

Список литературы

1. Венгер А. Е., Фрайман Ю. Е. // IX Всесоюз. совещ. по термич. анализу: Тез. докл. Киев, 1985. С. 41.
2. Уэндландт У. Термические методы анализа. М., 1978.
3. Лесникович А. И., Вязовкин С. В. // IX Всесоюз. совещ. по термич. анализу: Тез. докл. Киев, 1985. С. 20.
4. Coats A. W., Redfern J. P. // Nature. 1964. V. 201. P. 68.
5. Fong P. H., Chen D. T. Y. // Termchim. Acta. 1977. V. 18. P. 273.

УДК 541.133

П. П. ЖУК, А. А. ВЕЧЕР,
Х.-Х. МЕБНУС, В. В. САМОХВАЛ

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХРОМИТА ЛАНТАНА, ЛЕГИРОВАННОГО КАЛЬЦИЕМ

Оксиды редкоземельных металлов со структурой перовскита благодаря особым электрическим и магнитным свойствам нашли применение в качестве термисторов, электродных материалов для жидких и твердых электролитов [1, 2], соединительного материала высокотемпературных топливных элементов [3—5], кислородионпроводящего твердого электролита [6], катализатора [7, 8]. Широкие рамки применимости оксидных композиций типа ABO_3 (где А — редкоземельный, В — переходный элемент, О — кислород) со структурой перовскита обусловлены возможностью варьирования состава путем замещения иона А ионами двух- или одновалентных металлов, а также возможностью комплексного использования на местах В-ионов различных переходных металлов.

Исследования показали перспективность использования $La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{0,8}Ni_{0,2}O_3$ [9], $Gd_{0,8}Ca_{0,2}Cr_{0,8}Ni_{0,2}O_3$ [10] в качестве электродных материалов, причем последний обладал наивысшей проводимостью в восстановительной среде до парциальных давлений кислорода 10^{-8} Па среди всех исследованных оксидных композиций. Наибольшей стабильностью среди сложных оксидов со структурой перовскита отличаются хромиты. Они устойчивы при 1273 К в восстановительной среде до парциальных давлений кислорода $10^{-16,1}$ Па [11]. Значительный интерес, проявляемый к хромитам редкоземельных элементов, обусловлен также их тугоплавкостью (2600—2750 К) [12, 13].

В работах, посвященных как чистому хромиту редкоземельных элементов, так и легированному кальцием или стронцием, наблюдается значительное расхождение величин удельной электропроводности [3, 4, 9, 12—14].

Электропроводность хромитов сильно зависит от содержания ионов Cr^{4+} . Существенно влияют примеси, микроструктура образцов и газовая фаза [14]. Наибольшей электропроводностью обладают образцы, полученные на воздухе. В этом случае образцы хромитов содержат как кислородные вакансии, так и ионы Cr^{4+} .

В последние годы ведется интенсивный поиск электродных материалов для электрохимических устройств с твердыми электролитами, которые обладали бы наряду с достоинствами наиболее часто использующейся Pt дешевизной и доступностью. В таком случае предпочтительнее легирование редкоземельных оксидов со структурой перовскита кальцием, а не стронцием или барием.

Цель настоящей работы — исследование влияния добавок оксида кальция на структурные и электрические свойства $LaCrO_3$, а также изучение электрических свойств слоев состава $La_{0,5}Ca_{0,5}CrO_3$, имеющего наименьшую температуру вжигания в подложку из поликристаллического стабилизированного оксида циркония.

Экспериментальная часть

Исходные $La_{1-x}Ca_xCrO_3$ ($x=0\div 0,5$) получены по стандартной керамической методике. Оксиды La_2O_3 , Cr_2O_3 , CaO (ч. д. а.) смешивались и

тщательно измельчались в агатовой ступке. Синтез проводился на воздухе при 1500—1550 К в течение 25—30 ч, при этом он прерывался пять—шесть раз, и смесь снова перемешивалась и измельчалась. Рентгенофазовый анализ порошков полученных соединений проводился при комнатной температуре с помощью дифрактометра ДРОН-2. Для исследования электрических характеристик порошки образцов прессовались в виде палочек $4 \times 4 \times 50$ мм под давлением 600 МПа и спекались при 1900—2000 К в течение 3—6 ч в зависимости от состава.

