

## Термохимическое получение и свойства экономичных полилантаноидных манганитных материалов $\text{Ln}(\text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Pr})_x\text{Ca}_y\text{MnO}_3$ -типа с перовскитно-флюоритной структурой

Кандидаты хим. наук В. А. Горбунова<sup>1)</sup>, Л. М. Слепнева<sup>1)</sup>,  
канд. техн. наук А. В. Горбунов<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский национальный технический университет (Минск, Республика Беларусь),

<sup>2)</sup>Технологический институт аэронавтики (Сан-Жозе-дус-Кампос, Бразилия)

© Белорусский национальный технический университет, 2020  
Belarusian National Technical University, 2020

**Реферат.** Проведено физико-химическое исследование керамических материалов на основе манганитов смешанных редкоземельных элементов –  $\text{La}_{0,8-x}\text{Ln}_x\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,94}\text{Cr}_{0,04}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_3$  – электрохимического и каталитического назначения, изготовленных из нитратного сырья на базе полилантаноидного концентрата промышленного типа, соответствующего по соотношению редкоземельных элементов в нем типичной бастнезитовой руде. Для поликристаллических образцов полученных материалов выявлено формирование после спекания в воздухе при 1500 К однофазной или чаще двухфазной структуры, т. е. смеси кубических перовскитной фазы на основе низкоцериевого или дефектного в А-положении манганита и флюоритной фазы на основе  $\text{CeO}_2$  с его содержанием, меняющимся в пределах 54–98 %. Предложен механизм фазообразования, возможный при переходе к составам с повышенным содержанием церия при постоянной температуре спекания материалов. Установлено влияние химического состава и структуры данных материалов на их проводимость и плотность, достигаемые при спекании. Исследование электропроводности показало, что манганиты имеют полупроводниковый (*p*-типа) механизм переноса заряда в температурной области (300–1270) К. Максимальная проводимость в пределах диапазона (290–1270) К достигается в данной низкоцериевой системе бастнезитового типа для двухфазного материала с составом  $\text{La}_{0,8-x}\text{Ln}_x\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,94}\text{Cr}_{0,04}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_3$  при  $x = 0,6$  и составляет 39 См/см при плотности керамического образца 50 % от теоретической. Замещенные по лантану манганитные материалы, такие как изученные авторами полилантаноидные, могут обеспечить снижение стоимости изготовления электрохимических и других устройств на их основе с учетом ценовой динамики на рынках редкоземельного сырья за последнее десятилетие.

**Ключевые слова:** керамические электропроводные материалы, полилантаноидные манганиты, бастнезит, термохимический синтез, двухфазные композиты, перовскитно-флюоритная структура, фазовый состав, электропроводность, полупроводники, электрохимические материалы

**Для цитирования:** Горбунова, В. А. Термохимическое получение и свойства экономичных полилантаноидных манганитных материалов  $\text{Ln}(\text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Pr})_x\text{Ca}_y\text{MnO}_3$ -типа с перовскитно-флюоритной структурой / В. А. Горбунова, Л. М. Слепнева, А. В. Горбунов // *Наука и техника*. 2020. Т. 19, № 6. С. 528–535. <https://doi.org/10.21122/2227-1031-2020-19-6-528-535>

## Thermochemical Preparation and Properties of Low-Cost Polylanthanide Manganite Materials of $\text{Ln}(\text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Pr})_x\text{Ca}_y\text{MnO}_3$ -Type with Perovskite-Fluorite Structure

V. A. Gorbunova<sup>1)</sup>, L. M. Sliapniova<sup>1)</sup>, A. V. Gorbunov<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Belarusian National Technical University (Minsk, Republic of Belarus),

<sup>2)</sup>Aeronautics Institute of Technology (São José dos Campos, Brazil)

**Abstract.** A physical and chemical investigation of ceramic materials based on manganites of mixed rare earth elements –  $\text{La}_{0,8-x}\text{Ln}_x\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,94}\text{Cr}_{0,04}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_3$  – for electrochemical and catalytic applications has been carried out, and they

### Адрес для переписки

Горбунова Вера Алексеевна  
Белорусский национальный технический университет  
ул. Б. Хмельницкого, 9,  
220013, г. Минск, Республика Беларусь  
Тел.: +375 17 293-92-71  
[chemistry@bntu.by](mailto:chemistry@bntu.by)

### Address for correspondence

Gorbunova Vera A.  
Belarusian National Technical University  
9, B. Khmel'nitskogo str.,  
220013, Minsk, Republic of Belarus  
Tel.: +375 17 293-92-71  
[chemistry@bntu.by](mailto:chemistry@bntu.by)

were obtained from nitrate feedstock based on industrial-type polylanthanide concentrate, which corresponds to typical bastnaesite ore on the ratio of rare-earth elements in it. For polycrystalline samples of the obtained materials, the formation of single-phase structure or more often two-phase one has been identified after sintering in air at 1500 K, i. e., a the mixture of cubic perovskite phase based on low-cerium or A-site deficient manganite and a fluorite phase based on  $\text{CeO}_2$  with dioxide content of 54–98 %. A phase formation mechanism has been proposed, which is possible during the transition to compositions with rising cerium content at a constant sintering temperature of manganite materials. The effect of the chemical composition and structure of the materials on their conductivity and density, reached by the sintering, has been established in the paper. Investigation of electrical conductivity has shown that in the manganites the semi-conductive behavior/ charge transfer mechanism (*p*-type) is realized at the temperature range of (300–1270) K. The maximum conductivity within the range of (290–1270) K is achieved in this low-cerium bastnaesite-type system for a two-phase material with the composition  $\text{La}_{0,8-x}\text{Ln}_x\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,94}\text{Cr}_{0,04}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_3$  at  $x = 0.6$  and is 39 S/cm at a density level of 50 % of the theoretical one for a ceramic sample. Manganite materials with lanthanum substitution, such as investigated polylanthanide-based ones, can provide a lower cost for fabrication of electrochemical and other devices based on them, taking into account the complex prices dynamics on the markets of rare-earth raw materials during the last decade.

