

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 544.228:544.63

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.05}\text{Bi}_{0.05}\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$
И КОМПЗИТОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

© 2019 г. О. С. Каймиева^{1,*}, Д. А. Кружков¹, Е. С. Буянова¹, С. А. Петрова², И. В. Николаенко^{1,3}

¹Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Институт естественных наук и математики, Россия, 620000 Екатеринбург, пр-т Ленина, 51

²Институт металлургии УрО РАН, Россия, 620016 Екатеринбург, ул. Амундсена, 101

³Институт химии твердого тела УрО РАН, Россия, 620049 Екатеринбург, ул. Первомайская, 91

*e-mail: kaimi-olga@mail.ru

Поступила в редакцию 06.04.2018 г.

После доработки 03.05.2018 г.

Принята к публикации 06.07.2018 г.

Впервые твердофазным методом синтеза получен и исследован твердый раствор $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.05}\text{Bi}_{0.05}\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ ($y = 0.0-1.0$). Установлено, что существование твердого раствора ($y = 0.1-0.3$) с ромбоэдрической структурой (пр. гр. $R\bar{3}c$) возможно при температуре выше 493 К. При комнатной температуре однофазным является только $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.05}\text{Bi}_{0.05}\text{MnO}_3$. Исследуемые сложные оксиды химически инертны по отношению к висмутсодержащему электролиту на основе $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Er}_y\text{O}_{7-\delta}$ до 973 К. Использование композитных электродных материалов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.05}\text{Bi}_{0.05}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$: $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_{7-\delta}$ (1 : 1 вес. %) приводит к росту значений электропроводности электрохимической ячейки с твердым электролитом на основе ниобата висмута по сравнению с электродами $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.05}\text{Bi}_{0.05}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$.

Ключевые слова: перовскитоподобная структура, манганит лантана, ниобат висмута, химическая совместимость, композитные материалы, электропроводность

DOI: 10.1134/S0044457X19020107

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Проблема поиска совместимых материалов компонентов различных электрохимических устройств, таких как электроды и электролиты, весьма актуальна. Среди катодных материалов перспективным является манганит лантана LaMnO_3 [1–4] с коэффициентом термического расширения $10.75 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [1], близким к значениям большинства твердых электролитов ($(9-11) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [5]). Среди электролитных материалов выделяются соединения на основе оксида висмута, обладающие высокими значениями электропроводности ($\sigma(\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3) = 3 \text{ См/см}$ при 1073 К [6]). Следует отметить, что δ -фаза оксида висмута существует в ограниченном высокотемпературном интервале и требует стабилизации при комнатной температуре путем введения в структуру различных катионов с высокими значениями валентности, таких как Nb, Mo, W, Ta, Sr. В [7–10] показано, что твердые растворы на основе ниобата висмута Bi_3NbO_7 способны сохранять кубическую структуру (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. К недостаткам можно отнести высокую реакционную способность по отношению к традиционно используемым электродам при высоких рабочих температурах. По-

этому существует необходимость подбора таких материалов. В [11–13] показано, что перспективно использование композитных электродных материалов, содержащих стабилизированный оксид висмута в равном или большем весовом соотношении по сравнению с манганитом лантана, так как такие композиты обладают наименьшим поляризационным сопротивлением. Например, для композита состава $(\text{La}_{0.74}\text{Bi}_{0.10}\text{Sr}_{0.16})\text{MnO}_{3-\delta}-(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.7}(\text{Er}_2\text{O}_3)_{0.3}$ значение поляризационного сопротивления при 1023 К равно 0.11 Ом см², что значительно ниже значений 0.49 и 1.31 Ом см² для LSM ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$)–GDC (оксид гадолиния, допированный церием) и LSM–YSZ (оксид циркония, стабилизированный иттрием) соответственно [13]. С другой стороны, по данным [14], весьма перспективным является использование в качестве электродных материалов для YSZ-электролитов висмутзамещенных никелатов лантана $\text{La}_{1.65}\text{Bi}_{0.1}\text{Sr}_{0.25}\text{NiO}_{4+\delta}$ с величиной поляризационного сопротивления 0.61 Ом см² при 973 К. В работе [15] нами исследована химическая совместимость в системе $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}(\text{Cu})_y\text{O}_{3+\delta}$ –висмутсодержащий сложный оксид. Показано, что химически инертным (вплоть до 1073 К) по отноше-