Плотность спеченных образцов определялась по стандартной пикнометрической методике при 298 К с использованием н-бутанола.

Слой $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{CrO}_3$ наносился на керамику $\text{Zr}_{0,87}\text{Y}_{0,13}\text{O}_{1,935}$ в виде сегмента по специально разработанной методике [10] и припекались при 1950—2000 К.

Электропроводность как компактных образцов, так и электродных слоев измерялась на воздухе в температурной области 298—1373 К с помощью 4-зондовой методики на постоянном токе. Для компактных образцов проводились также измерения электропроводности на переменном токе. Температура измерительной ячейки изменялась с постоянной скоростью 5 К/мин.

Результаты и их обсуждение

Рентгенофазовый анализ (рис. 1) подтвердил образование в исследованной системе $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ ($x=0 \div 0,5$), вплоть до $x=0,5$, фазы с орто-

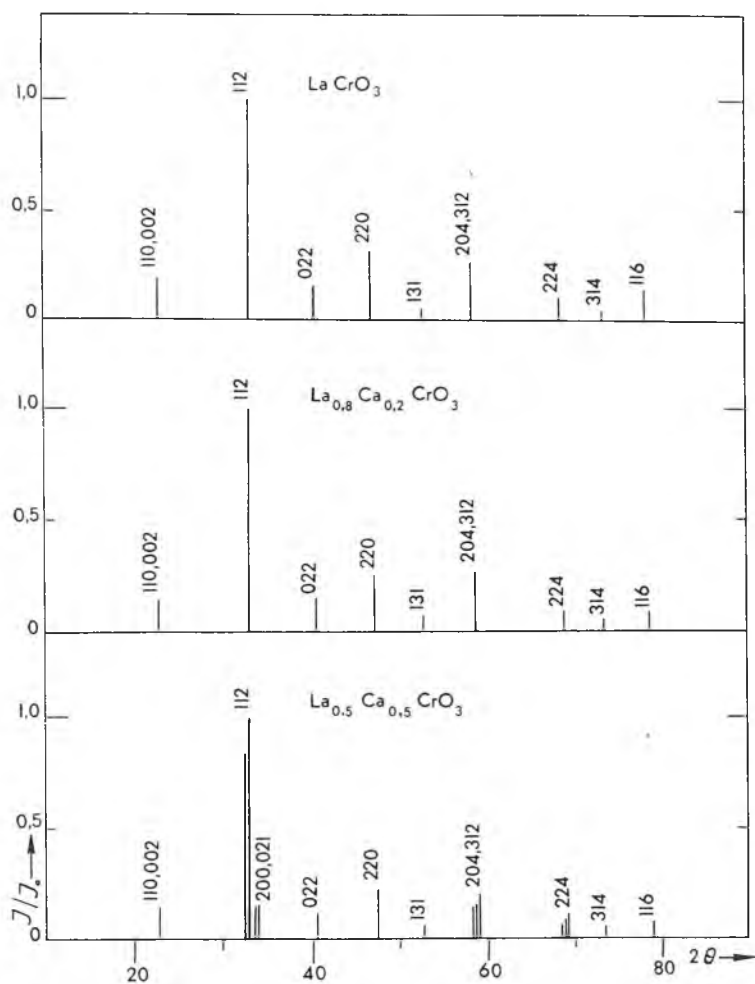


Рис. 1. Штрих-рентгенограммы порошков в системе $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$

ромбически искаженной структурой перовскита без примесей других фаз и исходных оксидов. С увеличением x наблюдается постепенное уменьшение параметров решетки a , b , c и квазилинейное уменьшение объема элементарной ячейки. Рассчитанные параметры решетки близки по величине значениям, полученным ранее для составов с $x=0\div 0,45$ [15]. Для $x=0,5$ установлено также образование перовскитной фазы с орторомбическим искажением.

