

УДК 541.45: 621.352.6: 662.66

В. А. ГОРБУНОВА, Н. М. ГАМАНОВИЧ, Г. И. НОВИКОВ

СТРУКТУРА И ПРОВОДИМОСТЬ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МАНГАНИТОВ СМЕШАННЫХ РЗЭ ЦЕРИЕВОЙ ГРУППЫ

Композиции на основе манганитов редкоземельных элементов (РЗЭ) представляют интерес как материалы воздушного (положительного) электрода различных электрохимических устройств и прежде всего высокотемпературных топливных элементов (ВТТЭ, часто называемых высокотемпературными электрохимическими генераторами) [1]. Для наиболее изученного манганита лантана показано, что частичное замещение в нем La^{3+} щелочноземельными катионами, а марганца — различными 3d-металлами приводит к существенному росту электропроводности и улучшению электрохимических характеристик. Поэтому оптимальной группой считаются допированные манганиты состава $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}'_y\text{O}_3$ (где М — Са, Sr, Ва; М' — Ni, Cr, Co, Fe; $x, y = 0,1-0,4$) [2, 3]. Системы же на основе манганитов других индивидуальных и в особенности смешанных РЗЭ изучены слабо, хотя в последнее время показана их высокая перспективность. Она обусловлена возможностью значительного (в 2—3 раза) удешевления ряда материалов, начиная с известного $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$, при использовании для их синтеза вместо чистого лантана смесей РЗЭ цериевой группы на основе промышленных концентратов [4—9].

Цель работы — исследование малоизученных пока структурных характеристик, фазового состава и электропроводности смешанно-лантаноидных материалов данного типа, в частности систем $\text{La}_{0,8-x}\text{Ln}_x\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,94}\text{Cr}_{0,04}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_3$ и $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ (Ln — смесь РЗЭ цериевой группы, $x = 0-1$). Для манганитов этого вида, допированных кальцием, по данным [5, 7, 9], типичен оптимальный уровень КТР — $(10,4-10,6) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, обеспечивающий совместимость электродного слоя в ВТТЭ с твердым оксидным электролитом типа $0,9\text{ZrO}_2 + 0,1\text{Y}_2\text{O}_3$ (YSZ). Их совместимость подтверждена и в нашем исследовании трубчатых ВТТЭ с пленочными катодами системы $\text{La}_{0,8-x}\text{Ln}_x\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,94}\text{Cr}_{0,04}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_3$ [10].

Отметим, что даже те немногие сведения о структуре манганитов данного типа, которые имеются в литературе, противоречивы. Так, исследование Могі [4] показало наличие в композициях $\text{Ln}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0-0,3$) и $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0-0,2$) с полупроводниковой проводимостью до 200 См/см (при 1270 К) только орторомбической перовскитной фазы, а в композиции $\text{Ln}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ (с металлическим типом проводимости) — гексагональной. (При этом в керамиках [4] Ln состоял из смеси только La, Ce и Pr.) В то же время для составов $\text{Ln}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ (где Ln = $\text{La}_{0,319}\text{Ce}_{0,568}\text{Nd}_{0,072}\text{Pr}_{0,038}\text{Sm}_{0,003}$ и $x = 0,8-1,2$) авторами [11] при 293 К установлено наличие смеси двух кубических фаз — перовскитной объемно-центрированного (ОЦК) типа (на основе бесцериевого $\text{Ln}_{x-5}\text{MnO}_3$) и флюоритной грани-центрированного типа на основе CeO_2 . По данным же работы [9], для полилантаноидных манганитов характерна как ромбоэдрическая структура (для составов, допированных Sr), так и гексагональная (для составов, допированных Са), при этом возможен высокотемпературный фазовый переход соответственно к орторомбической и тетрагональной фазам.