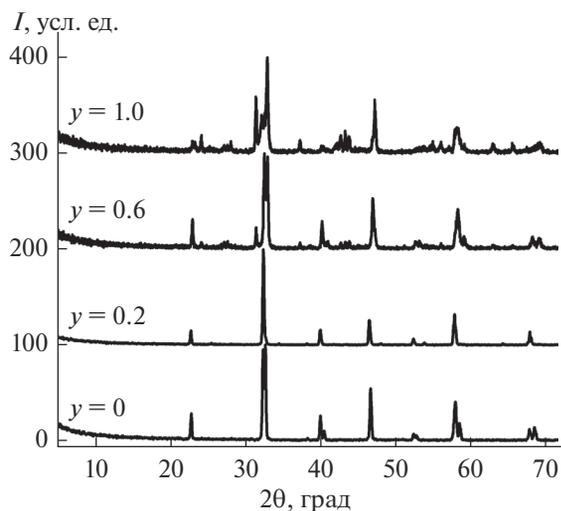


Рис. 1. Дифрактограммы $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.05}\text{Bi}_{0.05}\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ ($y = 0.0, 0.2, 0.6, 1.0$).

нию к твердым электролитам $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Zr}(\text{W})_y\text{O}_{7 \pm \delta}$ является $\text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3+\delta}$. При этом электропроводность ячеек, составленных из цирконийзамещенных ниобатов висмута и композитных электродов на основе замещенных манганитов лантана, выше, чем при использовании платиновых электродов.

Поэтому целью настоящей работы было получение и исследование структуры, химической совместимости и электропроводности более сложной системы на основе висмут- и стронцийзамещенного манганита лантана ($\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.05}\text{Bi}_{0.05}\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ ($y = 0.0-1.0$)) и ниобата висмута, допированного эрбием ($\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Er}_y\text{O}_{7-\delta}$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы сложных оксидов с общей формулой $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.05}\text{Bi}_{0.05}\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ ($y = 0.0-1.0$) были получены твердофазным методом синтеза в температурном интервале 573–1473 К с шагом 100 К. В качестве исходных соединений использовали La_2O_3 (LaO-D), Bi_2O_3 (99.9%), SrCO_3 (99.9%), MnO_2 (>98%), NiO (99.9%). Предварительно все оксиды были прокалены для удаления влаги. Оксид марганца MnO_2 переводили в Mn_2O_3 , отжигая при 1023 К.

Фазовый состав порошкообразных образцов контролировали с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия) с $\text{CuK}\alpha$ -излучением, β -фильтром, позиционно-чувствительным детектором VANTEC1, оснащенный высокотемпературной камерой НТК1200N (Anton Paar). Уточнение фазового состава проводили с помощью полнопрофильного анализа по методу Ритвельда [16]. Термическую

стабильность образцов исследовали методом высокотемпературной рентгенографии, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГ) (STA 409 Luxx MACHINE-TYPE, NETZSCH, Германия) в интервале температур 303–1173 К. Элементный состав полученных образцов охарактеризован методами атомно-абсорбционной (ААС) и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) на спектрометрах Solaar M6 и iCAP 6500 (Thermo Scientific, США) соответственно. Для анализа использовали растворенные в соляной кислоте порошки сложных оксидов массой ~0.02 г.

Морфологию поверхности изучали с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (сканирующий электронный микроскоп JEOL JSM6390 LA, оснащенный рентгеновским энергодисперсионным детектором, Япония) на спрессованных и спеченных при 1473 К в течение 8 ч в виде брикетов образцах диаметром 10 мм и толщиной 3–4 мм.

Для определения химической совместимости и электропроводности рассматриваемого в качестве потенциального катодного материала замещенного манганита лантана $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.05}\text{Bi}_{0.05}\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ с твердым электролитом использовали ниобат висмута, допированный эрбием ($\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Er}_y\text{O}_{7-\delta}$), с кубической структурой флюорита (пр. гр. $Fm\bar{3}m$). Подробное описание структуры и физико-химических свойств $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Er}_y\text{O}_{7-\delta}$ приведено в [17].

Для определения химической совместимости смешивали порошки электролита и электрода в весовом соотношении 1 : 1. Полученную смесь подвергали последовательным отжигам в интервале температур 573–1023 К в течение 24 ч. После каждой стадии термической обработки проводили РФА и определяли температуру начала химического взаимодействия. Для дальнейшего исследования композиты прессовали в брикеты с последующим спеканием при температуре ниже температуры начала образования дополнительных фаз. Морфологию поверхности и фазовый состав полученных брикетов изучали с помощью СЭМ.