**Keywords:** ceramic conductive materials, polylanthanide-based manganites, bastnaesite, thermochemical synthesis, two-phase composites, perovskite-fluorite structure, phase composition, electrical conductivity, semiconductors, electrochemical materials

**For citation:** Gorbunova V. A., Sliapniova L. M., Gorbunov A. V. (2020) Thermochemical Preparation and Properties of Low-Cost Polylanthanide Manganite Materials of  $\text{Ln}(\text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Pr})_x\text{Ca}_y\text{MnO}_3$ -Type with Perovskite-Fluorite Structure. *Science and Technique*. 19 (6), 528–535. <https://doi.org/10.21122/2227-1031-2020-19-6-528-535> (in Russian)

## Введение

Сложные оксиды переходных и редкоземельных элементов (РЗЭ) со структурой перовскита ( $\text{ABO}_3$ ), например манганиты, хромиты, кобальтиты, играют важную роль в современных технологиях. Они нашли применение в качестве электропроводящих, магнитных, каталитических и конструкционных материалов [1].

В настоящее время представляют интерес сложнооксидные композиции, сочетающие перовскитную и флюоритную фазы. Так, композиционные манганиты РЗЭ, включающие фазы перовскита ( $\text{LaMnO}_3$ ) и флюорита ( $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$ ), интересны в качестве катодов высокотемпературных топливных элементов с твердым электролитом (SOFC – solid oxide fuel cells), а также катализаторов окисления углеводородов и вредных газовых компонентов выбросов от сжигания топлив [2]. Высокая эффективность катодов на основе композиционных манганитов РЗЭ обеспечивается сочетанием двух фаз, обладающих как высокой электронной (перовскитная  $\text{LaMnO}_3$ ), так и кислород-ионной проводимостями (кубическая флюоритная  $\text{CeO}_2$ ). Также известно, что сочетание перовскитной и флюоритной фаз в сложнооксидных каталитических системах обеспечивает высокую термическую стабильность катализаторов [3].

Особенностью структуры перовскита является его способность аккумулировать в себе элементы в различных степенях окисления. Со-

здание разнообразных перовскитно-флюоритных композиций ( $\text{LaMnO}_3\text{--CeO}_2$ ) возможно путем замены чистых соединений лантана при синтезе  $\text{LaMnO}_3$  на полилантаноидные концентраты гидрометаллургического или отходного происхождения, что может дать новые интересные возможности для химического и структурного дизайна этих материалов (для каталитических, электрохимических и магнито-резистивных применений) и одновременного снижения стоимости их получения [4–16].

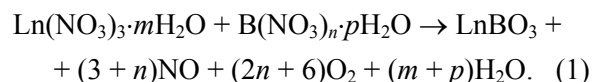
Для проводимого исследования был выбран следующий подход: на основе базовой перовскитной структуры манганита лантана путем замены соединений чистого лантана на более дешевый полилантаноидный концентрат ( $\text{Ln} = \text{La}_{0,598}\text{Nd}_{0,187}\text{Ce}_{0,131}\text{Pr}_{0,084}\text{Sr}_{0,004}\text{Ca}_{0,002}$ ) термохимическим методом получить замещенные манганиты состава  $\text{La}_{0,8-x}\text{Ln}_x\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,94}\text{Cr}_{0,04}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_3$  (где  $x = 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ ; Ln – смесь РЗЭ цериевой группы (La, Ce, Nd, Pr)) и определить их химический, фазовый составы и электропроводность сложнооксидных композиций в зависимости от степени замещения  $x$  в них лантана. Выбор состава материалов данной серии по В-положению был обусловлен показанной ранее предпочтительностью такой комбинации для получения ряда эффективных материалов электрохимического назначения [15–17]. Синтез сложнооксидных порошков выполнен на основе полилантаноидного нитратного концентрата бастнезитового типа.

Такое редкоземельное сырье для синтеза манганитных материалов авторы использовали в связи с тем, что к настоящему времени для синтеза манганитов РЗЭ, кобальтитов, хромитов и никелатов применялись, как правило, химически чистые и даже высокочистые (99,9 % чистоты) соединения РЗЭ, в первую очередь лантана. По сравнению с такими соединениями (в форме оксидов, нитратов или карбонатов) значительно более дешевыми (в 5–10 раз) являются промышленные полилантаноидные концентраты, которые в основном представляют собой полупродукты переработки редкоземельных руд (бастнезита, лопарита, монацита и др.). Эти концентраты содержат набор РЗЭ (La, Ce, Nd, Pr, Sm, т. е. металлов цериевой группы) в различном процентном соотношении в зависимости от вида редкоземельного сырья и способа его переработки [1, 18]. Бастнезит, как известно, является крупнейшим источником получения РЗЭ цериевой группы (разведанные его запасы составляют более 200 млн т) [1]. Его рудные залежи содержат около 10 % бастнезита (состоящего в основном из карбонатов цериевых РЗЭ). Химический состав бастнезита в среднем следующий, мас. %:  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  (58–76),  $\text{CO}_2$  (19–20), F (6–8,5),  $\text{P}_2\text{O}_5$  (1–2), Fe (до 1), Si (до 1),  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (до 5). По составу типичный промышленный концентрат, производимый из бастнезитовой руды (марки Molycorp 5248 (США) – нитратный), имеет средний состав, мас. %:  $\text{La}_2\text{O}_3$  – 17,4,  $\text{CeO}_2$  – 3,3,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  – 2,1,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  – 4,7, сумма CaO и SrO – 0,5 [1, 4, 8, 17].