Экспериментальные измерения. Две серии образцов исследуемых материалов были синтезированы нами на основе манганита $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,94}\text{Cr}_{0,04}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_3$ [5,7], при замещении в котором лантана обеспечивается, как упоминалось, получение электродных слоев, близких по КТР при 1070—1370 К к YSZ—электролиту. Третья серия образцов синтезирована на основе LaMnO_3 . В качестве исходных РЗЭ-концентратов использовали смеси «бастнезитового» [5] и «сопаритового» типа [12, 13] (по составу соответствующие добываемым рудам), а в третьей серии — смесь, полученная по специальной технологии из РЗЭ-содержащих отходов приборостроительного производства [12]. Синтез порошков исследуемых материалов проводили терморазложением (при 1170—1270 К) раствора смеси нитратных солей. Во втором из данных сырьевых вариантов такой раствор готовили с использованием промышленного полу-

продукта гидрометаллургической переработки лопаритовой руды — раствора нитратов концентрацией 300 г/л (в расчете на сумму оксидов РЗЭ), с содержанием HNO_3 30 г/л [12].

Из полученных полиоксидных порошков с использованием операций холодного прессования и изотермического спекания при 1500 К были изготовлены керамические образцы. Они исследовались с использованием 4-х зондового метода измерения электропроводности [2], ИК спектроскопии и рентгенографического метода, реализованного на базе программного комплекса рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа «PDWIN» (программа X-Ray, версия 2,1) с дифрактометром ДРОН—3, использующим $\text{Cu-K}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр и скорость записи 0,1—1,0 градус/мин в диапазоне углов 2θ 20—120°.

Данные, полученные по структурным характеристикам и проводимости материалов, частично даны в табл. 1—3, а также на рис. 1—4. При этом химический состав полилантаноидной составляющей исследуемых образцов, указанный в табл. 1 (где использованы обозначения Ln — для «бастнезитовой» смеси, Ln' — для «лопаритовой» смеси, Ln'' — для «отходной»), определяли микронзондовым анализом на приборе РЕМ—100У.

Т а б л и ц а 1. Структурные характеристики образцов материалов на основе манганитов смеси РЗЭ цериевой группы

Номер образца и его форма	Химический состав	Фазовый состав (содержание фаз I и II, мас.%)	Параметр элементарной ячейки фазы I (перопекит) a_1 , нм	Параметр элементарной ячейки фазы II (флюорит) a_2 , нм
1) порошок [11]	$\text{La}_{0,319}\text{Ce}_{0,568}\text{Nd}_{0,072}\text{Pr}_{0,038}\text{Sm}_{0,003}\text{MnO}_{3+\delta}$	I и II (- 40—45%)	0,3886	0,5418
2) порошок [8]	$\text{La}_{0,407}\text{Ce}_{0,124}\text{Nd}_{0,12}\text{Pr}_{0,048}\text{Na}_{0,015}\text{Ca}_{0,007}\text{Sr}_{0,278}\text{Mn}_{0,945}\text{O}_{3+\delta}$	I и следы II*	0,3868	Следы среднецериевой фазы с $a = 0,5482$ нм
3) керамика	$\text{Ln}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,94}\text{Cr}_{0,04}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3+\delta}$ (Ln = $\text{La}_{0,598}\text{Nd}_{0,184}\text{Ce}_{0,131}\text{Pr}_{0,084}\text{Sr}_{0,004}\text{Ca}_{0,002}$)	I (до 92—94%) и II	0,3872	0,5415
4) керамика	$\text{La}_{0,2}\text{Ln}_{0,6}\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,94}\text{Cr}_{0,04}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3+\delta}$ (Ln — тот же, что и в образце 3)	I (до 93—95%) и II	0,3875	0,5429
5) керамика	$\text{La}_{0,4}\text{Ln}_{0,4}\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,94}\text{Cr}_{0,04}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3+\delta}$ (Ln — тот же, что и в образце 3)	I (до 95—98%) и II*	0,3874	Среднецериевая фаза с $a = 0,5502$ нм
6) керамика	$\text{La}_{0,6}\text{Ln}_{0,2}\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,94}\text{Cr}_{0,04}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3+\delta}$ (Ln — тот же, что и в образце 3)	I (до 99%) и следы II*	0,3885	Следы среднецериевой фазы с $a = 0,5520$ нм
7) керамика	$\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,94}\text{Cr}_{0,04}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3+\delta}$	I	0,3884	—
8) керамика	$\text{La}_{0,4}\text{Ln}'_{0,4}\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,94}\text{Cr}_{0,04}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3+\delta}$ (Ln' = $\text{La}_{0,325}\text{Ce}_{0,505}\text{Nd}_{0,117}\text{Pr}_{0,048}\text{Fe}_{0,005}$)	I (до 88—90%) и II	0,3871	0,5419
9) керамика	$\text{Ln}''\text{MnO}_{3+\delta}$ (Ln'' = $\text{La}_{0,321}\text{Nd}_{0,227}\text{Ce}_{0,187}\text{Ca}_{0,169}\text{Pr}_{0,089}\text{Fe}_{0,006}$)	I (до 90—92%) и II	0,3861	0,5421
10) пленка	$\text{Ln}''\text{MnO}_{3+\delta}$ (Ln'' = $\text{La}_{0,321}\text{Nd}_{0,227}\text{Ce}_{0,187}\text{Ca}_{0,169}\text{Pr}_{0,089}\text{Fe}_{0,006}$)	I (до 90—95%), II и II*	0,3865	0,5426; Среднецериевая фаза с $a = 0,5445$ нм

