe}^{4+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}-$ ) при повышенных содержаниях железа. При малом содержании железа (1 wt.%  $\text{FeO}_{1.5}$ ) реализуется преимущественно степень окисления  $\text{Fe}^{4+}$ .

Исследования электропроводности проведены четырехзондовым методом и методом импеданса. Начиная с добавки 5 wt.%  $\text{FeO}_{1.5}$  образуются композиты с высокой долей дырочной проводимости в окислительной атмосфере. Проводимость LSS в восстановительной атмосфере уменьшается с добавкой оксида железа вплоть до содержания 5–10 wt.%  $\text{FeO}_{1.5}$ . По зависимостям проводимости от  $p_{O_2}$  наблюдаются различия в природе переноса у образцов с малыми добавками, для которых наблюдаются типичные зависимости смешанных ионно-дырочных проводников, от составов с добавками выше 5 wt.%  $\text{FeO}_{1.5}$ , где вклад дырочной проводимости возрастает в несколько раз.

#### Список литературы

- [1] K. Nomura, S. Tanase. *Solid State Ionics* **98**, 229 (1997).
- [2] D. Lybye, N. Bonanos. *Solid State Ionics* **125**, 339 (1999).
- [3] K. Nomura, T. Takeuchi, S. Kamo, H. Kageyama, Y. Miyazaki. *Solid State Ionics* **175**, 553 (2004).
- [4] В.П. Горелов, А.Ю. Строева. *Электрохимия* **48**, 10, 1044 (2012). [V.P. Gorelov, A.Yu. Stroeva. *Rus. J. Electrochem.* **48**, 10, 949 (2012).]
- [5] S. Kemmler-Sack, I. Hofelich. *Z. Naturforsch.* **26**, 6, 539 (1971).
- [6] K.D. Kreuer. *Annu. Rev. Mater. Res.* **33**, 333 (2003).
- [7] Y. Ren, R. Kungas, R.J. Gorte, Ch. Deng. *Solid State Ionics* **212**, 47 (2012).
- [8] А.Ю. Строева, В.Б. Балакирева, Л.А. Дунюшкина, В.П. Горелов. *Электрохимия* **46**, 5, 585 (2010).
- [9] А.Ю. Строева, В.П. Горелов, В.Б. Балакирева. *Электрохимия* **46**, 7, 835 (2010).
- [10] А.Ю. Строева, В.П. Горелов, А.В. Кузьмин, В.Б. Выходец, Т.Е. Куренных. *Электрохимия* **47**, 3, 283 (2011).
- [11] А.Ю. Строева, В.П. Горелов, А.В. Кузьмин, Е.П. Антонова, С.В. Плаксин. *Электрохимия* **48**, 5, 509 (2012).
- [12] А.Ю. Строева, В.П. Горелов. *Электрохимия* **48**, 11, 1079 (2012).
- [13] А.Ю. Строева, В.П. Горелов, Б.Д. Антонов. *Электрохимия* **48**, 12, 1285 (2012).