#### Методика исследования и результаты экспериментов

Получение образцов манганитных материалов осуществлялось термическим разложением растворов смеси азотнокислых солей марганца, кальция и РЗЭ (нитрат лантана и нитратный полилантаноидный концентрат) при температуре (1170–1270) К. Данный метод синтеза выбрали по следующей причине. Как известно из научных трудов, наилучшими электрофизическими и электрохимическими свойствами обладают  $\text{ABO}_3$ -соединения, полученные в окислительной среде (на воздухе или в кислороде) [2, 19–21]. Процессы термохимического синтеза как манганитов, так и кобальтитов,

хромитов и никелатов смешанных РЗЭ из гидратированных азотнокислых солей, схематично (в виде брутто-реакции) можно представить следующим образом:



При этом для процесса разложения безводного нитрата лантана до оксида тепловой эффект химического процесса (1) составляет  $\Delta H_{298}^0 = 2,45$  МДж/кг  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Как видно из реакции, термическое разложение нитратов сопровождается значительным выделением паров как NO, так и  $\text{O}_2$ , что приводит к повышению парциального давления кислорода локально в зоне реакции. А это, в свою очередь, способствует более эффективному синтезу  $\text{ABO}_3$ -материалов (прежде всего за счет сокращения времени синтеза порошков и снижения температуры до (1070–1170) К) и позволяет получить манганиты и другие  $\text{ABO}_3$ -материалы с улучшенными параметрами.

Полученный таким путем оксидный порошковый продукт размалывали до достижения среднего размера частиц 5–10 мкм. Затем из полиоксидных порошков с использованием операций холодного изостатического прессования (в качестве связующего применяли поливиниловый спирт) и изотермического спекания в воздушной атмосфере при 1500 К в течение 2,5 ч при давлении 0,1 МПа изготавливали керамические образцы прямоугольной формы. Плотность образцов после спекания определяли стандартным пикнометрическим методом. Химический состав синтезированных материалов определен (табл. 1) микрозондовым анализом на приборе РЕМ-100У (совместно с лабораторией физико-химических методов анализа Института природопользования НАН Беларуси).

Фазовый состав и структура образцов синтезированных материалов исследовались (совместно с НИЛ металлофизики Института порошковой металлургии НАН Беларуси) методом рентгенофазового анализа (РФА) с применением дифрактометра ДРОН-3, использующего монохроматическое  $\text{Cu-K}\alpha$ -излучение и никелевый фильтр.

Таблица 1

Состав исследованных манганитных материалов  $\text{La}_{0,8-x}\text{Ln}_x\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,94}\text{Cr}_{0,04}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3\pm\delta}$ -серии и их электропроводность  
Composition of the studied  $\text{La}_{0,8-x}\text{Ln}_x\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,94}\text{Cr}_{0,04}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3\pm\delta}$ -series manganite materials and their electrical conductivity

№ образца	Химический состав материала		Максимальная проводимость материала $S_{\text{max}}$ в интервале (293–1273) К, См/см
	Схематичный	Полный	
1	$\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,94}\text{Cr}_{0,04}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3\pm\delta}$	$\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,94}\text{Cr}_{0,04}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3\pm\delta}$	21,28
2	$\text{La}_{0,6}\text{Ln}_{0,2}\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,94}\text{Cr}_{0,04}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3\pm\delta}$	$\text{La}_{0,720}\text{Nd}_{0,037}\text{Ce}_{0,026}\text{Pr}_{0,017}\text{Ca}_{0,200}\text{Sr}_{0,001}\text{Mn}_{0,94}\text{Cr}_{0,04}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3\pm\delta}$	18,59
3	$\text{La}_{0,4}\text{Ln}_{0,4}\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,94}\text{Cr}_{0,04}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3\pm\delta}$	$\text{La}_{0,639}\text{Nd}_{0,075}\text{Ce}_{0,052}\text{Pr}_{0,034}\text{Ca}_{0,201}\text{Sr}_{0,002}\text{Mn}_{0,94}\text{Cr}_{0,04}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3\pm\delta}$	26,88
4	$\text{La}_{0,2}\text{Ln}_{0,6}\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,94}\text{Cr}_{0,04}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3\pm\delta}$	$\text{La}_{0,559}\text{Nd}_{0,112}\text{Ce}_{0,079}\text{Pr}_{0,050}\text{Ca}_{0,201}\text{Sr}_{0,002}\text{Mn}_{0,94}\text{Cr}_{0,04}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3\pm\delta}$	40,17
5	$\text{Ln}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,94}\text{Cr}_{0,04}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3\pm\delta}$	$\text{La}_{0,478}\text{Nd}_{0,150}\text{Ce}_{0,105}\text{Pr}_{0,067}\text{Sr}_{0,003}\text{Ca}_{0,202}\text{Mn}_{0,94}\text{Cr}_{0,04}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3\pm\delta}$	35,82
<b>Примечание.</b> Ln = $\text{La}_{0,598}\text{Nd}_{0,187}\text{Ce}_{0,131}\text{Pr}_{0,084}\text{Sr}_{0,004}\text{Ca}_{0,002}$ .			

Параметр элементарной кристаллической ячейки  $a$  идентифицированных фаз получили с использованием прецизионных методов расчета, в том числе аппроксимационной зависимости Нельсона – Райли. Исследование проводили на базе программного комплекса автоматизированного структурного анализа PDWIN (программа X-Ray, версия 2.1) с применением дифрактометров ДРОН-3, работающих с  $\text{Cu-K}\alpha$ -излучением в диапазонах дифракционного угла  $2\theta = 20^\circ$ – $120^\circ$ , с применением непрерывного режима и пошаговой съемки с шагом  $0,01^\circ$ – $0,10^\circ$ . При фазовой идентификации использовались справочные данные для следующих фаз: гексагональной  $\text{LaMnO}_{3,15}$ ; моноклинной  $\text{LaMn}_7\text{O}_{12}$ ; орторомбической  $\text{LaMnO}_3$  (№ 33–713, 35–1353 по международной картотеке ICDD); орторомбических  $\text{La}_2\text{MnO}_{4,15}$ ,  $\text{La}_8\text{Mn}_8\text{O}_{23}$ ,  $\text{La}_4\text{Mn}_4\text{O}_{11}$ ; тетрагональной  $\text{La}_2\text{MnO}_4$ ; кубической  $\text{CeO}_2$ ; гексагональной  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  (№ 23–1048);  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (№ 24–734, 16–154, 13–162, 4–732) и некоторых других. Относительная погрешность определения содержания фаз в изученных манганитных материалах не превышала 7,00 %, а точность определения параметров элементарной кристаллической ячейки составляла 0,03–0,04 %.

