



УДК 541. 133. 537. 312.6

Л. А. ТИХОНОВА, П. П. ЖУК,
А. Ф. ПОЛУЯН, С. А. АЛЬФЕР

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННОГО МАНГАНИТА ЛАНТАНА

Electric and thermophysical properties of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ compounds with additions of 1, 5, 10 and 20 % of $\text{Zr}_{0.88}\text{Y}_{0.12}\text{O}_{1.96}$ solid electrolyte (Z12Y) have been studied in temperature range 300—1100 K. Formation of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and cubic ZrO_2 was established for compositions with more than 5 % of Z12Y maintenance. Manganites conductivity decreasing with increasing of Z12Y contents from 50 to 90 % was established, but the thermal expansion coefficient is not affected (-10^{-5} K^{-1}). The electrode behaviour has been studied on the border electrode/solid electrolyte by electrode composition and thickness, temperature and oxygen partial pressure conditions changing.

Сложные оксиды редкоземельных элементов LnTO_3 ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Gd}$, $\text{T} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Ni}$) со структурой перовскита являются перспективными электродными материалами электрохимических устройств с твердыми и жидкими электролитами, а также находят применение в качестве катализаторов [1—6]. Перспективным электродным материалом для электрохимических устройств с кислородионпроводящими твердыми электролитами может быть легированный кальцием или стронцием манганит лантана [7]. Манганит лантана обладает высокой устойчивостью в восстановительной среде (до $P_{\text{O}_2} = 10^{-10,05} \text{ Па}$ при 1273 К) [8]. Частичное легирование кобальтом или никелем модифицированного манганита лантана приводит к появлению значительной кислородионной проводимости (до 10^{-4} См/см при 1000 К) наряду с высокой электронной проводимостью [9—12]. Это значительно увеличивает электрохимическую активность электродов за счет расширения зоны протекания электрохимической реакции на весь объем электродного материала. Аналогичного эффекта можно достичь допированием электрода материалом твердого электролита.

Цель настоящей работы — исследование влияния добавок твердого электролита диоксида циркония на физико-химические и электрохимические свойства модифицированного стронцием манганита лантана.

Материал и методика

Синтез поликристаллических образцов $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+s}$ осуществляли по стандартной керамической технологии из соответствующих оксидов (нитратов) при 1400—1450 К в течение 20—50 ч. К $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{3+s}$ добавляли соответственно 1, 5, 10, и 20 мол. % твердого электролита состава $\text{Zr}_{0.88}\text{Y}_{0.12}\text{O}_{1.96}$ (Z12Y) и тщательно перемешивали. Методом гидравлического прессования (600 МПа) формовали образцы в виде брусков ($4 \times 4 \times 30$) мм³, которые спекали при 1670—1720 К на воздухе в течение 6—8 ч. Рентгенографические исследования полученных образцов осуществляли на дифрактометре ДРОН-3М ($\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -излучение).

Термическое линейное расширение образцов измеряли кварцевым dilatометром ДКВ-5А на воздухе в температурном интервале 300—1100 К при нагревании и охлаждении с постоянной скоростью 3—5 К/мин.

Концентрацию ионов Mn^{4+} (23 % от общего содержания марганца) в образцах состава $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ определяли перманганатометрически.

Электропроводность измеряли 4-зондовым методом на постоянном токе на воздухе в области температур 300—1100 К. Из порошковой фракции исследуемых образцов с размером частиц < 70 мкм готовили специальную пасту на основе нитроцеллюлозной связки и ацетона. Полученную пасту наносили на подложку кислородопроводящего твердого электролита состава $Zr_{0,82}Y_{0,10}Mg_{0,08}O_{1,87}$ и вжигали на воздухе при температурах 1670—1720 К в течение 4—6 ч. Поверхностная плотность исследуемых слоев варьировалась в пределах 15—60 мг/см². Параметр сопротивления полученных таким образом слоев (ρ/d) был измерен 4-зондовым методом на постоянном токе в интервале температур 300—1100 К. Измерение поляризационного сопротивления этих же электродных слоев проводили на постоянном токе с использованием трехэлектродной схемы и величины перенапряжения до 10 мВ [13]. В качестве противоэлектрода и электрода сравнения использовали платину. Температуру изменяли в пределах 973—1073 К, парциальное давление кислорода — в пределах 10^2 — 10^5 Па.

