

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 544.228:544.63

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА $\text{La}_{1-2x}\text{Sr}_x\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3+\delta}$
($x = 0.15, 0.25, y = 0.0-0.4$)

© 2020 г. О. С. Каймиева^{a, *}, А. В. Ким^a, Е. С. Буянова^a, С. А. Петрова^b

^aУральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Институт естественных наук и математики, пр-т Ленина, 51, Екатеринбург, 620000 Россия

^bИнститут металлургии УрО РАН, ул. Амурдсена, 101, Екатеринбург, 620016 Россия

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

Поступила в редакцию 17.01.2020 г.

После доработки 03.03.2020 г.

Принята к публикации 27.03.2020 г.

Изучена возможность формирования твердого раствора состава $\text{La}_{1-2x}\text{Bi}_x\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3+\delta}$ ($x = 0.15, 0.25, y = 0.0-0.4$) и влияние метода получения на его характеристики. Однофазные соединения с ромбоэдрической структурой получены при $y \leq 0.2$. Дальнейшее увеличение содержания Ni^{2+} приводит к образованию дополнительных фаз – NiO , $\text{Bi}_{7.72}\text{Mn}_{0.28}\text{O}_{12.14}$ или $\text{Bi}_{1.72}\text{Sr}_{0.53}\text{O}_3$. Коэффициент термического расширения составов $\text{La}_{0.7}\text{Bi}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3.22}$ и $\text{La}_{0.7}\text{Bi}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3.17}$ совпадает и равен $12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Значения электропроводности образцов, полученных цитратно-нитратным методом и соосаждением, на порядок больше, чем при твердофазном синтезе, благодаря меньшему размеру частиц (1–5 мкм). Наличие примесей способствует резкому падению электропроводности при температурах ниже 773 К. Изменение $p\text{O}_2$ в области $10^{-7}-0.21$ атм не влияет на величину общей электропроводности образцов.

Ключевые слова: перовскитоподобная структура, манганит лантана, электронная микроскопия, электропроводность

DOI: 10.31857/S0044457X2008005X

ВВЕДЕНИЕ

Манганиты лантана-стронция с перовскитоподобной структурой ABO_3 являются востребованными катодными материалами для топливных элементов, катализаторов дожигания выхлопных газов, кислородных мембран и т.п. [1]. Они имеют достаточно высокие значения электронной проводимости p - и n -типа, обеспечиваемые благодаря переносу электронов между электронными уровнями марганца [2–4], и коэффициента термического расширения (КТР) ($\sim 10.75 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [5]), которые близки к таковым для материалов электролитов ($9-11 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [6]. В последние десятилетия эти материалы рассматривают как перспективные для применения в области магнитного охлаждения, магнитных датчиков, фотонных устройств и инфракрасных детекторов [7]. Все манганиты лантана содержат марганец в различных степенях окисления и в зависимости от соотношения Mn^{3+} и Mn^{4+} могут кристаллизоваться в кубической ($\text{Mn}^{4+} > 33\%$), ромбоэдрической ($24 < \text{Mn}^{4+} < 33\%$), орторомбической ($0 < \text{Mn}^{4+} < 24\%$) и моноклинной ($\text{Mn}^{4+} = 0\%$) модификациях [8]. Для оптимизации свойств материалов проводят замещение катионов по А- или В-подрешетке

примесями донорного или акцепторного типа, что позволяет изменять величину электропроводности, коэффициента термического расширения и увеличивать механическую совместимость с материалом электролита [1]. При замещении марганца на никель в [9] получены однофазные образцы $\text{LaMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ с орторомбической структурой ($x < 0.3$), которая при дальнейшем увеличении содержания ионов никеля переходит в ромбоэдрическую структуру ($0.3 < x < 0.7$). При комнатной температуре отмечен резкий (в 3 раза) рост электропроводности для состава $\text{LaMn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ по сравнению с матричным соединением. Продолжение исследований выявило, что введение стронция в структуру никельзамещенного манганита лантана на примере $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ приводит к стабилизации ромбоэдрической структуры при $0 < x < 0.5$, при этом электропроводность, согласно [10], растет только до $x = 0.1$ (табл. 1). Чаше всего введение $3d$ -переходного металла уменьшает проводимость замещенных манганитов лантана, однако при этом величина КТР становится ближе к таковой для материала электролита [11, 12]. Замещение позиции лантана в LaBO_3 висмутом, например с образованием твердого раствора $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$

Таблица 1. Структура, КТР и электропроводность (σ) некоторых сложнооксидных материалов на воздухе

Состав	КТР, 10^{-6} K^{-1}	T , К	σ , $\text{Om}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	Литература
LaCoO_3	21	1073	1000	[5]
LaMnO_3	10.7	1073	80	[5]
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	11.7	973	110	[5]
$\text{LaMn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$	—	1000	62	[9]
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$	10.3	1173	150	[10]