Для измерения электропроводности синтезированных керамических образцов применяли четырехзондовый метод, характеризующийся умеренным уровнем относительной погрешности (3–4 % от регистрируемых абсолютных значений) [21]. Измерение проводимости образцов осуществляли в температурном интер-

вале (290–1370) К на воздухе при атмосферном давлении.

Для поликристаллических образцов синтезированных полилантаноидных манганитов данные рентгенографических измерений указывают на формирование после спекания однофазной или чаще двухфазной структуры (перовскитная (I) + флюоритная (II) фазы с кубическими решетками). Формирование перовскитной фазы в полилантаноидных манганитах сопровождается образованием устойчивой кубической флюоритной фазы на основе  $\text{CeO}_2$ , которая, по-видимому, за счет структурного изоморфизма способствует кристаллизации перовскита в кубической сингонии. Исходя из полученных данных, можно предположить следующую схему фазообразования в материалах на основе смешанных манганитов РЗЭ полученной серии  $\text{La}_{0,8-x}\text{Ln}_x\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,94}\text{Cr}_{0,04}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_3$  в зависимости от доли полилантаноидного концентрата ( $x = 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ ) (рис. 1). Для образцов составов с  $x = 0$  и  $x = 0,2$  установлено наличие преимущественно одной перовскитной кубической фазы, с  $x = 0,4$  – преимущественно двух фаз: перовскитной кубической фазы дефектного полилантаноидного манганита типа  $\text{A}_{0,90}\text{BO}_3$  и кубической «среднецериевой» фазы с содержанием  $\text{CeO}_2$  в твердом растворе  $\text{CeO}_2$ – $\text{Ln}_2\text{O}_3$  50–80 мол. %, с  $x = 0,6$  и  $x = 0,8$  – преимущественно двух фаз: перовскитной кубической фазы дефектного полилантаноидного манганита типа  $\text{A}_{0,92}\text{BO}_3$  и флюоритной кубической «высокоцериевой» фазы с содержанием  $\text{CeO}_2$  в твердом растворе  $\text{CeO}_2$ – $\text{Ln}_2\text{O}_3$  до 95–98 мол. %.

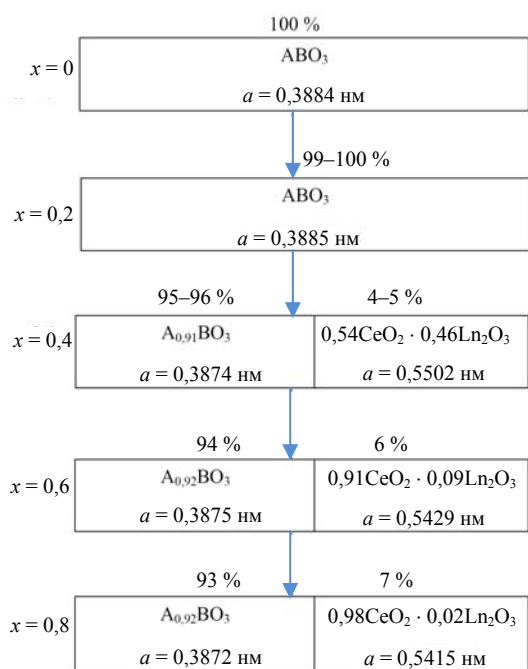


Рис. 1. Схема фазообразования в полилантаноидных керамических материалах  $\text{La}_{0,8-x}\text{Ln}_x\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,94}\text{Cr}_{0,04}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3\pm\delta}$  бастнезитового типа в зависимости от стехиометрического состава (степени замещения  $x$ ) материала

Fig. 1. Scheme of phase formation in polylanthanide ceramic materials  $\text{La}_{0,8-x}\text{Ln}_x\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,94}\text{Cr}_{0,04}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3\pm\delta}$  of bastnaesite type depending on stoichiometric composition (substitution  $x$ ) of material

Данный механизм трансформации фаз в серии полилантаноидных манганитов  $\text{La}_{0,8-x}\text{Ln}_x\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,94}\text{Cr}_{0,04}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_3$  бастнезитового типа позволяет объяснить характер изменения параметра элементарной кристаллической ячейки перовскитной кубической фазы  $a$  в зависимости от  $x$  (рис. 2). Незначительное увеличение параметра  $a$  ячейки при переходе от  $x = 0$  к  $x = 0,2$  связано, скорее всего, с размещением в А-положении манганита замещающей лантан полилантаноидной смеси, в том числе церия в виде  $\text{Ce}^{+3}$ . Вероятно, при концентрациях церия в системе до 5 мол. % он входит в  $\text{ABO}_3$ -структуру перовскита и стабилизируется там в виде ионов  $\text{Ce}^{+3}$ . При более высоких концентрациях церия в системе (более 5 %, т. е. при  $x > 0,2$ ) наблюдается формирование церием отдельной флюоритной кубической фазы, стабилизированной различающимся в зависимости от  $x$  количеством трехвалентных оксидов лантана, неодима и празеодима, в результате чего формируется дефектная по А-положению перовскитная фаза полилантаноидного манганита. При  $x = 0,4$  образуется максимально дефектный манганит со стехио-