Относительная погрешность определения электропроводности составляла 2 %, КТР — $(0,01$ — $0,06) \cdot 10^{-6} K^{-1}$, параметра сопротивления слоев — 3 %, поляризационного сопротивления — 5 %.

Результаты и их обсуждение

Рентгенографическое исследование твердого раствора $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$ выявило образование перовскитной структуры с ромбоэдрическим искажением и параметрами элементарной ячейки $a = 0,3890$ нм и $\alpha = 90^\circ 21'$. Добавки твердого электролита на основе ZrO_2 начиная с 5 мол. % приводят к появлению на рентгенограммах основных линий не только кубической фазы ZrO_2 (Z12Y), но и фазы пирохлора ($La_2Zr_2O_7$). Легирование 10 и 20 мол. % диоксида циркония увеличивает концентрацию примесных фаз, при этом параметры элементарной ячейки практически не изменяются ($a = 0,3890$ нм, $\alpha = 90^\circ 30'$). Наличие $La_2Zr_2O_7$ в исследуемой системе обусловлено частичным разложением манганита на исходные оксиды при термообработке образцов при 1673—1720 К и взаимодействием La_2O_3 и Z12Y. SrO образует с диоксидом циркония твердый раствор [14].

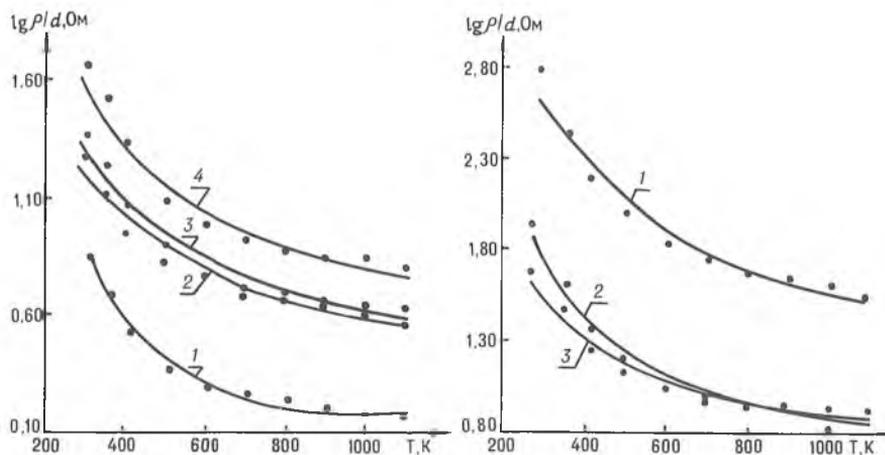


Рис. 1. Зависимость параметра поверхностного сопротивления слоев системы $(1-x) La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3 - (x) Z12Y$, где x — 1(0); 2(1); 3(5); 4(10) мол. %, от температуры при толщине ≈ 50 мг/см²

Рис. 2. Температурная зависимость параметра поверхностного сопротивления слоев состава 80 % $(La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3)$ — 20 % (Z12Y) при толщине; 1(15); 2(30); 3(50) мг/см²

Изменение относительного удлинения образцов исследуемых составов от температуры показало отсутствие фазовых переходов в области 300—1100 К. Коэффициенты линейного термического расширения (КТР) образцов манганитов практически не зависят от количества легирующей добавки твердого электролита, что обусловлено близостью значений КТР обеих фаз, и составляют $\sim 10^{-5} K^{-1}$.

Введение добавок твердого электролита на основе ZrO_2 уменьшает проводимость объемных образцов $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$ на 50—90 %, при этом сохраняется полупроводниковый характер температурной зависимости. Наименьшие значения величины проводимости, равные 110 (1100 К) и 24,6 (298 К) См/см, имели образцы, содержащие 1 мол. % Z12Y. Уменьшение проводимости обусловлено наличием более низкопроводящих фаз $La_2Zr_2O_7$ и Z12Y. Рассчитанная методом регрессионного анализа энергия активации проводимости увеличивается от 6,9 кДж/моль (для $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$) до 11,3 кДж/моль (для $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3 + 10$ мол. % Z12Y).