($x = 0.06$), приводит к ферромагнитному упорядочению в структуре [13] и может влиять на электропроводящие свойства образцов [14, 15]. Для никелата лантана, замещенного висмутом ($\text{La}_{1.65}\text{Bi}_{0.1}\text{Sr}_{0.25}\text{NiO}_{4+\delta}$), как катодного материала для YSZ (оксид циркония, стабилизированный иттрием) величина поляризационного сопротивления равна 0.61 Om cm^2 при 973 К [16], что в разы меньше, чем для аналогов, не содержащих висмут в своем составе. Одним из способов значительно снижения поляризационного сопротивления катодного материала на основе манганита лантана является создание композитных материалов, что самым благоприятным образом влияет на его рабочие характеристики [17–19]. В данном случае в качестве второго компонента композита часто также выступают соединения висмута. Например, композит состава $(\text{La}_{0.74}\text{Bi}_{0.10}\text{Sr}_{0.16})\text{MnO}_{3-\delta} - (\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.7}(\text{Er}_2\text{O}_3)_{0.3}$ имеет значение поляризационного сопротивления 0.11 Om cm^2 при 1023 К, в то время как для LSM ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$)–GDC (оксид гадолиния, допированный церием) и LSM–YSZ данная величина составляет 0.49 и 1.31 Om cm^2 соответственно [17]. Одновременное замещение А- и В-подрешеток также часто используется для модификации свойств, например в [12, 20]. Однако работ, посвященных созданию и изучению характеристик манганитов лантана как катодных материалов, замещенных в обеих подрешетках несколькими допантами, одним из которых выступает висмут, крайне мало.

Существенное влияние на характеристики конечного продукта оказывает и структура соединений, которая во многом определяется условиями синтеза сложных оксидов. Известна зависимость свойств материала и от размера зерен, и от микроструктуры конечного продукта [21]. В этом случае есть необходимость подбора оптимального метода синтеза сложнооксидных соединений для получения материала с лучшими характеристиками.

Цель настоящей работы – получение новых составов на основе манганита лантана, замещенного висмутом, стронцием и никелем, с общей формулой $\text{La}_{1-2x}\text{Bi}_x\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3+\delta}$ ($x = 0.15, 0.25, y = 0.0-0.4$) с использованием различных методов синтеза (твердофазный метод, цитратно-

нитратный и соосаждение) и последующим исследованием структурных особенностей и физико-химических свойств материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы сложных оксидов с общей формулой $\text{La}_{1-2x}\text{Bi}_x\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3+\delta}$ ($x = 0.15, 0.25, y = 0.0-0.4$) получали тремя различными способами: твердофазным (тв), цитратно-нитратным методом (цн) и с помощью соосаждения (ос). Условия проведения твердофазного синтеза описаны в [22], цитратно-нитратного – в [23]. Для соосаждения брали оксиды соответствующих металлов и растворяли их согласно [23]. Далее полученные растворы смешивали и осаждали с помощью раствора гидроксида натрия при pH 10. Полученный осадок многократно промывали деионизованной водой до полного удаления ионов натрия, затем высушивали и отжигали в муфельной печи. Конечная температура синтеза в случае твердофазного метода составляла 1473 К, для других методов – 1373 К. Время отжига на каждой стадии синтеза составляло 8 ч.

Фазовый состав полученных образцов определяли методом рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН-3, $\text{CuK}\alpha$ -излучение, монохроматор из пирографита на отраженном пучке, Россия) с помощью баз данных PDF2 ICDD [24] и Match-DEMO. Для расчета параметров элементарных ячеек использовали программу “Celref” [25]. Кислородную нестехиометрию манганитов лантана определяли с помощью окислительно-восстановительного титрования (автоматический потенциометрический титратор АТП-2 “Аквилон”, Россия) по методике [23]. Размер частиц порошкообразных образцов определяли методом лазерной дифракции на лазерном анализаторе SALD-7101 (Shimadzu, Япония). Для изучения характеристик керамических образцов порошки сложных оксидов предварительно прессовали в форме прямоугольных или цилиндрических брикетов, а затем спекали при 1273 К в течение 8 ч. Морфологию поверхности и локальный химический состав порошкообразных и спеченных образцов изучали при помощи сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (сканирующий