метрией  $\text{A}_{0,91}\text{BO}_3$  с наименьшим значением параметра  $a$ . Резкое уменьшение значения данного параметра решетки при переходе от состава с  $x = 0,2$  к  $x = 0,4$  связано как с отсутствием некоторой части катионов в А-положении (т. е. с катионной дефектностью фазы), так и с переходом части ионов марганца с большим кристаллохимическим радиусом  $\text{Mn}^{+3}$  ( $r = 0,070$  нм) в ионы  $\text{Mn}^{+4}$  ( $r = 0,052$  нм) с меньшим радиусом для компенсации отрицательного заряда, возникшего за счет А-катионной дефицитности. При переходе же от  $x = 0,4$  ( $a = 0,3874$  нм) к  $x = 0,6$  ( $a = 0,3875$  нм) и далее к  $x = 0,8$  ( $a = 0,3872$  нм) наблюдается стабилизация параметра кубической перовскитной фазы с некоторой тенденцией к ее уменьшению, что обусловлено, вероятно, снижением эффективного (среднего) радиуса РЗЭ в А-положении (так как доля РЗЭ с радиусом, меньшим, чем у лантана  $\text{La}^{+3}$  ( $r = 0,104$  нм), растет), а именно – за счет ионов  $\text{Nd}^{+3}$  ( $r = 0,099$  нм),  $\text{Ce}^{+3}$  ( $r = 0,102$  нм) и  $\text{Pr}^{+3}$  ( $r = 0,100$  нм) [1].

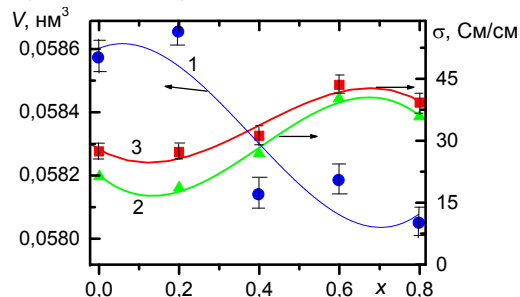


Рис. 2. Объем элементарной ячейки перовскитной кубической фазы (1) керамических материалов состава  $\text{La}_{0,8-x}\text{Ln}_x\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,94}\text{Cr}_{0,04}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_3$ , электропроводность  $\sigma$  образцов данных материалов в области температур (290–1270) К (2) и максимальная проводимость  $\sigma_{\text{max-50}}$  (3) данной перовскитной фазы (приведенная к 50%-й пористости материала) в зависимости от содержания полилантаноидной смеси в материалах данной серии (от степени замещения  $x$ )

Fig. 2. Unit cell volume of perovskite cubic phase (1) ceramic materials of  $\text{La}_{0,8-x}\text{Ln}_x\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,94}\text{Cr}_{0,04}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_3$  composition, electrical conductivity of  $\sigma$  samples of these materials in the temperature range (290–1270) K (2) and maximum conductivity  $\sigma_{\text{max-50}}$  (3) of the given perovskite phase (reduced to 50% material porosity) depending on content of polylanthanide mixture in materials of this series (at substitution  $x$ )

Для выяснения валентного состояния ионов церия в перовскитной фазе полилантаноидных манганитов были выполнены экспериментальные измерения методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на электронном спектрометре ЭС-2401 в интервале энергий 10–1120 эВ с использованием MgK $\alpha$ -из-

лучения. В результате установлено, что с достаточной долей вероятности можно считать, что в перовскитной фазе, в частности в однофазном образце  $\text{La}_{0,6}\text{Ln}_{0,2}\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,94}\text{Cr}_{0,04}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_3$ , церий находится в трехвалентном состоянии (обнаружен сдвиг энергии связи для  $3d_{5/2}$  электронов церия на 5,8 эВ от стандартного для  $\text{Ce}^0$  значения 882 эВ в сторону меньших энергий). Отметим, что для двухфазного по рентгенографическим данным образца  $\text{La}_{0,2}\text{Ln}_{0,6}\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,94}\text{Cr}_{0,04}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_3$  (т. е. содержащего ионы  $\text{Ce}^{+4}$  в составе  $\text{CeO}_2$ -фазы) по данным РФЭС имеет место уже сдвиг энергии связи для  $3d_{5/2}$  электронов церия на 7,8 эВ от стандартного для  $\text{Ce}^0$  значения. Таким образом, низкая растворимость  $\text{Ce}^{+4}$  в перовскитах [18, 19, 21], а также катионов  $d$ -металлов в  $\text{CeO}_2$ -фазе делает возможным получение материала с однородным распределением частиц перовскита и флюорита, т. е. фактически нанокомпозита.

Температурные зависимости электропроводности материалов на основе полилантаноидных манганитов с различной степенью замещения  $x$  получены в диапазоне (290–1370) К на воздухе. При этом установлено, что манганиты исследованной серии имеют полупроводниковый ( $p$ -типа) механизм переноса заряда в температурной области (300–1270) К. Сложность интерпретации температурных зависимостей проводимости связана с особенностями исследуемых образцов – с двухфазностью, достаточно высокой пористостью и поликристаллическостью. Зарегистрированные перегибы на температурных кривых проводимости как однофазных, так и двухфазных материалов связаны, скорее всего, с влиянием пористости керамических образцов на электропроводность, а также с возможной кристаллизацией малопротянутой флюоритной фазы по границам зерен электропроводящей перовскитной фазы. На рис. 2 представлены найденные концентрационные зависимости проводимости композиционного перовскитно-флюоритного материала от доли  $x$  полилантаноидного концентрата в манганите. Максимальная величина проводимости 40,2 См/см в температурном интервале (290–1270) К характерна для манганита со степенью замещения  $x = 0,6$  ( $\text{La}_{0,2}\text{Ln}_{0,6}\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,94}\text{Cr}_{0,04}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_3$ ) при 1200 К (что соответствует уровню 39 См/см при пересчете плотности керамического образца на 50 % от его теоретической плотности по данным рентгенофазового анализа). Также на рис. 2 представлена динамика проводимости и параметра кристаллической ячейки  $a$  отдельно