П р и м е ч а н и е. II* — среднецериевая разновидность фазы II, имеющая флюоритную структуру с содержанием в ее составе 50—80 мол.% диоксида церия в твердом растворе $\text{CeO}_2\text{—Ln}_2\text{O}_3$.

Также из синтезированных порошков готовили катодные слои для ВТТЭ, которые прошли апробацию (по методике [14—15]) в рабочих режимах ВТТЭ со спиртоаммиачным и угольным топливами при 1070—1170 К [10]. При этом расход материала при нанесении на YSZ-электролит (температура вжигания 1450 К) составлял 12 мг/см², а измеренная микроскопическим методом толщина катодных слоев — 28—40 мкм, что соответствует плотности $\rho = 3000\text{—}4200$ кг/м³ и пористости манганитного материала $p = 30\text{—}55\%$.

Для поликристаллических образцов всех трех групп синтезированных нами материалов, данные рентгенографических и ИК спектральных измерений указывают на формирование

Таблица 2. Сравнение рентгенографических параметров синтезированного двухфазного материала $\text{La}_{0,2}\text{Ln}_{0,6}\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,94}\text{Sr}_{0,04}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3+\delta}$ (Ln — δ бастнезитового типа) с возможными структурными аналогами при идентификации кубической перовскитной фазы