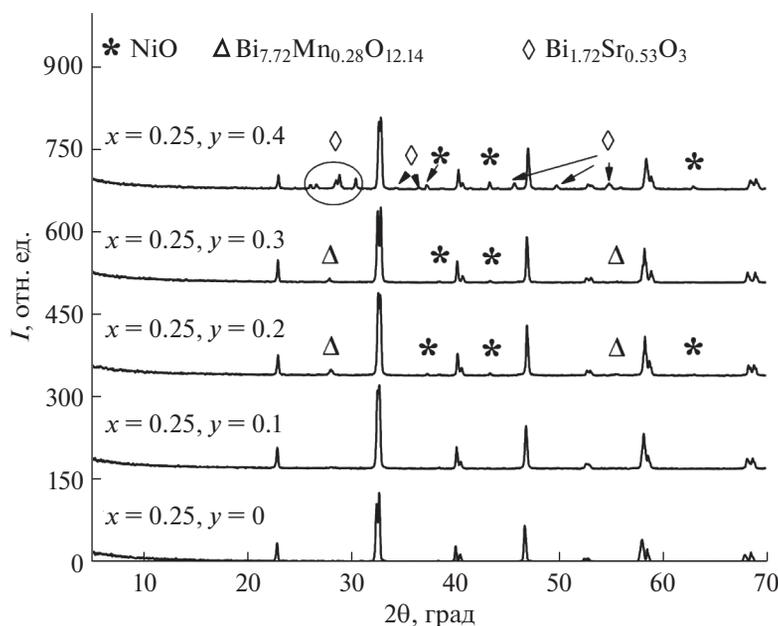


Рис. 1. Дифрактограммы $\text{La}_{0.5}\text{Bi}_{0.25}\text{Sr}_{0.25}\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3+\delta}$ ($y = 0.0-0.4$).

электронный микроскоп Jeol JSM6390 LA, оснащенный рентгеновским энергодисперсионным детектором (Япония), и сканирующий электронный микроскоп Evo LS 10 (Carl Zeiss NTS, Германия) с энергодисперсионным анализатором Inca X-Max 150 (Oxford Instruments, Великобритания)). КТР рассчитывали по результатам dilatометрических измерений (дилатометр DIL 402 C, Netzsch, Германия) в интервале температур 298–1273 К. Пористость спеченной керамики определяли методом гидростатического взвешивания.

Электропроводность сложных оксидов рассчитывали по результатам измерений сопротивления на постоянном токе в режиме охлаждения (1133–473 К) с использованием двухконтактной ячейки с платиновыми электродами и мультиметра Agilent 34401A (Agilent Technologies, США). Для определения значений электропроводности при заданном давлении кислорода (10^{-7} –0.21 атм) и температуре 1173 К использовали модуль для установки давления и температуры Zirconia M [26].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Серия твердых растворов с общей формулой $\text{La}_{1-2x}\text{Bi}_x\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3+\delta}$ ($x = 0.15, 0.25, y = 0.0-0.4$) синтезирована твердофазным методом. Фазообразование при выбранных условиях завершается при 1473 К. Однофазные составы формируются при $x = 0.15, y = 0.0-0.2$ и $x = 0.25, y = 0.0-0.1$. При повышении содержания никеля за пределами области гомогенности в образцах с $x = 0.15, y = 0.3$ и $x = 0.25, y = 0.2-0.3$ зафиксированы фазы на основе NiO и $\text{Bi}_{7.72}\text{Mn}_{0.28}\text{O}_{12.14}$, а при $y = 0.4$ помимо

NiO наблюдается формирование $\text{Bi}_{1.72}\text{Sr}_{0.53}\text{O}_3$. Дифрактограммы образцов с указанием примесных фаз представлены на рис. 1. Ранее нами показано [22], что в серии $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.05}\text{Bi}_{0.05}\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3+\delta}$ при $x = 0.05$ и $y = 0.0-1.0$ существует только один однофазный состав $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.05}\text{Bi}_{0.05}\text{MnO}_{3+\delta}$ с ромбоэдрической (пр. гр. $R\bar{3}c$) структурой, параметры ячейки которой равны: $a = 5.5243, c = 13.3433 \text{ \AA}$, $Z = 6, V = 352.65 \text{ \AA}^3$. Образцы с $y = 0.1-0.3$ являются смесью орторомбической и ромбоэдрической модификаций. Следовательно, увеличение содержания ионов висмута и стронция в манганите лантана приводит, с одной стороны, к стабилизации ромбоэдрической структуры при малом содержании допанта в В-позициях (при $y \leq 0.2$ для $x = 0.15$), а с другой – к образованию примесей на основе оксидов висмута и стронция уже при $y = 0.2$ для $x = 0.25$.

Для сравнения результатов синтеза образцов твердофазным и цитратно-нитратным способами и методом соосаждения выбран состав $\text{La}_{0.7}\text{Bi}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3+\delta}$, содержащий все ионы-заместители ($\text{Sr}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Ni}^{2+}$) и полученный однофазным по керамической технологии. Результаты показали (рис. 2), что во всех случаях основная фаза формируется на основе манганита лантана $\text{La}_{0.93}\text{MnO}_3$ с ромбоэдрической структурой (пр. гр. $R\bar{3}c$). При этом однофазные образцы при использовании растворных способов получены уже при 1373 К, что на 100 К меньше, чем в случае твердофазного метода.

