

ЛИТЕРАТУРА

1. Trasatti S.— Electrodes of conductive metallic oxides.— Amsterdam — Oxford — New York, Part A-1980, p. 283.
2. Meadowcroft D. B.— Energie Convers., 1972, v. 12, p. 145.
3. Tedmon C. S., Spacil H. S., Mitoff S. P.— J. Electrochem. Soc., 1969, v. 116, N 9, p. 170.
4. Libby W. F.— Science, 1971, v. 171, N 3970, p. 499.
5. Voorhoeve R. J. H., Johnson D. W., Remeika J. P., Gallagher P. K.— Science, 1977, v. 195, N 4281, p. 827.
6. Baukal W., Kuhn W., Kleinschmager H., Rohr F.— J.— J. Power Sources, 1976/77, B. 1, N 1, S. 203.
7. Kamata K., Nakajima T., Hayashi T., Nakamura T.— Mat. Res. Bull., 1978, v. 13, N 1, p. 49.
8. Shuk P., Jakobs S., Möbius H.-H.— Z. phys. Chem. (DDR), 1982, B. 236, N 5, S. 915.
9. Jacqueline B. A., Elemans A., van Laar B., van der Veen K. R., Loopstra B. O.— J. Solid State Chem., 1971, v. 3, N 1, p. 238.
10. Mahan G. D., Roth W. L.— Superionic conductors, 1976, p. 15.

УДК 541.133

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

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХРОМИТА ГАДОЛИНИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО КАЛЬЦИЕМ

Сложные оксиды типа ABO_3 (A — редкоземельный металл, B — переходный элемент) со структурой перовскита давно являются предметом исследования благодаря таким технологически важным физическим характеристикам, как сегнетоэлектричество, магнетизм, высокотемпературная суперпроводимость и электрооптические эффекты [1]. Перспективно их использование в качестве термисторов, электродных материалов в электрохимических устройствах с твердым электролитом [2], катализаторов [3]. Однако применение этих материалов ограничивается стабильностью ABO_3 в восстановительной среде при высоких температурах. Среди семейства перовскитов наибольшей стабильностью обладают хромиты. Они устойчивы в восстановительной среде при температуре 1273 К до парциальных давлений кислорода $p_{O_2} = 10^{-16,1}$ Па [4].

Применение наиболее полно исследованных La—Sr-хромитов как электродных материалов в различных электрохимических устройствах с твердым электролитом ограничено из-за образования при припекании или длительном контакте при высоких температурах со стабилизированным ZrO_2 промежуточных слоев со структурой пироклора, обладающих низкой проводимостью [5]. В ряду лантаноидов с уменьшением ионного радиуса уменьшается способность к образованию с ZrO_2 фазы со структурой пироклора и одновременно увеличивается способность к образованию фазы со структурой флюорита, которая обладает высокой проводимостью. В настоящей работе поэтому было предпринято исследование электрофизических свойств хромита гадолия как чистого, так и легированного кальцием на воздухе при температурах до 1373 К. Кроме того, были изучены электрические свойства слоев состава $Gd_{0,5}Ca_{0,5}CrO_3$ исследованной системы.

Экспериментальная часть

Чистые оксиды Gd_2O_3 (ГДО-4), Cr_2O_3 и CaO (ч. д. а) тщательно измельчались и смешивались. Твердофазный синтез проводился на воздухе при 1500—1550 К в течение 25—30 ч. Синтез неоднократно прерывался, смесь измельчалась и тщательно перемешивалась. Рентгеноструктурный анализ порошков системы $Gd_{1-x}Ca_xCrO_3$ ($x=0; 0,2; 0,5$) проводился при комнатной температуре с помощью дифрактометра ДРОН-3. Для исследования электрических характеристик компактных образцов использовались палочки ($4 \times 4 \times 50$ мм³), полученные прессованием порошков под давлением 600 МПа. Палочки предварительно спекались при 1900—2000 К в течение 2—5 ч в зависимости от состава.