Зависимость концентрации легирующей добавки, температуры и толщины слоя на параметр сопротивления (ρ/d) модифицированного манганита лантана представлена на рис. 1, 2. Из рис. 1 видно, что с увеличением содержания Z12Y поверхностное сопротивление возрастает. Это обусловлено возрастающим вкладом низкопроводящих фаз на основе ZrO_2 и пирохлора $La_2Zr_2O_7$. Для всех образцов исследуемых составов с увеличением температуры параметр сопротивления уменьшается. При ~500 К на кривых температурной зависимости ρ/d наблюдается излом, обусловленный резким уменьшением проводимости фазы на основе ZrO_2 в низкотемпературной области. С увеличением поверхностной плотности параметр сопротивления слоев уменьшается, и при толщине слоя более 30 мг/см² он практически не изменяется (рис. 2). Величина ρ/d при поверхностной плотности ~50 мг/см² практически полностью определяется свойствами материала электродного слоя. Об этом свидетельствуют близкие значения энергии активации проводимости компактных образцов и электродных слоев модифицированных манганитов.

Поляризационные характеристики электродов на основе модифицированного манганита лантана на твердом электролите

Состав электродов	Поверхностная плотность ρ , мг/см ²	Поляризационное сопротивление $\lg R_p$, Ом см ²			
		923 К	973 К	1023 К	1073 К
$La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$	50	1,14	1,00	0,78	0,51
$La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3 + 1$ мол% Z12Y	50	2,69	2,77	2,39	2,09
$La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3 + 5$ мол% Z12Y	50	2,12	1,96	1,78	1,51
$La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3 + 10$ мол% Z12Y	50	2,41	2,22	2,13	1,81
$La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3 + 20$ мол% Z12Y	50	2,37	2,16	2,03	1,88
$La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3 + 20$ мол% Z12Y	30	2,00	1,85	1,73	1,61
$La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3 + 20$ мол% Z12Y	15	2,46	2,16	2,13	1,81

В таблице обобщены результаты исследований поляризационного сопротивления (R_p) вблизи электродного равновесия для электродных слоев модифицированного манганита лантана в зависимости от состава, толщины слоя, парциального давления кислорода и температуры.

С увеличением концентрации легирующей добавки твердого электролита закономерного изменения поляризационного сопротивления электродов не установлено. Это, видимо, обусловлено недостаточным гомогенным распределением частиц твердого электролита в электродном слое и, следовательно, различными условиями формирования зоны протекания электрохимической реакции. С уменьшением температуры поляризационное сопротивление всех исследуемых электродов закономерно возрастает, что может быть вызвано изменением геометрии трехфазной границы электродной реакции. Увеличение же R_p с уменьшением парциального давления, по-видимому, связано с уменьшением проводимости электродного материала. При низких P_{O_2} наблюдается выход кислорода из решетки манганита, что приводит к его стехиометрии по кислороду и образованию кислородных вакансий, а следовательно, и к увеличению сопротивления манганита лантана.

Как видно из таблицы, в интервале температур 973—1073 К и парциальных давлений кислорода $\lg P_{O_2} = 5 - 2$ Па наименьшие значения величины поляризационного сопротивления имеет состав с 5 мол. % Z12Y. Для этого же состава характерна и наименьшая величина энергии активации поляризации (71,6 кДж/моль).

В исследуемом интервале температур и парциальных давлений кислорода наименьшую величину поляризационного сопротивления имеет образец с толщиной пленки, равной 30 мг/см² (см. таблицу).