По полученным рентгенографическим данным рассчитаны параметры элементарных ячеек одно-

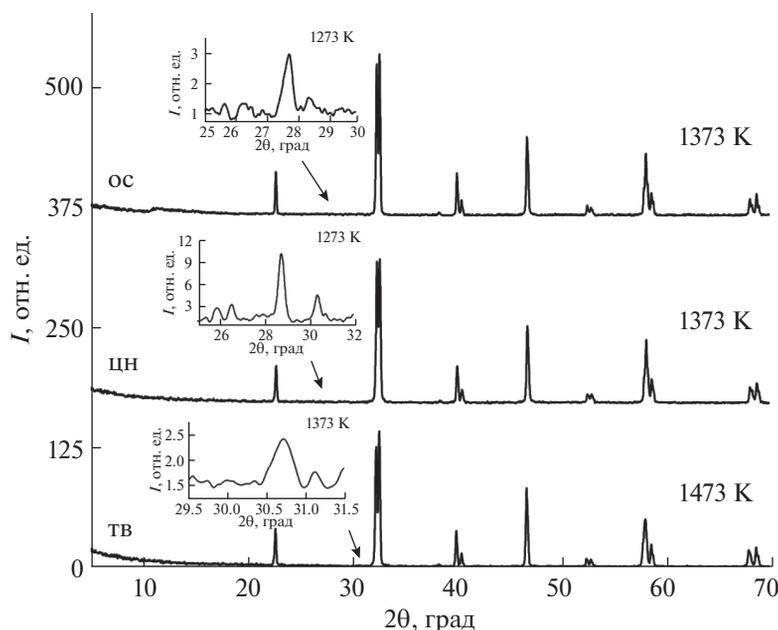


Рис. 2. Дифрактограммы образца $\text{La}_{0.7}\text{Bi}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3.17}$ (твердофазный, цитратно-нитратный метод и соосаждение) после конечной стадии синтеза. На вставках изображены рефлексы примесных фаз, присутствующих на промежуточных стадиях синтеза.

фазных составов серии $\text{La}_{1-2x}\text{Bi}_x\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3+\delta}$ ($x = 0.15, 0.25, y = 0.0-0.4$), которые представлены в табл. 2. При увеличении содержания Ni^{2+} в образцах наблюдается уменьшение параметров элементарной ячейки, это связано с меньшим радиусом ионов никеля ($r(\text{Ni}^{2+}) = 0.55 \text{ \AA}$) по сравнению с радиусом замещаемых им ионов марганца ($r(\text{Mn}^{3+}) = 0.58 \text{ \AA}$) [27].

В ходе окислительно-восстановительного титрования образцов сложных оксидов при комнатной температуре установлено, что однофазные составы имеют избыточную кислородную нестехиометрию (δ) (табл. 2), что характерно для манганита лантана с ромбоэдрической структурой [28]. При этом элементный состав образцов, полученных различными методами синтеза, близок к стехиометрическому в пределах погрешности определения (2%). Данные были получены с помощью рентгеновского энергодисперсионного анализа (EDX), результаты которого представле-

ны в табл. 3. Размер зерен образцов, полученных с помощью соосаждения и цитратно-нитратным методом, составляет $\sim 1-5$ мкм, что несколько меньше, чем при использовании твердофазного метода, в результате которого размер частиц может достигать $10-15$ мкм (рис. 3). При определении размера частиц порошков методом лазерной дифракции происходит агломерация мелких зерен. Как показали результаты гидростатического взвешивания образцов в виде спеченных брикетов, различный размер зерен не оказывает существенного влияния на степень спекания керамики. Пористость полученных при 1273 К брикетов составляет в среднем 15%.

Изменение линейного размера и величина КТР на примере составов $\text{La}_{0.7}\text{Bi}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3.22}$ и $\text{La}_{0.7}\text{Bi}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3.17}$ определены методом дилатометрического анализа. Результаты, представленные на рис. 4, указывают на отсутствие фазовых переходов во всем исследуемом интерва-

Таблица 2. Параметры элементарной ячейки однофазных образцов $\text{La}_{1-2x}\text{Bi}_x\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3+\delta}$

Состав образца	δ	$a \pm 0.002, \text{ \AA}$	$c \pm 0.003, \text{ \AA}$	$V \pm 0.12, \text{ \AA}^3$
$\text{La}_{0.7}\text{Bi}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3+\delta}$	0.22	5.525	13.373	353.48
$\text{La}_{0.7}\text{Bi}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3+\delta}$	0.17	5.524	13.350	352.73
$\text{La}_{0.7}\text{Bi}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3+\delta}$	0.15	5.516	13.323	351.10
$\text{La}_{0.5}\text{Bi}_{0.25}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_{3+\delta}$	0.25	5.513	13.386	352.36
$\text{La}_{0.5}\text{Bi}_{0.25}\text{Sr}_{0.25}\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3+\delta}$	0.16	5.511	13.360	351.34

Таблица 3. Содержание элементов в $\text{La}_{0.7}\text{Bi}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3+\delta}$ по данным EDX анализа

Метод синтеза	Соотношение La : Bi : Sr : Mn : Ni	
	теоретическое	экспериментальное
Твердофазный	0.7 : 0.15 : 0.15 : 0.9 : 0.1	0.73 : 0.11 : 0.14 : 0.92 : 0.11
Цитратно-нитратный		0.75 : 0.12 : 0.15 : 0.88 : 0.11
Соосаждение		0.69 : 0.12 : 0.16 : 0.86 : 0.10

ле температур. Значения КТР образцов близки и составляют $12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, что совпадает с ранее изученными висмутсодержащими составами $\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{MnO}_{3+\delta}$ и $\text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3+\delta}$ [29].