для кубической перовскитной фазы в зависимости от доли  $x$  полилантаноидного концентрата в манганите (для оценки электропроводности отдельной перовскитной фазы в двухфазном полилантаноидном манганите сделан расчет по методу Ю. Н. Крючкова, разработанному для описания проводимости двухфазных композитов [22, 23]). Это требует, в частности, учета перколяционной теории проводимости многофазных пористых сред, являющейся разновидностью теории критических состояний [23]. Для материалов, имевших двухфазную кристаллическую структуру, для оценки электропроводности отдельно перовскитной фазы использовали зависимость из [23], описывающую (с погрешностью ~10 %) проводимость композитов из смеси двух сортов сферических частиц:

$$\sigma_{\text{com}} = \left[ (\sigma_I - \sigma_{II}) \left( (C_I - C_{\text{Iкр}}) / (1 - C_{\text{Iкр}}) \right)^{1,8 \pm 0,2} \right] + \sigma_{II}, \quad (2)$$

где  $\sigma_I$ ,  $\sigma_{II}$  – проводимость матричной фазы (в рассматриваемом случае фазы I – перовскитной) и добавки (фазы II);  $C_I$  – объемная концентрация матричной фазы в трехмерном композите (допускались унидисперсность и изометричность частиц фаз I и II);  $C_{\text{Iкр}} \approx 0,157$  – приближенное значение критической перколяционной концентрации проводящей (перовскитной) фазы [22].

Таким образом, уменьшение параметра  $a$ , связанное с образованием дефектного по А-положению манганита при переходе от состава с  $x = 0,2$  к  $x = 0,4$ , сопровождается ростом удельной электропроводности манганитных образцов. Переход части ионов  $\text{Mn}^{+3}$  в ионы  $\text{Mn}^{+4}$  (для компенсации катионной дефицитности по А-положению манганита) приводит не только к уменьшению параметра элементарной ячейки, но и способствует росту проводимости перовскитной фазы за счет увеличения концентрации носителей заряда  $\text{Mn}^{+4}$ , так как перенос заряда в данного типа керамических материалах обычно осуществляется перескоком электронной дырки по цепочке  $\text{Mn}^{+3}\text{--O--Mn}^{+4}$  [2, 10, 21].

## ВЫВОДЫ

1. Полученные экспериментальные данные показали, что степень замещения лантана на полилантаноидную смесь (La, Ce, Nd, Pr) в кальцийсодержащих манганитах изученной  $\text{La}_{0,8-x}\text{Ln}_x\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,94}\text{Cr}_{0,04}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3 \pm d}$ -серии

оказывает существенное влияние на структуру, фазовый состав и проводимость керамических материалов на их основе. Частично замещенные по лантану манганитные материалы, в частности полилантаноидный состав  $\text{La}_{0,2}\text{Ln}_{0,6}\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,94}\text{Cr}_{0,04}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3\pm\delta}$  (с уровнем проводимости больше, чем у незамещенного по лантану  $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,94}\text{Cr}_{0,04}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3\pm\delta}$ , могут обеспечить снижение стоимости изготовления электрохимических и других устройств на основе данных материалов и улучшить их экономичность, даже с учетом нестабильной ценовой динамики на рынках редкоземельного сырья за последнее десятилетие [18, 24].