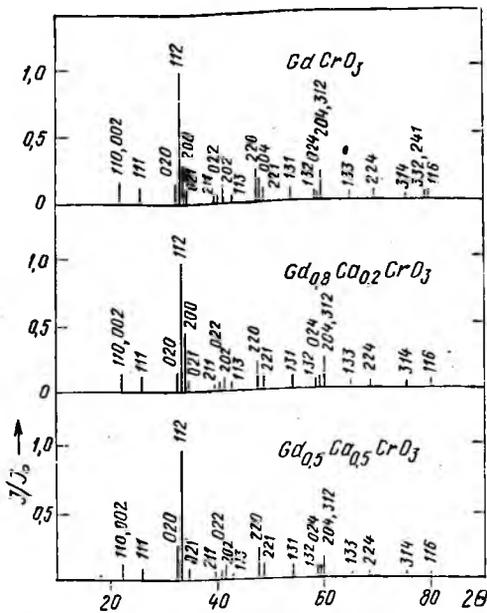


Рис. 1. Штрих-рентгенограммы порошков образцов $Gd_{1-x}Ca_xCrO_3$

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

Слои исследованного $Gd_{0,5}Ca_{0,5}CrO_3$ наносились на керамику из $Zr_{0,87}Y_{0,13}O_{1,935}$ по специальной методике [6] и припекались при 1950—2000 К.

Электропроводность как компактных образцов, так и слоев измерялась на воздухе в температурной области 298—1373 К с помощью четырехзондовой методики на постоянном токе. Температура изменялась с постоянной скоростью 5 К/мин.

Результаты и их обсуждение

Рентгеноструктурный анализ (рис. 1) подтвердил образование в системе $Gd_{1-x}Ca_xCrO_3$ псевдокубической

структуры перовскита с орторомбическим искажением [7].

Плотность спеченных образцов составила, согласно результатам пикнометрического анализа, >80 % теоретической и уменьшается с увеличением содержания Ca (от 5640 до 5380 кг/м³).

Измерения электропроводности компактных образцов в системе $Gd_{1-x}Ca_xCrO_3$ (рис. 2) показали, что легирование хромита гадолиния кальцием приводит к резкому (на два порядка) увеличению электропроводности. Энтальпия активации проводимости при этом уменьшается от $18,7 \pm 0,5$ ($x=0$) до $13,1 \pm 0,2$ кДж/мол ($x=0,5$). Поведение электропроводности образцов $Gd_{1-x}Ca_xCrO_3$ в температурной области 298—1373 К может быть описано, согласно регрессионному анализу, следующими

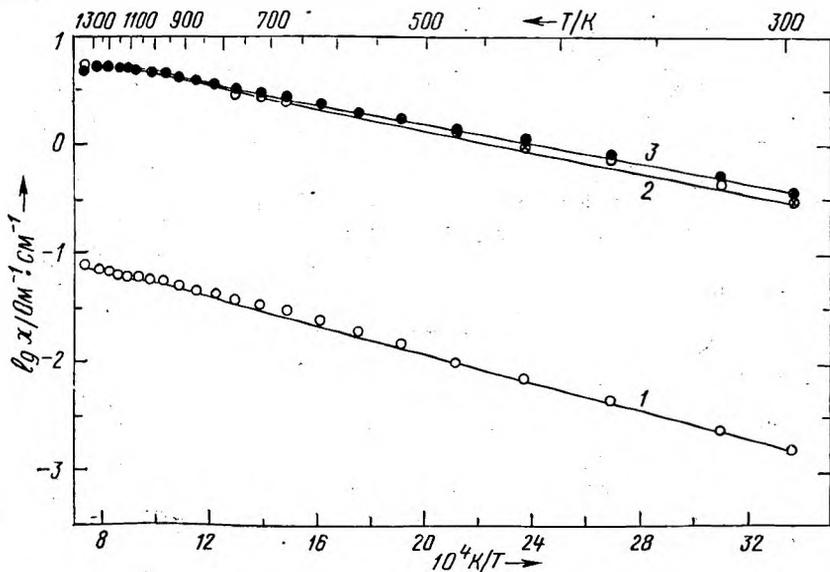


Рис. 2. Зависимость электропроводности от температуры в системе $Gd_{1-x}Ca_xCrO_3$ ($x=0$ (1); $x=0,2$ (2); $x=0,5$ (3))