Поскольку манганиты лантана являются перспективными катодными материалами для электрохимических устройств, проведены измерения общей электропроводности сложных оксидов $\text{La}_{1-2x}\text{Bi}_x\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3+\delta}$ ($x = 0.15, 0.25, y = 0.0-0.4$) с использованием двухконтактной ячейки, которые позволяют дать качественную оценку степени влияния содержания ионов Bi^{3+} и Ni^{2+} на данную характеристику. По полученным в результате исследования данным построены темпе-

ратурные зависимости электропроводности образцов (рис. 5, 6). Для замещенных манганитов лантана наблюдается снижение значений электропроводности по сравнению с матричным соединением. Причем падение происходит как при росте значения x , так и при росте y . Как предположили авторы [14, 15], введение висмута в А-подрешетку может влиять на транспорт электронов в замещенном манганите лантана. Неподделенная пара $6s^2$ -электронов Bi^{3+} не только образует связь с $2p_\sigma$ -электронами кислорода, но и может конкурировать с t_{2g} -электронами марганца за связь с $2p_\pi$ -орбиталью кислорода. Гибридизация между неподделенной электронной парой Bi^{3+} и $2p_\pi$ -

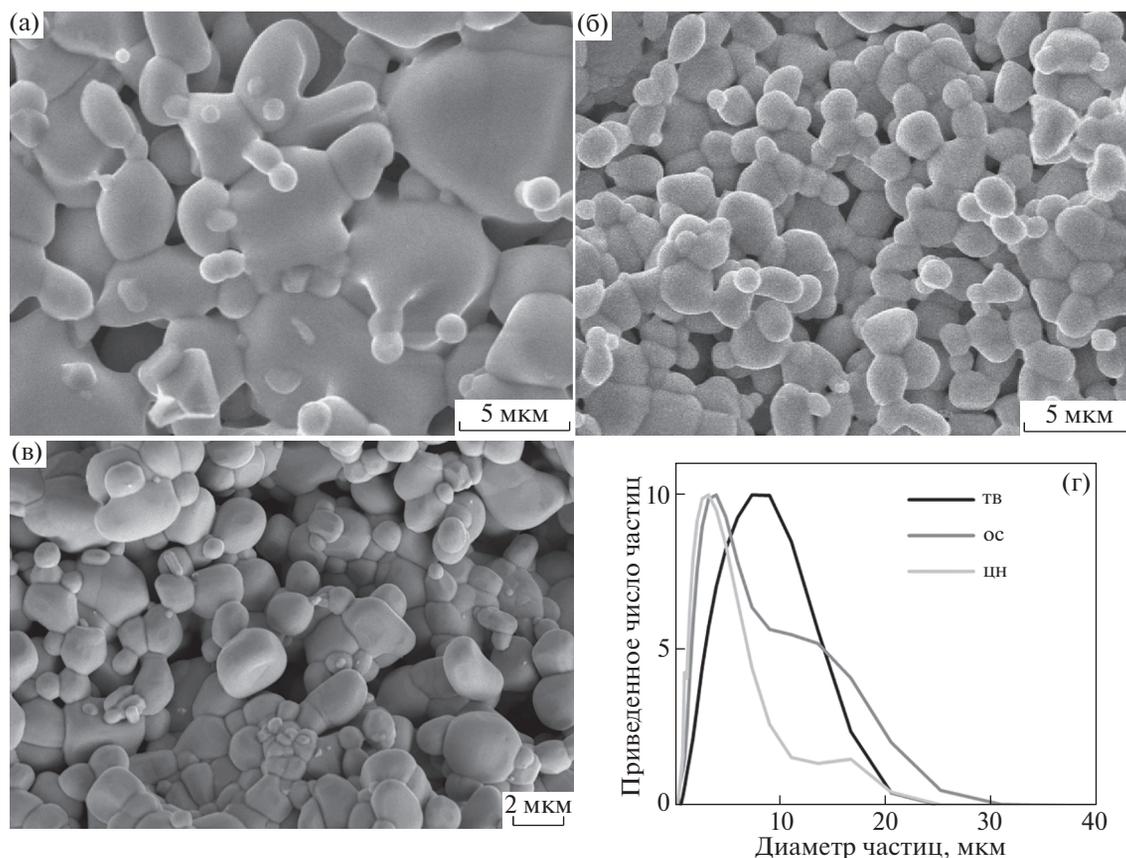


Рис. 3. СЭМ-изображения скола образца $\text{La}_{0.7}\text{Bi}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3.17}$ (твердофазный метод (а), цитратно-нитратный метод (б), соосаждение (в)) и результаты, полученные методом лазерной дифракции для соответствующих порошков (г).