Электропроводность образцов рассчитывали по результатам измерений сопротивления методом импедансной спектроскопии в режиме охлаждения (1133–473 К) с использованием двухконтактной ячейки на импедансметре Z-350 M (Elins, Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Образцы $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.05}\text{Bi}_{0.05}\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ ($y = 0-1.0$) были получены твердофазным методом синтеза. По результатам РФА (рис. 1) установлено, что однофазным образцом с ромбоэдрической структурой

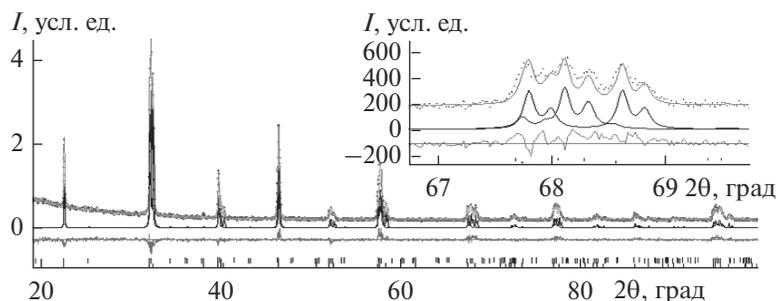


Рис. 2. Дифрактограмма образца $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.05}\text{Bi}_{0.05}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$.

рой (пр. гр. $R\bar{3}c$) при комнатной температуре является только $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.05}\text{Bi}_{0.05}\text{MnO}_3$ ($a = 5.523$, $c = 13.352$ Å, $V = 352.64$ Å³). При введении ионов никеля в структуру манганита лантана наряду с ромбоэдрической фазой формируется орторомбическая структура (пр. гр. $Pbmn$), например, соотношение фаз для образца $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.05}\text{Bi}_{0.05}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ (рис. 2) равно 35 и 65% соответственно. Сосуществование двух структурных типов в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ было обнаружено и авторами работы [18]. Полный фазовый состав всех полученных соединений приведен в табл. 1. Дополнительное исследование с помощью высокотемпературной рентгенографии (рис. 3) показало, что при температурах выше 493 К составы $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.05}\text{Bi}_{0.05}\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ ($y = 0.1-0.3$) являются однофазными и кристаллизуются в ромбоэдрической модификации. Далее вплоть до 1173 К фазовых переходов не обнаружено. Процесс является обратимым. При охлаждении ниже 473 К появляется орторомбическая модификация. При 423 К ее появление фиксируется на дифрактограмме в виде слабых дополнительных отражений, а уже при 373 К ее доля составляет более 50%. При нагревании в области 923 К на температурной зависимости параметров ромбоэдрической элементарной ячейки (a_R , c_R и V_R) наблюдается небольшое отклонение от линейности, которое может быть связано с изменением валентности компонентов сложного оксида, в частности марганца. Подобное поведение характерно для манганита лантана и описано в литературе как “химическое расширение” [19] элементарной ячейки за счет изменения размера ионов ($r(\text{Mn}^{3+}) = 0.58$ Å, $r(\text{Mn}^{4+}) = 0.53$ Å