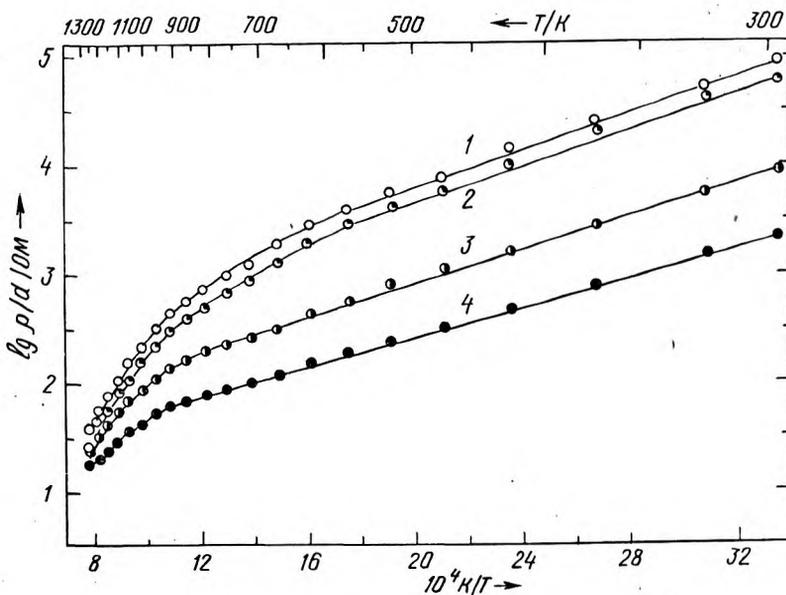


Рис. 3. Зависимость параметра сопротивления электродных слоев $Gd_{0,5}Ca_{0,5}CrO_3$ от температуры (1—20,3; 2—29,7; 3—40,0; 4—61,3 mg/cm^2)

уравнениями: $lg(\kappa \cdot T) = (2,75 \pm 0,04) - (8,1 \pm 0,2) \text{ кДж/мол} \cdot RT$, $x=0$; $lg(\kappa \cdot T) = (4,34 \pm 0,02) - (5,9 \pm 0,1) \text{ кДж/мол} \cdot RT$, $x=0,2$; $lg(\kappa \cdot T) = (4,33 \pm 0,01) - (5,7 \pm 0,1) \text{ кДж/мол} \cdot RT$, $x=0,5$. При этом линейный характер наблюдается не только для зависимости $lg(\kappa \cdot T)$ от $1/T$, но и для $lg\kappa$ от $1/T$. Добавление 20 мол% Са приводит к резкому возрастанию электропроводности. Дальнейшее легирование не вызывает увеличения проводимости, что указывает на насыщение системы носителями заряда.

Основной характеристикой электродных слоев в различных электрохимических устройствах с твердым электролитом является параметр сопротивления слоя $\rho/l = R \cdot u/s$. Определяемый непосредственно на слоях $Gd_{0,5}Ca_{0,5}CrO_3$, припеченных к сегменту керамики из твердого электролита, параметр сопротивления уменьшается с увеличением толщины слоя (рис. 3). Уменьшение имеет более ярко выраженный характер при температурах $< 900 \text{ К}$ и при 298 К составляет почти два порядка. Из рассчитанных энергий активации следует, что только при толщине слоя больше 60 мг/см^2 параметр сопротивления почти полностью определяется свойствами материала слоя. Аналогичный эффект наблюдался ранее для $Gd_{0,8}Ca_{0,2}Cr_{0,8}Ni_{0,2}O_3$ [6]. Измеренные параметры сопротивления электродных слоев оказались почти на порядок больше величин, рассчитанных из электропроводности для компактных образцов, что указывает на высокую пористость слоев.

ЛИТЕРАТУРА

1. Trasatti S.— Electrodes of Conductive Metallic Oxides, Part A, Amsterdam, Elsevier, 1980, p. 262.
2. Hagenmuller P., van Gool W.— Solid Electrolytes, Academic Press, New York, London, San Francisco, 1978, p. 431.
3. Voorhoeve R. Y. H., Johnson D. W., Remeika J. P., Gallager P. K.— Science, 1977, v. 195, p. 827.
4. Nakamura T., Petzow G., Gauckler L.— Mat. Res. Bull., 1979, v. 14, p. 649.
5. Möbius H.-H.— Z. Chem., 1964, B. 4, s. 81.
6. Shuk P., Jakobs S., Möbius H.-H.— Z. Phys. Chem., 1982, B. 236, s. 915.
7. Harrak O., Daoudi A.— C. R. Acad. Sci. Paris, 1981, t. 293, S. 2, p. 555.