Выводы

Установлено наряду с ромбоэдрической перовскитоподобной фазой $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$ для составов с ≥ 5 мол. % Z12Y образование фаз пироклора $La_2Zr_2O_7$ и кубического ZrO_2 . Введение добавки оксида циркония уменьшает проводимость манганита на 50—90 % без изменения величины КТР ($\approx 10^{-5} K^{-1}$). Наименьшее значение $\kappa = 24,6$ (298 К) и 110 (1100 К) См/см с энергией активации проводимости 11,3 кДж/моль установлено для состава с 1 мол. % Z12Y. Показано, что величина параметра сопротивления слоев исходного манганита 8,3 Ом (300 К) и 1,4 Ом (1100 К) закономерно увеличивается с ростом добавки на 80—200 %. Плотность слоя более 30 мг/см² практически не влияет на величину ρ/d . Наименьшее значение поляризационного сопротивления при $P_{O_2} = 10^5$ Па и $T = 1073$ К, равное 1,5 Омсм² и $P_{O_2} = 10^2$ Па и $T = 973$ К — 2,1 Омсм², имеет состав с 5 мол. % Z12Y.

1. Rao C. N. R., Subba Rao G. V. // Phys Status Solidi (a). 1970. V. 1 P. 597.
2. Baukal W., Kuhn W., Kleinschmager H., Rohrer F.-J. // J. Power Sources. 1976/77. V. 1. N. 1. P. 203.
3. Voorhoeve R. J. H., Johnson D. W., Remick J. P., Gallagner P. K. // Science. 1977. V. 195. N 4281. P. 827.
4. Voorhoeve R. J. H. // Catal. Rev. Sci. Eng. 1990. V. 32. P. 129.
5. Larsson R., Johansson L. Y. // J. Power Sources. 1990. V. 32. P. 253.
6. Пальгуйев С. В., Гильдерманн В. К., Земцов В. И. Високотемпературные оксидные электронные проводники для электрохимических устройств. М., 1990. С. 197.
7. Tejucal L. G., Fierro J. L. G. Properties and applications of perovskite-type oxides. New York, 1993. P. 382.
8. Nakamura T., Petzow G., Gauckler L. J. // Mat. Res. Bull. 1979. V. 14. N 5. P. 649.
9. Shuk P., Vecher A., Kharton V., Tichonova L., Wiemhöfer H.-D., Guth U., Göpel W. // Sensors and Actuators. 1993. V. 15/16. P. 401.
10. Shuk P., Tichonova L., Guth U. // Solid State Ionics 1994. V. 68. N 3/4. P. 177.
11. Shuk P., Wiemhöfer H.-D., Tichonova L., Göpel W. // 9th Inter. Conf. Solid State Ionics. Hague (Netherlands), 1993. P. 639.
12. Shuk P., Künstler K., Richter W. et al. // 4th Inter. Symp. on Systems with Fast Ionic Transport. Warszawa (Poland), 1994. P. 19.
13. Hartung R. // Z. phys. Chemie. 1979. B. 260. N 2. S. 259.
14. Yokokawa H., Sakai N., Kawada T., Dokiwa M. // Intern. Symp. Solid Oxide Fuel Cell. Nagoya (Japan), 1989. P. 71.

УДК 661.728.8 + 549.73

И. М. ГРИГОРЬЕВА, И. А. БАШМАКОВ, Л. В. СОЛОВЬЕВА,
Т. Ф. ТИХОНОВА, Ф. Н. КАПУЦКИЙ

ОКСИД ЖЕЛЕЗА, ПОЛУЧЕННЫЙ ТЕРМОКОНВЕРСИЕЙ ЖЕЛЕЗНОЙ СОЛИ МОНОКАРБОКСИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ, В СИНТЕЗЕ ФЕРРИТА ЦИНКА

The synthesis of zinc ferrite with using of ferric oxide received by thermoconversion of ferric salt monocarboxylcellulose has been conducted in this paper. The kinetics of solid-phase reaction of zinc ferrite formation has been calculated. It is shown the high activity of ferric oxide received by thermoconversion of ferric salt monocarboxylcellulose.

Керамическая технология до сих пор остается главной при производстве широкого спектра материалов для электроники, в том числе ферритов [1]. В соответствии с общей формулой $(Me_2O_k)_{m/2}(Fe_2O_3)_n$, где Me