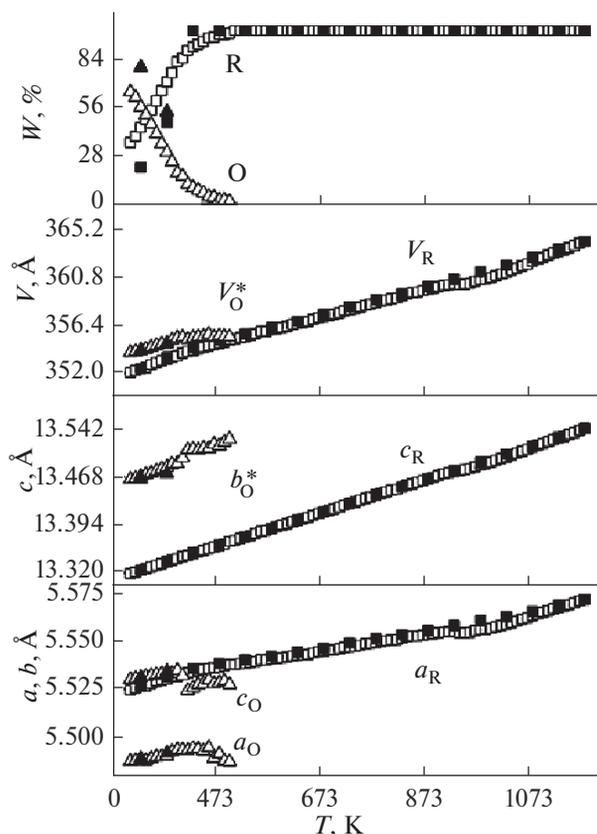


Рис. 3. Температурная зависимость параметров элементарной ячейки $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.05}\text{Bi}_{0.05}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$. Светлые символы – нагревание, черные – охлаждение. R – ромбоэдрическая, O – орторомбическая модификации, звездочкой отмечен “приведенный” параметр ($b_0^* = \sqrt{3}b_0$; $V_0^* = \frac{3}{2}V_0$).

Таблица 1. Полный фазовый состав $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.05}\text{Bi}_{0.05}\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$

y	Основная фаза	Сингония	Пр. гр.	Примесные фазы
0	$\text{La}_{0.93}\text{MnO}_3$	Ромбоэдрическая	$R\bar{3}c$	—
0.1–0.3	LaMnO_3	Орторомбическая	$Pbmn$	$\text{La}_{0.93}\text{MnO}_3$
0.4	LaMnO_3	»	$Pbmn$	$\text{La}_{0.93}\text{MnO}_3$, $\text{BiLa}_2\text{O}_{4.5}$
0.5	LaMnO_3	»	$Pbmn$	$\text{La}_{0.93}\text{MnO}_3$, $\text{BiLa}_2\text{O}_{4.5}$, NiO
0.6–0.9	LaNiO_3	Ромбоэдрическая	$R\bar{3}c$	La_2NiO_4 , $\text{BiLa}_2\text{O}_{4.5}$, NiO
1.0	La_2NiO_4	Орторомбическая	$Fmmm$	NiO

Таблица 2. Элементный состав $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.05}\text{Bi}_{0.05}\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$

Номинальный состав	Соотношение элементов La : Sr : Bi : Mn : Ni	
	теоретическое	экспериментальное
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.05}\text{Bi}_{0.05}\text{MnO}_3$	0.9 : 0.05 : 0.05 : 1 : 0	0.88 : 0.05 : 0.05 : 0.97 : 0
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.05}\text{Bi}_{0.05}\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$	0.9 : 0.05 : 0.05 : 0.9 : 0.1	0.85 : 0.05 : 0.07 : 0.88 : 0.07
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.05}\text{Bi}_{0.05}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$	0.9 : 0.05 : 0.05 : 0.8 : 0.2	0.87 : 0.05 : 0.06 : 0.74 : 0.20
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.05}\text{Bi}_{0.05}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$	0.9 : 0.05 : 0.05 : 0.7 : 0.3	0.87 : 0.05 : 0.07 : 0.64 : 0.30
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.05}\text{Bi}_{0.05}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$	0.9 : 0.05 : 0.05 : 0.6 : 0.4	0.89 : 0.05 : 0.07 : 0.56 : 0.40
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.05}\text{Bi}_{0.05}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$	0.9 : 0.05 : 0.05 : 0.5 : 0.5	0.82 : 0.05 : 0.06 : 0.43 : 0.48
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.05}\text{Bi}_{0.05}\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_3$	0.9 : 0.05 : 0.05 : 0.4 : 0.6	0.88 : 0.05 : 0.07 : 0.36 : 0.63
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.05}\text{Bi}_{0.05}\text{Mn}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{O}_3$	0.9 : 0.05 : 0.05 : 0.3 : 0.7	0.88 : 0.05 : 0.07 : 0.27 : 0.73
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.05}\text{Bi}_{0.05}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_3$	0.9 : 0.05 : 0.05 : 0.2 : 0.8	0.91 : 0.05 : 0.07 : 0.19 : 0.79
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.05}\text{Bi}_{0.05}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}_3$	0.9 : 0.05 : 0.05 : 0.1 : 0.9	0.9 : 0.05 : 0.07 : 0.09 : 0.83
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.05}\text{Bi}_{0.05}\text{NiO}_3$	0.9 : 0.05 : 0.05 : 0 : 1	0.88 : 0.05 : 0.08 : 0 : 0.95

[20]). Однако при охлаждении никаких особенностей на зависимостях параметров элементарной ячейки не наблюдается, что может быть обусловлено неравновесностью процессов нагревания и охлаждения. Термическая стабильность образцов твердых растворов подтверждена с помощью метода ТГ/ДСК на примере образца $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.05}\text{Bi}_{0.05}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$. При повышении температуры масса образца практически не изменяется (при 1173 К ее значение уменьшилось лишь на 0.17% по сравнению с исходным), следовательно, величина кислородной нестехиометрии также остается постоянной. При этом элементное содержание всех исследуемых образцов соответствует заявленным формулам (табл. 2) по результатам измерений методами ААС и АЭС-ИСП.