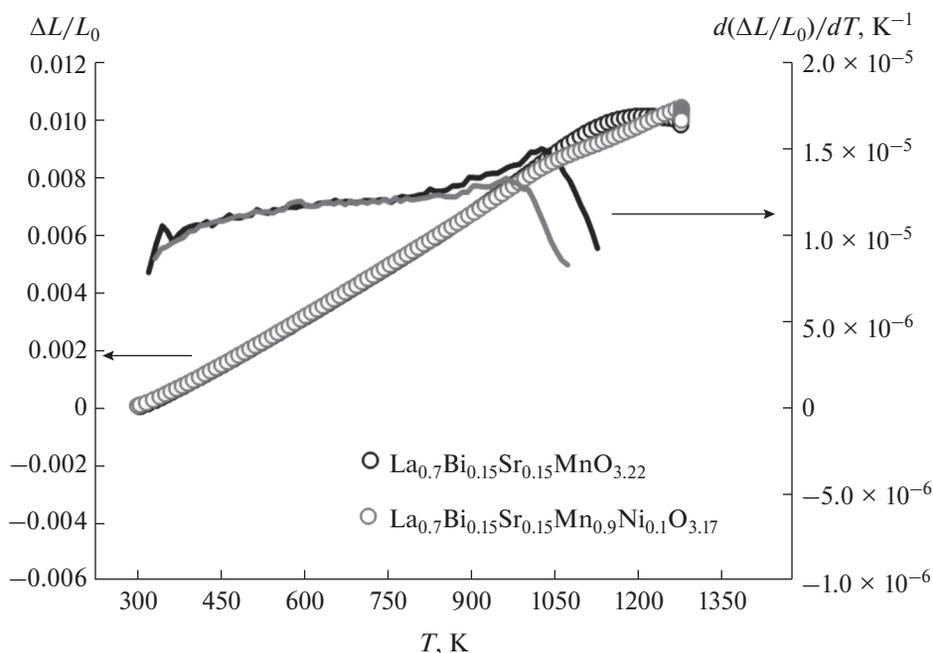


Рис. 4. Линейное изменение размеров с температурой и КТР образцов $\text{La}_{0.7}\text{Bi}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3.22}$ и $\text{La}_{0.7}\text{Bi}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3.17}$.

электронами кислорода блокирует движение электронов через связи $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$.

При заменах в В-подрешетке происходит процесс перераспределения заряда между 3d-металлами. Согласно [30], падение электропроводности манганита лантана при замещении ионов марганца на никель объясняется различной электроотрицательностью (ЭО) этих элементов (ЭО (Mn) = 1.55, ЭО (Ni) = 1.91 (по шкале Полинга)) и, следовательно, изменением распределения электронов в цепях $-\text{O}-\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}-\text{O}-$, содержащих и не содержащих никель, за счет перетяги-

вания электронной плотности кислорода к ионам никеля. Иначе говоря, ионы никеля играют роль акцепторной примеси и являются ловушками электронов согласно следующему процессу: $\text{Mn}'_{\text{Mn}} + \text{Ni}^{\times}_{\text{Mn}} = \text{Mn}^{\times}_{\text{Mn}} + \text{Ni}'_{\text{Mn}}$.

Наличие примесей в образцах оказывает существенное влияние на электропроводность при температурах < 773 К. В свою очередь, сложные оксиды, полученные с помощью цитратно-нит-

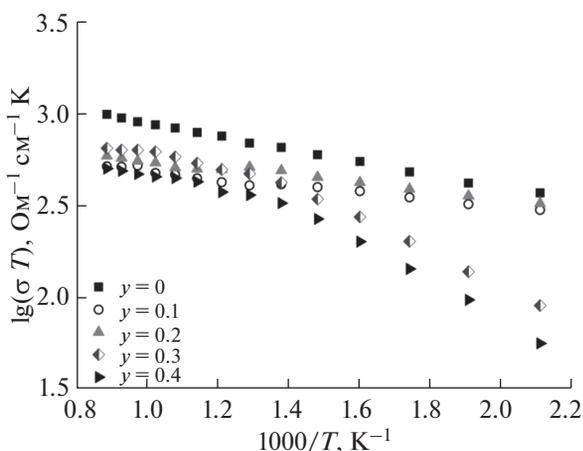


Рис. 5. Температурные зависимости электропроводности образцов $\text{La}_{0.5}\text{Bi}_{0.25}\text{Sr}_{0.25}\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3+\delta}$.

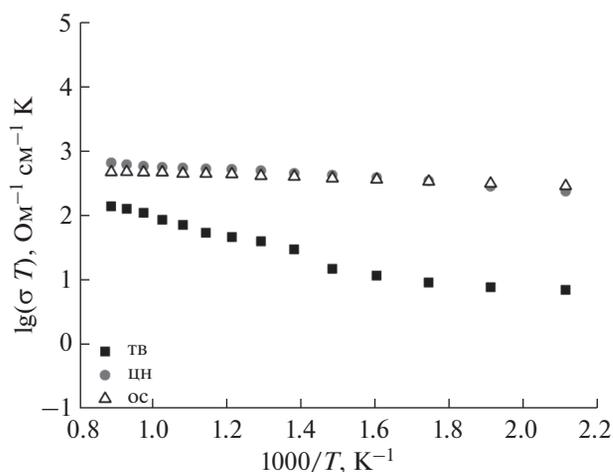


Рис. 6. Температурные зависимости электропроводности образцов $\text{La}_{0.7}\text{Bi}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3.17}$ (твердофазный, цитратно-нитратный метод и соосаждение).