Результаты исследований системы $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$

Состав x	Температура спекания, К	Плотность $d_{\text{теор.}}$, кг/м ³	Плотность $d_{\text{пикнометр.}}$		А	Б
			кг/м ³	%		
0	2000	6710	4765	71	$3,60 \pm 0,09$	$8,61 \pm 0,07$
0,2	1900	6515	4810	74	$4,59 \pm 0,01$	$6,11 \pm 0,06$
0,5	1900	6350	5410	85	$4,51 \pm 0,03$	$8,0 \pm 0,2$

Как видно из таблицы, при замещении лантана кальцием закономерно уменьшается теоретическая плотность. Пикнометрически определяемая плотность, напротив, имеет тенденцию к увеличению с возрастанием содержания кальция. Несмотря на более низкую температуру спекания, для $\text{La}-\text{Ca}$ -хромитов была достигнута более высокая плотность, чем для чистого хромита лантана.

Проводимость, измеренная на постоянном токе на поликристаллических образцах $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ ($x=0\div 0,5$), была равна проводимости, измеренной на переменном токе, в пределах ошибки измерений. Регрессионный анализ зависимости $\lg(\kappa \cdot T)$ от $1/T$ показал, что поведение электропроводности в системе $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ ($x=0\div 0,5$) в области температур $298\div 1373$ К может быть описано уравнением $\lg(\kappa \cdot T) = A - B/RT$, где A и B обобщены в таблице. Коэффициент корреляции r_p между $\lg(\kappa \cdot T)$ и $1/T$ составляет при этом $-0,9990 - -0,9995$. Энтальпия активации проводимости лежит в пределах от $14,1 \pm 0,1$ до $19,8 \pm 0,2$ кДж/моль и имеет минимум для состава с $x=0,2$.

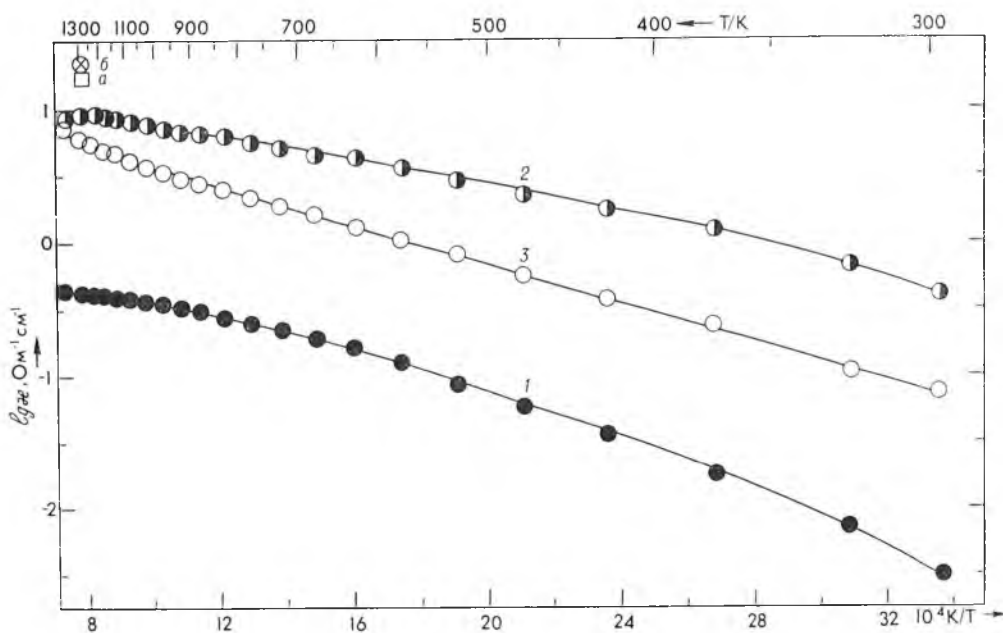


Рис. 2. Зависимость удельной электропроводности $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ от температуры ($x=0(1)$; $0,2(2)$; $0,5(3)$; $a-\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Cr}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ [9]; $b-\text{Gd}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Cr}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ [10])

Представленные на рис. 2 значения проводимости пересчитаны на нулевую пористость [16]: $\kappa_{p=0} = \kappa_p \{ [1 + p/2] [(1 - p)^{2/3}] \}$, где p — пористость; κ_p — электропроводность при пористости p ; $\kappa_{p=0}$ — электропроводность при нулевой пористости.