Для дальнейшего исследования порошкообразные образцы были спрессованы и спечены в брикеты при конечной температуре синтеза и медленно охлаждены в печи. Морфологию поверхности керамических образцов изучали мето-

дом СЭМ. Результаты показали, что наблюдается формирование зерен в виде четырехугольных и гексагональных призм (рис. 4), что согласуется с результатами РФА и соответствует орторомбическому и ромбоэдрическому структурному типу соответственно.

Одной из основных задач исследования являлась оценка возможности использования сложноксидных материалов на основе замещенного манганита лантана как альтернативы платиновым электродам для твердых электролитов на основе ниобата висмута. Поэтому дальнейшим этапом нашей работы было определение температурного интервала, в котором соединения с общими формулами $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.05}\text{Bi}_{0.05}\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ и $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Er}_y\text{O}_{7-\delta}$ являются инертными по отношению друг к другу. Результаты РФА порошковой смеси $\text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.05}\text{Sr}_{0.05}\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ и $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.8}\text{Er}_{0.2}\text{O}_{7-\delta}$ (1 : 1 вес. %) после длительных отжигов при разных температурах показали, что образование дополнительной фазы на основе оксида висмута-стронция

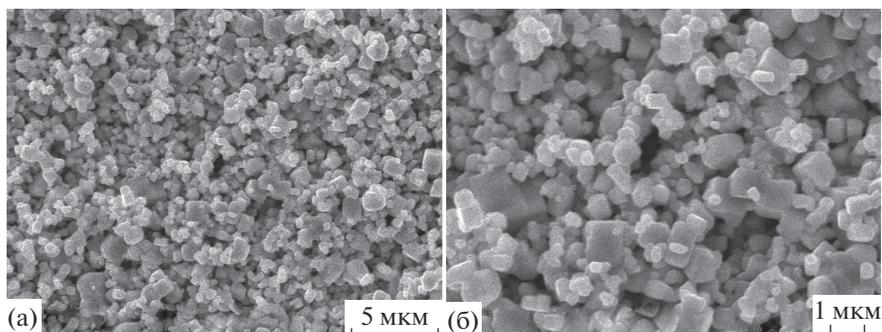


Рис. 4. Изображения поверхности спеченного брикета $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.05}\text{Bi}_{0.05}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$ при увеличении в 5000 (а) и 10000 раз (б).

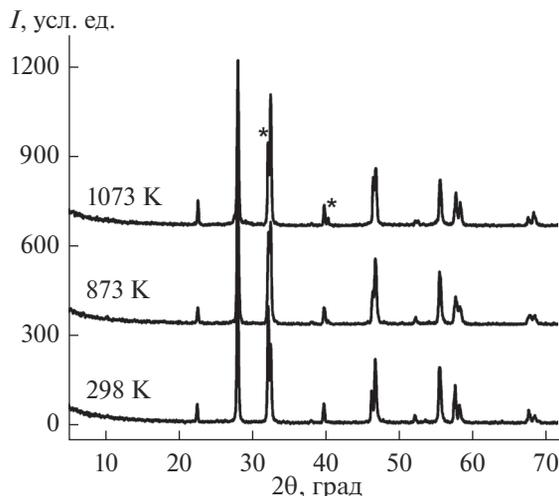


Рис. 5. Порошковые дифрактограммы композитного материала $\text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.05}\text{Sr}_{0.05}\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3 : \text{Bi}_3\text{Nb}_{0.8}\text{Er}_{0.2}\text{O}_{7-\delta}$ при различных температурах (звездочкой обозначена примесная фаза состава $\text{Bi}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{O}_{1.36}$).