2. Синтезированные сложнооксидные перовскитно-флюоритные композиты могут быть рекомендованы как перспективные каталитические материалы, в том числе для дальнейшего изучения их каталитической активности в реакциях окисления органических соединений и CO [3, 5, 8, 9], а также использованы в качестве катодного материала современных видов топливных элементов [10, 11, 19] (в том числе SOFC).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. The Rare Earth Elements: Fundamentals and Applications / Ed. by D. A. Atwood. Chichester, West Sussex: John Wiley & Sons, Ltd. 2012. 606 p.
2. Батуев, Л. И. Сложные высокодисперсные оксиды со структурами перовскита/флюорита: особенности структуры и активность в реакциях глубокого окисления / Л. И. Батуев. Томск, 2006.
3. Synthesis and Properties of Nanocomposites with Mixed Ionic-Electronic Conductivity on the Basis of Oxide Phases with Perovskite and Fluorite Structures / V. A. Sadykov [et al.] // Glass Physics and Chemistry. 2007. Vol. 33, No 4. P. 320–334. <https://doi.org/10.1134/s1087659607040049>.
4. Carolan, M. F. Compositions Capable of Operating under High Oxygen Partial Pressures for Use in Solid-State Oxygen Producing Devices: US Patent No 5817597 / M. F. Carolan, P. N. Dyer, S. A. Motika. Publ. date 13.03.1995.
5. Doped Ceria-LaMeO<sub>3</sub> (Me = Mn, Fe, Co) Nanocomposites: Synthesis via Mechanochemical Activation Route and Properties / L. A. Isupova [et al.] // Materials Research Society Symposium Proceedings. 2006. Vol. 885E. P. 83–88.
6. Effect of Multielement Doping on Low-Field Magnetotransport in  $\text{La}_{0,7-x}\text{Mm}_x\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$  ( $0.0 \leq x \leq 0.45$ ) Manganite / P. K. Siwach [et al.] // Journal of Magnets and Magnetic Materials. 2009. Vol. 321, No 12. P. 1814–1820. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2008.11.108>.
7. Mixed Rare Earth Oxides Derived from Monazite Sand as an Inexpensive Precursor Material for Room Temperature Magnetic Refrigeration Applications / B. Arun [et al.] // Materials Research Bulletin. 2017. Vol. 94. P. 537–543. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.07.006>.
8. Mixed-Phase Ceramic Oxide Three Way Catalyst Formulations and Methods for Preparing the Catalysts: Patent US No 7641875-B1 / S. J. Golden' Publ. date 2010/01/05.
9. Total Oxidation of Methane and Chlorinated Hydrocarbons on Zirconia Supported  $\text{A}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  Catalysts / K. Stephan [et al.] // Chemical Engineering and Technology. 2004. Vol. 27, No 6. P. 687–693. <https://doi.org/10.1002/ceat.200400042>.
10. One Pot Synthesis of Mixed Ionic-Electronic Conducting Nanocomposites Comprised of Fluorite-Like and Perovskite-Like Phases as Catalytic Materials for SOFC / V. Sadykov [et al.] // Materials Research Society Symposium Proceedings. 2006. Vol. 900E. P. 380–385.
11. Oxide Cathodes for Electrochemical Devices Made with the Use of a Nanostructured Composition Material / I. Yu. Yaroslavl'tsev [et al.] // Russian Journal of Electrochemistry. 2012. Vol. 48, No 10. P. 981–985. <https://doi.org/10.1134/s1023193512100138>.
12. Investigation of Heterostructure Formed from Hole- and Electron-Doped Lanthanum Manganites / B. Vengalis [et al.] // Acta Physica Polonica, Ser A. 2005. Vol. 107, No 2. P. 290–293. <https://doi.org/10.12693/aphyspola.107.290>.
13. The Effect of the Annealing Temperature on the Structural and Magnetic Properties of the Manganites Compounds / S. Othmani [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. 2009. Vol. 475, No 1–2. P. 46–50. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.08.005>.
14. Effect of Fe and Co Doping on Electrical and Thermal Properties of  $\text{La}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Mn}_{1-x}(\text{Fe}, \text{Co})_x\text{O}_3$  Manganites / D. Varshney [et al.] // Materials Research Bulletin. 2013. Vol. 48, No 11. P. 4606–4613. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.07.062>.
15. Gamanovich, N. M. Oxidation of Alcohol-Ammonia Mixtures in High-Temperature Fuel Cell with Various Electrodes / N. M. Gamanovich, V. A. Gorbunova, G. I. Novikov // Russian Journal of Applied Chemistry. 2001. Vol. 74, No 5. P. 746–749.
16. High-Temperature Fuel Cell Operating on Products of Incomplete Charcoal Combustion / N. M. Gamanovich [et al.] // Russian Journal of Applied Chemistry. 2001. Vol. 74, No 2. P. 335–337.
17. Low Cost Stable Air Electrode Material for High Temperature Solid Oxide Electrolyte Electrochemical Cells: Patent US N 5686198 / L. J. H Kuo [et al.]; Publ. date 11.11.1997.
18. Krishnamurthy, N. The Rare Earths // Extractive Metallurgy of Rare Earths / N. Krishnamurthy, C. K. Gupta. 2<sup>nd</sup> ed. CRC Press, 2015. P. 1–84. <https://doi.org/10.1201/b19055>.
19. Ищенко, А. В. Исследование микроструктуры материалов катодов, анодов и электролитов твердооксидных топливных элементов методом просвечивающей электронной микроскопии / А. В. Ищенко. Новосибирск, 2017.
20. Кудренко, Е. А. Структурные перестройки в сложных оксидах РЗЭ, полученных из аморфного нанокристаллического состояния / Е. А. Кудренко. Черноголовка, 2007.
21. Пальгуйев, С. Ф. Высокотемпературные оксидные электронные проводники для электрохимических устройств / С. Ф. Пальгуйев, В. К. Гильдерман, В. И. Земцов. М.: Наука, 1990. 197 с.
22. Kryuchkov, Y. N. Special Features of Percolation Estimation of the Conductivity of Disperse and Bidisperse Systems / Y. N. Kryuchkov // Refractories and Industrial Ceramics. 1998. Vol. 39, No 5–6. P. 209–211. <https://doi.org/10.1007/bf02764275>.

23. Kryuchkov, Y. N. Percolation Estimation of the Conductivity and Elasticity of Heterogeneous Two-Phase Systems / Y. N. Kryuchkov // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2000. Vol. 34. P. 281–285. <https://doi.org/10.1007/bf02755976>.
24. Voncken, J. H. L. Recycling of Rare Earths, in the Rare Earth Elements / J. H. L. Voncken // *Springer Briefs in Earth Sciences*. Springer: Cham, Switzerland, 2016. P. 115–127. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-26809-5\\_7](https://doi.org/10.1007/978-3-319-26809-5_7).