Межплоскостные расстояния на рентгенограммах материалов $d_{\text{МЦД}}$, Å (Интенсивность пиков I)				
Двухфазный образец авторов (фазы I + II) $\text{La}_{0,2}\text{Ln}_{0,6}\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,94}\text{Sr}_{0,04}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3+\delta}$	Двухфазный (фазы I + II) образец $\text{La}_{0,319}\text{Ce}_{0,568}\text{Nd}_{0,072}\text{Pr}_{0,018}\text{Sm}_{0,003}\text{MnO}_{3+\delta}$ [11]	Перовскитная фаза $\text{LaMnO}_{3,15}$ гексагональная [20]	Перовскитная фаза $\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{8,7}$, кубическая [20] (аналог фазы I)	Флюоритная фаза CeO_2 , кубическая [20] (фаза II)
3,867 (11,4%)	3,892 (31%)	3,860 (40%)	3,900 (10%)	
3,121 (8,1%)	3,129 (100%)			3,124 (100%)
2,730 (100%)	2,749 (93%)	2,750 (95%)	2,733 (100%)	
	2,710 (40%)	2,720 (95%)		2,706 (29%)
2,578 (1,1%)				
2,332 (1,6%)		2,340 (20%)		
2,259 (1,8%)				
2,233 (16,2%)	2,245 (21%)	2,240 (50%)	2,240 (25%)	
		2,220 (30%)		
1,933 (34,6%)	1,944 (30%)	1,937 (100%)	1,931 (50%)	
1,914 (4,5%)	1,916 (30%)			1,913 (51%)
		1,787 (5%)		
1,731 (4%)	1,739 (12%)	1,741 (10%)	1,728 (10%)	
		1,727 (8%)		
1,686 (1,5%)				
1,634 (2,9%)	1,634 (39%)			1,632 (44%)
	—	1,591 (70%)		
1,580 (33,5%)	1,587 (32%)	1,585 (80%)	1,578 (65%)	
	1,565 (14%)	1,570 (70%)		1,562 (5%)
1,368 (11,5%)	1,375 (16%)	1,379 (70%)	1,368 (30%)	
	—	1,365 (75%)		
1,356 (0,6%)	1,355 (14%)			1,353 (5%)
		1,319 (8%)		
		1,300 (5%)		
1,291 (1,6%)	1,295 (10%)	1,294 (10%)	1,289 (5%)	
		1,283 (5%)		
1,244 (1%)	1,243 (17%)			1,241 (15%)
1,225 (9,7%)	1,229 (15%)	1,231 (80%)	1,220 (25%)	
	—	1,224 (80%)		
1,209 (1,3%)	1,211 (14%)			1,210 (6%)
		1,177 (10%)		
1,168 (1,8%)		1,172 (30%)	1,166 (5%)	
		1,164 (20%)		
1,118 (2,8%)			1,118 (10%)	
1,107 (1,3%)	1,106 (14%)			1,104 (12%)
1,075 (0,8%)			1,072 (5%)	
1,041 (0,7%)				1,041 (9%)
1,036 (9,4%) — линия ПК-фазы с hkl (213)			1,034 (35%)	

после спекания однофазной или чаще двухфазной структуры (перовскитная (I) + флюоритная (II) фазы с кубическими решетками). Параметры данных фаз приведены в табл. 1 (для a точность определения $\pm 0,0001$ нм). При фазовой идентификации использовались данные [8, 9, 11, 16—26]. Концентрацию CeO_2 в составе флюоритной фазы рассчитывали по зависимости от параметра элементарной ячейки этой фазы в соответствии с правилом Вегарда для твердых растворов CeO_2 — Ln_2O_3 [21, 26], считая, что в этой фазе Ln — это смесь остальных РЗЭ (кроме церия) в том же соотношении, что и в целом в материале.

В табл. 2 и на рис.1 на примере одного из наших образцов дано сравнение его рентгенографических параметров и других фаз. Оно указывает на наличие в исследуемых образцах перовскитной фазы не с гексагональной структурой, как у $\text{LaMnO}_{3,15}$ и $\text{La}_{0,7}\text{MnO}_3$ [19, 20] или орторомбической, как у LaMnO_3 , а с примитивной кубической (ПК) структурой типа лопарита (как у фаз $\text{Ce}_2\text{Ti}_3\text{O}_{8,7}$ и $\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{8,7}$ [20, 22]), близкой по постоянной решетки к фазе в

Т а б л и ц а 3. Характеристики электропроводности керамических материалов состава $\text{La}_{0,8-x}\text{Ln}_x\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,94}\text{Cr}_{0,04}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_3$ на основе манганитов смеси РЗЭ «бастнезитового» типа в области температур 290—1270 К