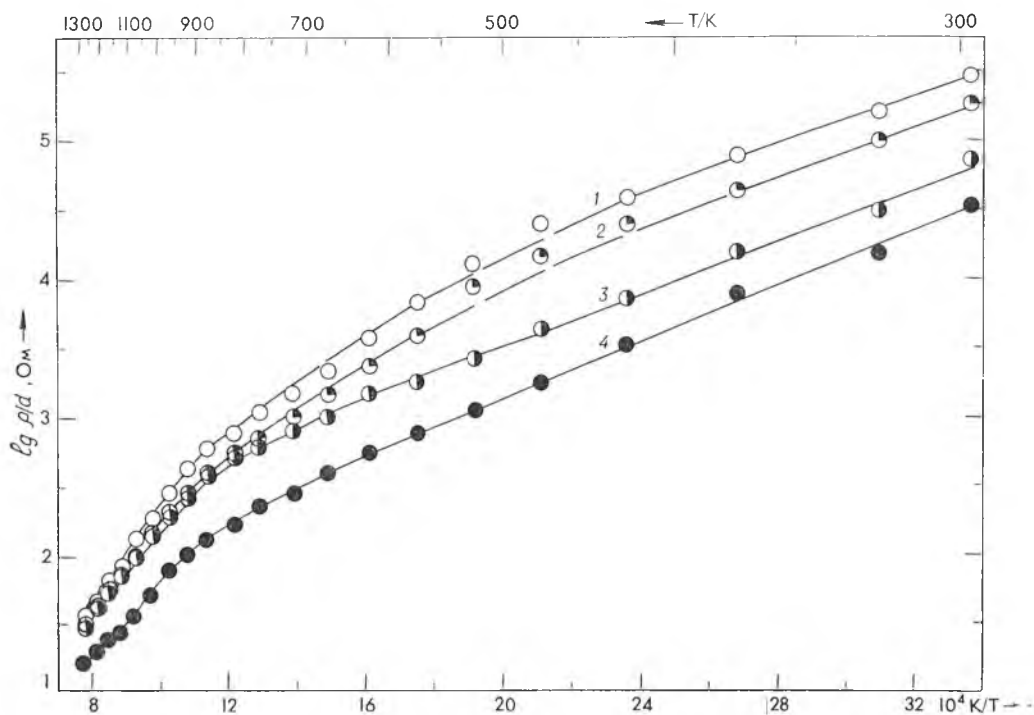


Рис. 3. Зависимость параметра сопротивления слоев $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CrO}_3$ от температуры (1—28,0; 2—32,1; 3—37,0; 4—55,0 мг/см²)

Из рис. 2 отчетливо видно, что легирование LaCrO_3 кальцием вызывает резкое увеличение электропроводности, хорошо согласующееся с поляронным прыжковым механизмом переноса заряда [17]. Легирование кальцием приводит к увеличению числа подвижных носителей тока — поляронов Cr^{4+} . Дальнейшее легирование кальцием, однако, ведет к уменьшению электропроводности, особенно при низких температурах. Это указывает на возможное уменьшение подвижности носителей заряда при больших концентрациях легирующего компонента.

На ввоженных в сегмент твердого электролита состава $\text{Zr}_{0.87}\text{Y}_{0.13}\text{O}_{1.935}$ электродных слоях $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CrO}_3$ определялся важный для электродных слоев параметр сопротивления $\rho/l = R \cdot u/s$ (l — толщина, u — ширина, s — длина электродного слоя). Так как пористость и толщина слоя трудно контролируются и регулируются, в каждом конкретном случае параметр сопротивления слоев ρ/l определялся непосредственно на сегментах твердого электролита (рис. 3). Параметр сопротивления слоев постепенно уменьшается с увеличением толщины слоя и при толщине 55 мг/см² определяется свойствами материала электродного слоя, что следует из рассчитанных энергий активации. Измеренные параметры сопротивления электродных слоев почти на порядок больше величин, рассчитанных из электропроводности компактных образцов.

Список литературы

1. Meadowcroft D. B. // Nature. 1970. V. 226. N 5248. P. 847.
2. Trasatti S. Electrodes of conductive metallic oxides. Amsterdam — Oxford — New York, 1980. Part A. P. 283.
3. Meadowcroft D. B. // Energie Convers. 1968. V. 8. P. 185.
4. Meadowcroft D. B., Meier P. G., Warren A. C. // Energie Convers. 1972. V. 12. P. 145.