Поступила 02.04.2020

Подписана в печать 09.06.2020

Опубликована онлайн 30.11.2020

## REFERENCES

1. Atwood D. A. (ed.) (2012) *The Rare Earth Elements: Fundamentals and Applications*. Chichester, West Sussex: John Wiley & Sons, Ltd. 606.
2. Batuev L. I. (2006) *Complex Highly Dispersed Oxides with Perovskite and Fluorite Structures: Structural Features and Activity in Deep Oxidation*. Tomsk (in Russian).
3. Sadykov V. A., Borchert Yu. V., Alikina G. M., Lukashevich A. I., Mezentseva N. V., Muzykantov V. S., Moroz E. M., Rogov V. A., Zaikovskii V. I., Zyuzin D. A., Uvarov N. F., Ishchenko A. V., Zyryanov V. V., Smirnova A. (2007) Synthesis and Properties of Nanocomposites with Mixed Ionic-Electronic Conductivity on the Basis of Oxide Phases with Perovskite and Fluorite Structures. *Glass Physics and Chemistry*, 33, 320–334. <https://doi.org/10.1134/s1087659607040049>.
4. Carolan M. F., Dyer P. N., Motika S. A. (1998) *Compositions Capable of Operating under High Oxygen Partial Pressures for Use in Solid-State Oxygen Producing Devices*. US Patent No 5817597.
5. Isupova L. A., Rogov V. A., Tsybulya S. V., Dovlitova L. S., Burgina E. B., Zaikovskii V. I., Sadykov V. A., Obyskalova E. A., Ischenko A. V., Orlovskaya N. (2006) Doped Ceria-LaMeO<sub>3</sub> (Me = Mn, Fe, Co) Nanocomposites: Synthesis via Mechanochemical Activation Route and Properties. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 885E, 83–88.
6. Siwach P. K., Pankaj Srivastava, Singh H. K., Asthana A., Matsui Y., Shripathi T., Srivastava O. N. (2009) Effect of Multielement Doping on Low-Field Magnetotransport in La<sub>0.7-x</sub>Mm<sub>x</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> (0.0 ≤ x ≤ 0.45) Manganite. *Journal of Magnets and Magnetic Materials*, 321 (12), 1814–1820. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2008.11.108>.
7. Arun B., Akshay V. R., Geeta R. Mutta, Venkatesh Ch., Vasundhara M. (2017) Mixed Rare Earth Oxides Derived from Monazite Sand as an Inexpensive Precursor Material for Room Temperature Magnetic Refrigeration Applications. *Materials Research Bulletin*, 94, 537–543. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.07.006>.
8. Golden S. J. (2010) *Mixed-Phase Ceramic Oxide Three Way Catalyst Formulations and Methods for Preparing the Catalysts*. US Patent No 7641875-B1.
9. Stephan K., Hackenberger M., Kießling D., Wendt G. (2004) Total Oxidation of Methane and Chlorinated Hydrocarbons on Zirconia Supported A<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> Catalysts. *Chemical Engineering and Technology*, 27 (6), 687–693. <https://doi.org/10.1002/ceat.200400042>.
10. Sadykov V., Borchert Y., Alikina G., Lukashevich A., Bunina R., Zabolotnaya G., Mezentseva N., Moroz E., Zaikovskii V., Zyuzin D., Uvarov N., Zyryanov V., Orlovskaya N. (2006) One Pot Synthesis of Mixed Ionic-Electronic Conducting Nanocomposites Comprised of Fluorite-Like and Perovskite-Like Phases as Catalytic Materials for SOFC. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 900E. P. 380–385.
11. Yaroslavl'tsev I. Yu., Bronin D. I., Vdovin G. K., Isupova L. A. (2012) Oxide Cathodes for Electrochemical Devices Made with the Use of a Nanostructured Composition Material. *Russian Journal of Electrochemistry*, 48 (10), 981–985. <https://doi.org/10.1134/s1023193512100138>.
12. Vengalis B., Rosa A. M., Devenson J., Šliužienė K., Lisauskas V., Oginskis A., Anisimovas F., Pyragas V. (2005) Investigation of Heterostructure Formed from Hole- and Electron-Doped Lanthanum Manganites. *Acta Physica Polonica, Ser. A*, 107 (2), 290–293. <https://doi.org/10.12693/aphyspola.107.290>.
13. Othmani S., Bejar M., Dhahri E., Hlil E. K. (2009) The Effect of the Annealing Temperature on the Structural and Magnetic Properties of the Manganites Compounds. *Journal of Alloys and Compounds*, 475 (1–2), 46–50. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.08.005>.
14. Varshney D., Mansuri I., Shaikh M. W., Kuo Y. K. (2013) Effect of Fe and Co Doping on Electrical and Thermal Properties of La<sub>0.5</sub>Ce<sub>0.5</sub>Mn<sub>1-x</sub>(Fe, Co)<sub>x</sub>O<sub>3</sub> Manganites. *Materials Research Bulletin*, 48 (11), 4606–4613. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.07.062>.
15. Gamanovich N. M., Gorbunova V. A., Novikov G. I. (2001) Oxidation of Alcohol-Ammonia Mixtures in High-Temperature Fuel Cell with Various Electrodes. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 74 (5), 746–749.
16. Gamanovich N. M., Gorbunova V. A., Lamotkin. A. I., Novikov G. I. (2001) High-Temperature Fuel Cell Operating on Products of Incomplete Charcoal Combustion. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 74 (2), 335–337.
17. Kuo L. J. H., Singh P., Ruka R. J., Vasilow T. R., Bratton R. J. (1997) *Low Cost Stable Air Electrode Material for High Temperature Solid Oxide Electrolyte Electrochemical Cells*. Patent US No 5686198.
18. Krishnamurthy N., Gupta C. K. (2015) *The Rare Earths. Extractive Metallurgy of Rare Earths*. CRC Press, 1–84. <https://doi.org/10.1201/b19055>.
19. Ishchenko A. V. (2017) *Study of the Microstructure of Materials of Cathodes, Anodes and Electrolytes of Solid Oxide Fuel Cells by Transmission Electron Microscopy*. Novosibirsk (in Russian).
20. Kudrenko E. A. (2007) *Structural Rearrangements in Complex Rare-Earth Oxides Obtained From Amorphous Nano-Crystalline State*. Chernogolovka (in Russian).
21. Palguez S. F., Gilderman V. K., Zemtsov V. I. (1990) *High Temperature Oxide Electronic Conductor for Electrochemical Devices*. Moscow, Nauka. 197 (in Russian).
22. Kryuchkov Y. N. (1998) Special Features of Percolation Estimation of the Conductivity of Disperse and Bidisperse Systems. *Refractories and Industrial Ceramics*, 39 (5–6), 209–211. <https://doi.org/10.1007/bf02764275>.
23. Kryuchkov Y. N. (2000) Percolation Estimation of the Conductivity and Elasticity of Heterogeneous Two-Phase Systems. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 34, 281–285. <https://doi.org/10.1007/bf02755976>.
24. Voncken J. H. L. (2016) Recycling of Rare Earths, in: the Rare Earth Elements. *Springer Briefs in Earth Sciences*. Springer: Cham, Switzerland, 115–127. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-26809-5\\_7](https://doi.org/10.1007/978-3-319-26809-5_7).

Received: 02.04.2020

Accepted: 09.06.2020

Published online: 30.11.2020