Номер образца	Химический состав материала	Энергия активации E_a , эВ	Предэкспоненциальный параметр σ_0 , См · К/см	Коэффициент корреляции линейной аппроксимации $\lg(\sigma T) = f(1/T)$	Плотность материала, % от теоретической	Характер проводимости
1	$\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,94}\text{Cr}_{0,04}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_3$				44,3	
	1-й полупроводниковый (п/п) участок	0,073	$2,57 \cdot 10^4$	-0,997		Переход ПП1 \leftrightarrow ПП2 при 623—723 К
	2-й п/п участок	0,141	$9,84 \cdot 10^4$	-0,999		
2	$\text{La}_{0,6}\text{Ln}_{0,2}\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,94}\text{Cr}_{0,04}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_3$				41,6	
	1-й п/п участок	0,075	$1,83 \cdot 10^4$	-0,988		ПП1 \leftrightarrow ПП2 при 423—473 К
	2-й п/п участок	0,133	$7,96 \cdot 10^4$	-0,999		
3	$\text{La}_{0,4}\text{Ln}_{0,4}\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,94}\text{Cr}_{0,04}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_3$				49,3	
	1-й п/п участок	0,116	$6,34 \cdot 10^4$	-0,964		ПП1 \leftrightarrow ПП2 при 423—473 К
	2-й п/п участок	0,143	$1,20 \cdot 10^5$	-0,999		
4	$\text{La}_{0,2}\text{Ln}_{0,6}\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,94}\text{Cr}_{0,04}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_3$	0,130	$1,54 \cdot 10^5$	-0,996	51,0	ПП \leftrightarrow М (при 1173—1223 К)
5	$\text{Ln}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,94}\text{Cr}_{0,04}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_3$				51,4	ПП \leftrightarrow М (при 1223—1273 К)
	1-й п/п участок	0,080	$3,33 \cdot 10^4$	-0,979		ПП1 \leftrightarrow ПП2 при 423—523 К
	2-й п/п участок	0,149	$1,79 \cdot 10^5$	-0,999		

Примечания. ПП1, ПП2 — 1-й и 2-й полупроводниковые линейные участки на $\lg(\sigma T) - (1/T)$ -кривой; М — металлический тип проводимости.