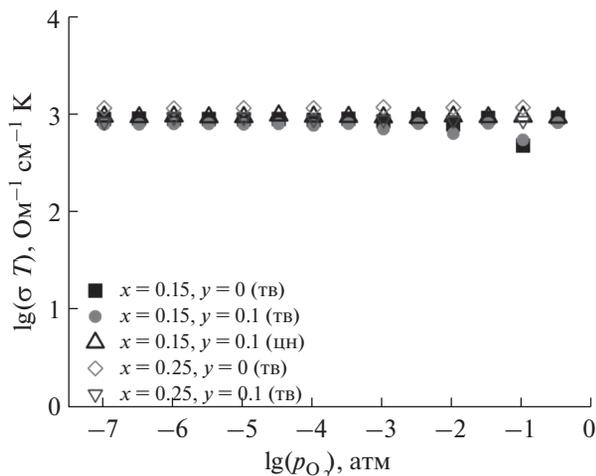


Рис. 7. Барические зависимости электропроводности образцов $\text{La}_{1-2x}\text{Sr}_x\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3+\delta}$ ($x = 0.15, 0.25, y = 0.0-0.1$) при $T = 1173$ К.

ратного метода и путем соосаждения, показали лучшие результаты (рис. 6), чем в случае твердофазного синтеза ($\sigma_{800}(\text{ТВ}) = 0.13 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, $\sigma_{800}(\text{ЦН}) = 0.62 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, $\sigma_{800}(\text{ОС}) = 0.48 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ для образца состава $\text{La}_{0.7}\text{Bi}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3.17}$). Это, вероятнее всего, обусловлено меньшим размером зерен спеченной керамики [31]. Такая ситуация в целом характерна для оксидных соединений, в частности для $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ [32, 33]. Для всех однофазных образцов рассчитана энергия активации (E_a) электропроводности, по значениям которой косвенно можно судить о механизме переноса заряда в сложных оксидах. Известно, что для веществ с малополяронным характером переноса заряда температурные зависимости электронной проводимости описываются соотношением $\sigma = \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$, где E_a – энергия активации малополяронной проводимости [34, 35]. Для всех исследованных составов значения E_a не превышают 0.5 эВ. Эти значения являются типичными для прыжкового характера переноса заряда поляронами малого радиуса [11].

Барическая зависимость электропроводности (рис. 7) при 1173 К является прямолинейной ($\lg(\sigma T) = \text{const}$) во всем исследованном диапазоне парциальных давлений кислорода (10^{-7} – 0.21 атм), что является типичной картиной для манганита лантана-стронция в данном интервале p_{O_2} [36, 37]. Независимость электропроводности от парциального давления кислорода для исследованных составов, как и для самого LSM, определяется доминирующей ролью процесса образования электронов и дырок за счет реакции диспропорционирования ионов марганца $2\text{Mn}_{\text{Mn}}^{\times} = \text{Mn}_{\text{Mn}}^{\cdot} + \text{Mn}_{\text{Mn}}^{\prime}$.

Ионы висмута не влияют на этот процесс, роль ионов никеля описана выше.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показана возможность образования твердых растворов сложного состава $\text{La}_{1-2x}\text{Sr}_x\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3+\delta}$ ($x = 0.15, 0.25; y = 0.0-0.4$) с ромбоэдрической структурой в узком концентрационном интервале ($y \leq 0.2$). Отмечено влияние размера частиц порошков на величину общей электропроводности образцов одного и того же состава. Образцы, полученные цитратно-нитратным методом и соосаждением, с размером зерен 1–5 мкм имеют значения электропроводности на порядок больше, чем при твердофазном синтезе, когда средний размер частиц составляет 10–15 мкм. Появление примесных фаз NiO, $\text{Bi}_{7.72}\text{Mn}_{0.28}\text{O}_{12.14}$ и $\text{Bi}_{1.72}\text{Sr}_{0.53}\text{O}_3$ приводит к резкому падению электропроводности при температурах ниже 773 К. Изменение парциального давления кислорода в интервале от 0.21 до 10^{-7} атм не влияет на величину общей электропроводности, что типично для манганита лантана-стронция. Роста электропроводности замещенных составов по сравнению с матричным соединением не наблюдается.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Рентгеноструктурные исследования выполнены на оборудовании ЦКП “Урал-М”, ИМЕТ УрО РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации № 4.2288.2017/4.6.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Silva F.S., Souza T.M. // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. P. 26020. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.08.105>
2. Shirai Y., Hashimoto Sh., Sato K. et al. // Solid State Ionics. 2014. V. 256. P. 83. <https://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. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.10.117>
4. Tsipis E.V., Kharton V.V. // J. Solid State Electrochem. 2008. V. 12. P. 1039. <https://doi.org/10.1007/s10008-007-0468-0>
5. Истомин С.Я., Антупов Е.В. // Успехи химии. 2013. Т. 82. № 7. С. 686. [Istomin S.Ya., Antipov E.V. // Russ.