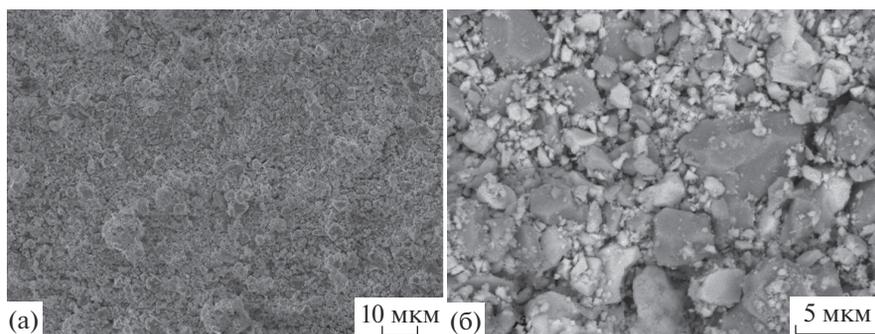


Рис. 6. Изображения поверхности композитного материала $\text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.05}\text{Sr}_{0.05}\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3 : \text{Bi}_3\text{Nb}_{0.8}\text{Er}_{0.2}\text{O}_{7-\delta}$ при увеличении в 1000 (а) и 5000 раз (б).

($\text{Bi}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{O}_{1.36}$) начинается в интервале температур 973–1073 К (рис. 5).

Как видно из изображений, полученных с помощью СЭМ (рис. 6), брикет композита ($\text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.05}\text{Sr}_{0.05}\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3 : \text{Bi}_3\text{Nb}_{0.8}\text{Er}_{0.2}\text{O}_{7-\delta}$ (1 : 1 вес. %)), спеченный при температуре ниже температуры начала химического взаимодействия (923 К), является достаточно пористым. При этом можно четко выделить фазу с крупными зернами $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.8}\text{Er}_{0.2}\text{O}_{7-\delta}$ и мелкими частицами $\text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.05}\text{Sr}_{0.05}\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$. По данным локального химического рентгеновского энергодисперсионного микроанализа, никаких дополнительных фаз не выявлено, что подтверждает результаты РФА.

Оценка величины электропроводности композитного материала $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.05}\text{Bi}_{0.05}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3 : \text{Bi}_3\text{Nb}_{0.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_{7-\delta}$ (1 : 1 вес. %), материала электролита с использованием различных типов электродов (платина, брикеты $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.05}\text{Bi}_{0.05}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$, брикеты композита $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.05}\text{Bi}_{0.05}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3 :$

$\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_{7-\delta}$ (1 : 1 вес. %)) проведена с использованием метода импедансной спектроскопии. Полученный вид годографов идентичен для всех типов электрохимических ячеек. В качестве примера на рис. 7 приведены годографы импеданса для композита состава $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.05}\text{Bi}_{0.05}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3 : \text{Bi}_3\text{Nb}_{0.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_{7-\delta}$ (1 : 1 вес. %) при температурах 898 и 698 К. Как показали результаты процедуры фитинга эквивалентных схем для полученных зависимостей (рис. 7), годографы указанных материалов как при низких, так и при высоких температурах состоят из двух и более полуокружностей, которые можно описать с помощью сопротивления (R) и элемента постоянной фазы (СРЕ), моделирующего различные сложные процессы, протекающие как на границе фаз, так и в объеме зерен, что согласуется с природой композита [21]. По полученным данным построены температурные зависимости электропроводности композитного материала (рис. 8), для которого обнаружено значительное уменьшение значений электропровод-