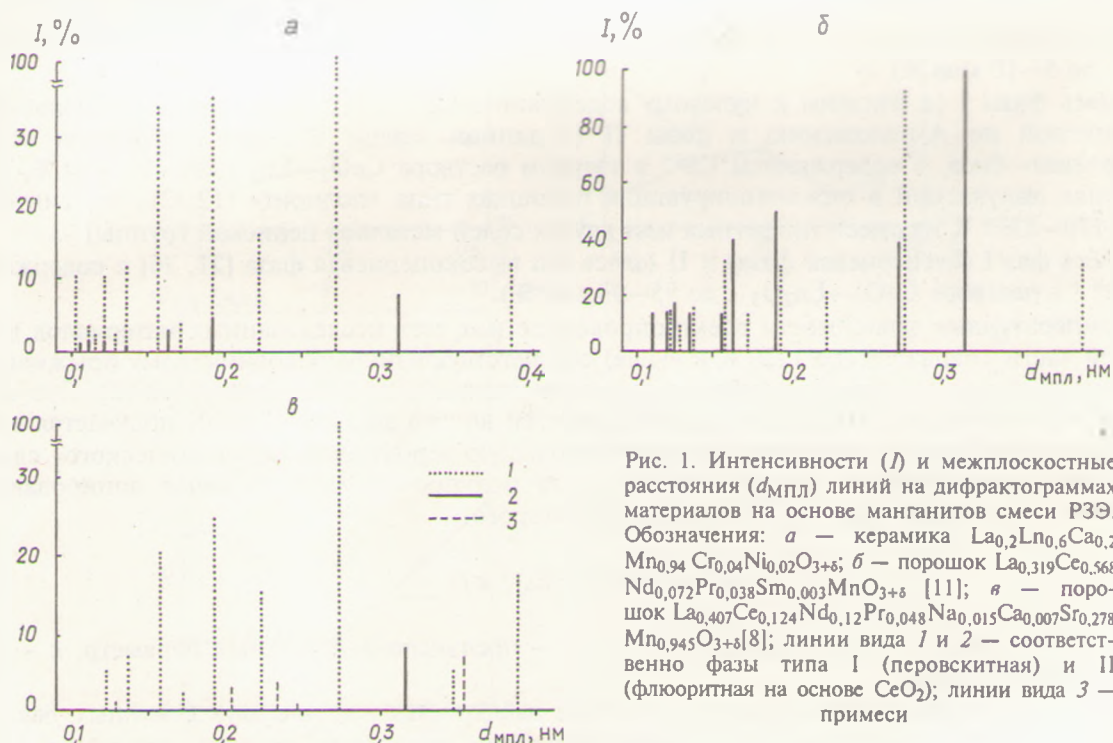


Рис. 1. Интенсивности (I) и межплоскостные расстояния ($d_{\text{млп}}$) линий на дифрактограммах материалов на основе манганитов смеси РЗЭ. Обозначения: а — керамика $\text{La}_{0,2}\text{Ln}_{0,6}\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,94}\text{Cr}_{0,04}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3+\delta}$; б — порошок $\text{La}_{0,319}\text{Ce}_{0,568}\text{Nd}_{0,072}\text{Pr}_{0,038}\text{Sm}_{0,003}\text{MnO}_{3+\delta}$ [11]; в — порошок $\text{La}_{0,407}\text{Ce}_{0,124}\text{Nd}_{0,12}\text{Pr}_{0,048}\text{Na}_{0,015}\text{Ca}_{0,007}\text{Sr}_{0,278}\text{Mn}_{0,945}\text{O}_{3+\delta}$ [8]; линии вида 1 и 2 — соответственно фазы типа I (перовскитная) и II (флюоритная на основе CeO_2); линии вида 3 — примеси

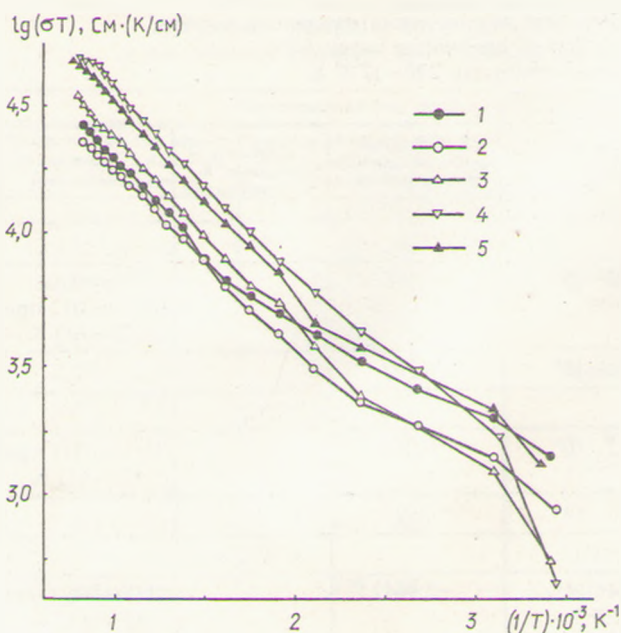


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности керамических материалов состава $\text{La}_{0,8-x}\text{Ln}_x\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,94}\text{Sr}_{0,04}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_3$ на основе манганитов смеси РЗЭ «бабнситового» типа. Кривые 1—5 соответствуют значению $x = 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ в химической формуле

материале Г. Н. Сердюка с соавторами — $\text{La}_{0,319}\text{Ce}_{0,568}\text{Nd}_{0,072}\text{Pr}_{0,038}\text{Sm}_{0,003}\text{MnO}_{3+\delta}$ [11]. (Эта фаза в [11] была ошибочно расшифрована как ОЦК из-за недостаточного диапазона углов 2θ при рентгенографировании ($20-80^\circ$); нами сделан пересчет на ПК-структуру.) Отметим, что подобные фазы с ПК-структурой идентифицированы ранее и в ряде керамик и пленок допированных манганитов лантана, в том числе $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}(\text{Ni}, \text{Co})_x\text{O}_{3+\delta}$ ($a = 0,3852-0,3857$ нм) и $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Mn}_{1-x}(\text{Ni}, \text{Co})_x\text{O}_{3+\delta}$ [16], $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_{3+\delta}$ и $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_{3+\delta}$ ($a = 0,3863-0,3865$ нм) [17], и даже в материалах с вакансиями в А-положении — $(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_{0,9}\text{MnO}_{3-\delta}$ и др. [8, 11, 18, 24]. Последний вид манганитов особенно близок к тем материалам исследуемого нами типа, которые образуют двухфазную смесь упомянутых фаз I и II, — так как в этой смеси фаза I как раз является дефицитной по А-положению. Например, в указанном двухфазном материале Г. Н. Сердюка с соавторами [11], судя по рентгенографическим данным о содержании фаз в материале, состав фазы I примерно отвечает формуле $\text{A}_{0,4}\text{BO}_{3-\delta}$.