5. Hagemuller P., van Gool W. // Solid electrolytes: Academic Press. New York—London—San Francisco, 1978. P. 431.
6. Takahashi T., Iwahara H. // Energie Convers. 1971. V. 11. P. 105.
7. Libby W. F. // Science. 1971. V. 171. N 3970. P. 499.
8. Voorhoeve R. J. H., Johnson D. W., Remeika J. P., Gallagher P. K. // Science. 1977. V. 195. N. 4281. P. 827.
9. Baukal W., Kuhn W., Kleinschmager H., Rohr F.-J. // J. Power Sources. 1976/77. B. 1. N. 1. S. 203.
10. Shuk P., Jakobs S., Moebius H.-H. // Z. Phys. Chem. (DDR). 1982. B. 236. N. 5. S. 915.
11. Nakamura T., Petzow G., Gauckler L. // Mat. Res. Bull. 1979. V. 14. N 5. P. 649.
12. Meadowcroft D. B. // Proc. Int. Conf. Sr Containing Compounds. Halifax. Nova Section. 1973. P. 119.
13. Sozanski A. // Szklo i ceram. 1974. R. 25. N 10. S. 303.
14. Швайко-Швайковский В. Е., Попов В. П., Гордон В. Г. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1979. Т. 15. № 8. С. 1441.
15. Harrak O., Daodi A. // C. R. Acad. Sc. Paris. 1981. T. 293. S. 2, 555.
16. Carter R. E., Roth W. L. // General Electric Rep. 63-RL-3479M (Nov.) 1963. P. 1.
17. Karin D. P., Aldred A. T. // Phys. Rev. 1979. V. 20. N. 6. P. 2255.

УДК 541.128

*В. И. ЕРМОЛЕНКО, С. Н. МАЛЬЧЕНКО,
Г. А. БРАНИЦКИЙ, Т. Ю. ПОЛЯГОШКО*

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ ПЛАТИНЫ В ПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУРАХ Al_2O_3 — Pt и TiO_2 — Pt

Пленочные структуры оксид — мелкие частицы металла, сформированные путем пиролиза осажденных на носители солей труднокристаллизующихся органических кислот, например, резинатов, с добавками соединений благородных металлов, могут служить катализаторами различных реакций [1]. Подобные катализаторы окисления углеводов отличаются стабильностью эксплуатационных характеристик в течение длительного времени при значительных температурных нагрузках [2]. Аналогичные структуры, сформированные на плоских подложках, служат удобными моделями для изучения поведения этих систем под влиянием различных условий с помощью разнообразных методик (электронная микроскопия, электронография, РФЭС, электрохимия и др.).

Частицы благородных металлов в пленках такого типа обладают способностью катализировать реакции химического осаждения серебра, никеля, меди из водных растворов их солей [3—5]. Осаждение металла на поверхности пленки, содержащей каталитически активные центры, приводит к увеличению оптической плотности первоначально прозрачных образцов. Кинетика этого процесса даже на глубоких стадиях образования металлического покрытия определяется в значительной мере свойствами исходных каталитических центров и может быть поэтому использована для получения информации об их свойствах [6]. В тех случаях, когда малые размеры активных частиц не позволяют наблюдать их в электронный микроскоп непосредственно, осаждение серебра и других металлов дает сведения об их поверхностной концентрации и местах предпочтительного расположения. В данной работе метод химического осаждения использован для изучения характера распределения каталитически активных центров в пленках платина — оксид металла (Al_2O_3 , TiO_2), сформированных при пиролизе органических соединений этих металлов (резината алюминия, полибутоксититана) с добавками H_2PtCl_6 .

Пленки платина — оксид формировались на плоских стеклянных подложках, на которые поливом наносилась смесь расчетного количества растворов H_2PtCl_6 и резината алюминия (растворитель — третбутанол) либо полибутоксититана (растворитель — изопропанол). Образцы высушивались и подвергались прогреву на воздухе ($450^\circ C$, время прогрева 1 ч). Количество оксидов на подложке варьировалось в интервале $3 \cdot 10^{-7}—10^{-5}$ г/см² (толщина пленок 0,03—1,0 мкм), содержание плати-