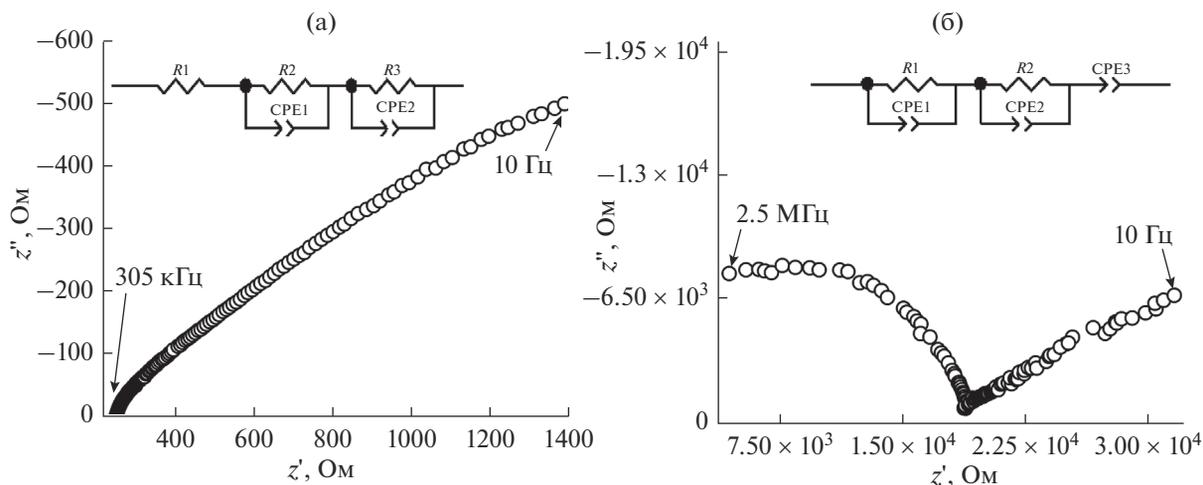


Рис. 7. Типичные годографы импеданса композитного состава $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.05}\text{Bi}_{0.05}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3 : \text{Bi}_3\text{Nb}_{0.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_{7-\delta}$ при температуре 898 (а) и 698 К (б) и подобранные к ним эквивалентные схемы.

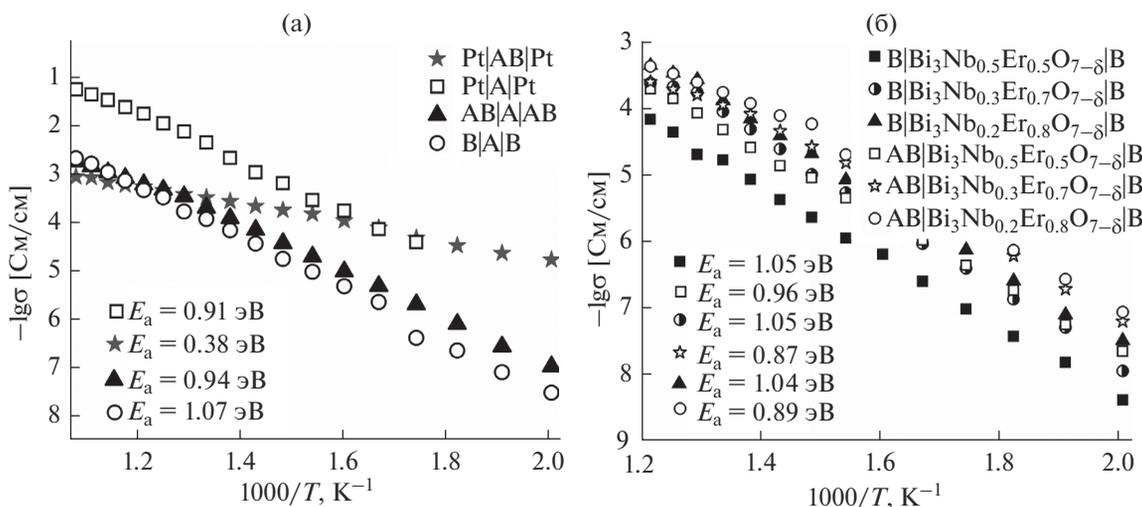


Рис. 8. Температурные зависимости электропроводности твердых электролитов $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Er}_y\text{O}_{7-\delta}$ (а) и композитов на их основе (б) с использованием различных типов электродов.

ности при высоких температурах по сравнению с электролитом на основе $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_{7-\delta}$, что может быть обусловлено низкой температурой спекания композита и его высокой пористостью, затрудняющей транспорт ионов кислорода через брикет. С другой стороны, в низкотемпературной области измерений наблюдается обратная зависимость сравниваемых данных благодаря значительному росту вклада электронной составляющей проводимости в композитный материал. Похожую тенденцию можно наблюдать на температурных зависимостях электролита $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_{7-\delta}$ (А) с электродами в виде спеченных брикетов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.05}\text{Bi}_{0.05}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ (В) и в виде композитного материала $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.05}\text{Bi}_{0.05}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$:

$\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_{7-\delta}$ (1 : 1 вес. %) (АВ). Так, значения электропроводности двух типов электрохимических ячеек при высоких температурах практически равны, а с понижением температуры появляется преимущество в случае использования композитных электродных материалов (рис. 8).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые получены и исследованы замещенные манганиты лантана, содержащие в своем составе ионы стронция, висмута и никеля. Показано, что введение ионов никеля в подрешетку марганца при комнатной температуре приводит к дестабилизации ромбоэдрической модификации и появлению орторомбической фазы, которая