- Chem. Rev. 2013. V. 82. № 7. P. 686. <https://doi.org/10.1070/RC2013v082n07ABEH004390>
6. *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)
 7. *Li Y., Zhang H., Liu X. et al.* // Ceram. Int. 2019. V. 45. P. 16323. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.159>
 8. *Bogush A.K., Pavlov V.I., Balyko L.V.* // Cryst. Res. Technol. 1983. V. 18. № 5. P. 589. <https://doi.org/10.1002/crat.2170180504>
 9. *Любкина И.Я., Кононюк И.Ф.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1986. Т. 22. № 6. С. 979.
 10. *Gaiduk Y.S., Kharton V.V., Naumovich E.N. et al.* // Inorg. Mater. 1994. V. 30. № 6. P. 759.
 11. *Аксенова Т.В., Гаврилова Л.Я., Черепанов В.А.* // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 12. С. 2000. [*Aksenova T.V., Gavrilova L.Ya., Cherepanov V.A.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2012. V. 86. № 12. P. 1862. <https://doi.org/10.1134/S0036024412120023>]
 12. *Gupta R.K., Choi I.-J., Cho Y.-S. et al.* // J. Power Sources. 2009. V. 187. P. 371. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.10.136>
 13. *Izgi T., Kolat V.S., Bayri N. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2014. V. 372. P. 112. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.07.037>
 14. *Li R., Qu Z., Fang J.* // Physica B. 2011. V. 406. P. 1312. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.01.023>
 15. *Chen W.-T., Sher F., Mathur N.D. et al.* // Chem. Mater. 2012. V. 24. P. 199. <https://doi.org/10.1021/cm202900v>
 16. *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>
 17. *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>
 18. *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>
 19. *Wu L., Jiang Zh., Wang Sh. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2013. V. 38. P. 2398. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.11.111>
 20. *Ullmann H., Trofimenko N., Tietz F. et al.* // Solid State Ionics. 2000. V. 138. P. 79. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00770-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00770-0)
 21. *Wincewicz K.C., Cooper J.S.* // J. Power Sources. 2005. V. 140. P. 280. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.08.032>
 22. *Каймиева О.С., Кружков Д.А., Буянова Е.С. и др.* // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 2. С. 125. [*Kaimieva O.S., Kruzikov D.A., Buyanova E.S. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. V. 64. № 2. P. 158.] <https://doi.org/10.1134/S0044457X19020107>
 23. *Kaymieva O.S., Morozova M.V., Buyanova E.S. et al.* // ECS Transactions. 2015. V. 68. P. 977. <https://doi.org/10.1149/06801.0977ecst>
 24. Powder Diffraction File PDF2 ICDD Release 2013.
 25. *Laugier J., Vochu B.* LMGP-Suite of Programs for the interpretation of X-ray Experiments/ENSP. Grenoble: Lab. Materiaux Genie Phys, 2003.
 26. *Удилов А.Е., Вылков А.И.* Пат. России № 2395832. // Бюл. изобр. 2010. № 21.
 27. *Shannon R.D.* // Acta Crystallogr. 1976. V. A32. P. 751.
 28. *Hervieu M., Mahesh R., Rangavittal N. et al.* // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 1995. V. 32. P. 79.
 29. *Каймиева О.С., Данилова В.В., Морозова М.В. и др.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2016. Т. 24. С. 135. [*Kaimieva O.S., Danilova V.V., Morozova M.V. et al.* // Chem. Sustainable Development. 2016. V. 24. P. 135.] <https://doi.org/10.15372/KhUR20160203>
 30. *Vashook V., Franke D., Zosel J. et al.* // Solid State Ionics. 2008. V. 179. P. 135. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2007.12.061>
 31. *Wandekar R.V., Wani B.N., Bharadwaj S.R.* // J. Alloys Compd. 2007. V. 433. P. 84. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.06.063>
 32. *da Conceição L., Silva C.R.B., Ribeiro N.F.P. et al.* // Mater. Charact. 2009. V. 60. P. 1417. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2009.06.017>
 33. *Shao Z., Zhou W., Zhu Zh.* // Prog. Mater Sci. 2012. V. 57. P. 804. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2011.08.002>
 34. *Чеботин В.Н.* Физическая химия твердого тела. М.: Химия, 1982. 320 с.
 35. *Мотт Н., Дэвис Э.* Электронные процессы в некристаллических веществах / Пер. с англ. под ред. Коломыйца Б.Т. М.: Мир, 1982. Т. 1. 368 с.
 36. *Kuo J.H., Anderson H.U., Sparlin D.M.* // J. Solid State Chem. 1990. V. 87. P. 55. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(90\)90064-5](https://doi.org/10.1016/0022-4596(90)90064-5)
 37. *Mizusaki J., Yonemura Y., Kamata H. et al.* // Solid State Ionics. 2000. V. 132. P. 167. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00662-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00662-7)