полностью переходит в ромбоэдрическую структуру при температуре выше 473 К. Исследование химической совместимости манганитов лантана и ниобата висмута, замещенного ионами эрбия, показало, что образцы химически инертны друг к другу при температурах ниже 973 К. Несмотря на то, что относительные значения электропроводности электролита со сложнооксидными электродами меньше, чем с платиновыми электродами, можно сделать вывод о том, что использование композитных электродов способствует росту электропроводности в низкотемпературной области измерений по сравнению с использованием электродов на основе спеченных брикетов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.05}\text{Bi}_{0.05}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации № 4.2288.2017/ПЧ. Рентгеноструктурные исследования выполнены на оборудовании ЦКП “Урал-М”, ИМЕТ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hammouche A., Siebert E., Hammou A. // Mater. Res. Bull. 1989. V. 24. P. 367. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(89\)90223-7](https://doi.org/10.1016/0025-5408(89)90223-7).
2. Shirai Y., Hashimoto Sh., Sato K. et al. // Solid State Ionics. 2014. V. 256. P. 83. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2013.12.042>.
3. Malzbender J., Batfalsky P., Vaben R. et al. // J. Power Sources. 2012. V. 201. P. 196. doi 10.1016/j.jpowsour.2011.10.117
4. Tsipis E.V., Kharton V.V. // J. Solid State Electrochem. 2008. V. 12. P. 1039. doi 10.1007/s10008-007-0468-0
5. Minh N.Q., Takahashi T. // Science and Technology of Ceramic Fuel Cells. Amsterdam: Elsevier, 1995. P. 117.
6. Shuk P., Wiemhöfer H.-D., Guth U. et al. // Solid State Ionics. 1996. V. 89. P. 179. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(96\)00348-7](https://doi.org/10.1016/0167-2738(96)00348-7).
7. Castro A., Aguado E., Rojo J.M. et al. // Mater. Res. Bull. 1998. V. 33. № 1. P. 31. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(97\)00190-6](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(97)00190-6).
8. Krok F., Abrahams I. // Solid State Ionics. 2004. V. 175. № 1–4. P. 335. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2003.12.031>
9. Abrahams I., Kozanecka-Szmigiel A. // Solid State Ionics. 2006. V. 177. № 19–25. P. 1761. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.01.036>.
10. Leszczynska M., Holdynski M., Krok F. et al. // Solid State Ionics. 2010. V. 181. № 8–9. P. 796. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.04.012>.
11. Jung W.C., Chang Y.-J., Fung K.-Z. et al. // J. Korean Ceram. Soc. 2014. V. 51. № 4. P. 278. <https://doi.org/10.4191/kcers.2014.51.4.278>.
12. Wu L., Jiang Zh., Wang Sh. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2013. V. 38. P. 2398. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.11.111>.
13. Jiang Zh., Zhang L., Cai L. et al. // Electrochem. Acta. 2009. V. 54. P. 3059. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.11.067>.
14. Li J., Wang Sh., Wang Z. et al. // J. Power Sources. 2008. V. 179. P. 474. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.01.017>.
15. Zhu Zh., Li M., Xia Ch. et al. // J. Mater. Chem. A. 2017. V. 5. P. 14012. doi 10.1039/c7ta03381h
16. Rietveld H.M. // J. Appl. Crystallogr. 1969. V. 2. P. 65.
17. Kaimieva O.S., Danilova V.V., Kruzhekov D.A. et al. // Russ. J. Electrochem. 2017. V. 53. № 8. P. 852. doi 10.1134/S1023193517080080 [Каймиева О.С., Данилова В.В., Кружков Д.А. и др. // Электрохимия. 2017. Т. 53. № 8. С. 956. 10.7868/S0424857017080096].
18. Emel'yanova Yu.V., Mikhailovskaya Z.A., Buyanova E.S. et al. // Russ. J. Appl. Chem. 2017. V. 90. № 3. P. 354. doi 10.1134/S1070427217030053 [Емельянова Ю.В., Михайловская З.А., Буянова Е.С. и др. // Журн. прикл. химии. 2017. Т. 90. № 3. С. 292.]
19. Zuev A.Yu., Tsvetkov D.S. // Solid State Ionics. 2010. V. 181. P. 557. doi 10.1016/j.ssi.2010.02.024
20. Shannon R.D. // Acta Crystallogr. 1976. V. A32. P. 751.
21. Irvine J.T.S., Sinclair D.C., West A.R. // Adv. Mater. 1990. V. 2. № 3. P. 132. <https://doi.org/10.1002/adma.19900020304>.