Кроме того, кубические перовскитные фазы с близким к нашим манганитам параметром элементарной ячейки обнаружены и в иных ABO_3 -системах со смешанными РЗМ, например в хромите $\text{La}_{0,508}\text{Ce}_{0,048}\text{Nd}_{0,166}\text{Pr}_{0,068}\text{Na}_{0,013}\text{Ca}_{0,007}\text{Sr}_{0,179}\text{CrO}_{3+\delta}$ ($a = 0,3869$ нм) [8].

В целом, судя по полученным данным, наиболее вероятным нам представляется следующий механизм изменения фазового состава данных материалов (которое, очевидно, может происходить как при переходе к составам с повышенной концентрацией церия или в каждом конкретном образце манганита в ходе роста температуры при спекании):

фаза I (низкоцериевая фаза с концентрацией церия (в виде скорее всего ионов Ce^{3+} , согласно данным [22] по церийсодержащим полиоксидным системам) в А-положении перовскита до 5—10 мол.%) →

смесь фазы I (с близким к нулевому содержанию Ce^{3+} , т. е. бесцериевая), являющейся дефицитной по А-положению и фазы II (в данном случае это так называемая «среднецериевая» фаза, с содержанием Ce^{4+} в твердом растворе $\text{CeO}_2-\text{Ln}_2\text{O}_3$ 50—80 мол.%, аналогичная получаемой в стеклополирующих порошках типа «полирит» [12, 21, 26] синтезом при 1170—1370 К из смеси нитратных или других солей металлов цериевой группы) →

смесь фаз I (бесцериевая фаза) и II (здесь это высокоцериевая фаза [21, 26] с содержанием Ce^{4+} в растворе $\text{CeO}_2-\text{Ln}_2\text{O}_3$ — до 95—98 мол.%).

Температурные зависимости электропроводности σ всех исследованных материалов в основной части диапазона (до 1220 К и выше) соответствуют полупроводниковому прыжковому механизму переноса заряда с поляронами малого радиуса в качестве носителей [2]. При этом лучшая линейаризация температурных зависимостей вплоть до 1220—1270 К получается в координатах $\lg(\sigma T) - (1/T)$, что указывает на наибольшую вероятность «адиабатического» случая прыжковой проводимости (типичного для ряда полупроводников, включая допированные манганиты и хромиты лантана [2, 24, 27]), для которого:

$$\sigma T = \sigma_0 \exp(-E_A / kT), \quad (1)$$

где E_A — энергия активации проводимости, σ_0 — предэкспоненциальный параметр, k — постоянная Больцмана.

При этом у большинства изученных составов наблюдается наличие двух линейных участков на $(\lg(\sigma T) - (1/T))$ — кривых, с энергиями активации проводимости соответственно 0,043—

0,116 и 0,113—0,166 эВ и с переходом от первого участка ко второму при 420—720 К, соответствующим, вероятно (по аналогии с лантан-стронциевыми манганитами [2]), точке возрастания концентрации и, возможно, подвижности носителей заряда за счет изменения структуры кубической перовскитной фазы в одно- или двухфазном материале при его нагреве. Переход к металлическому типу проводимости, проявляющийся по прекращению роста σ с температурой, отмечается не ниже, чем при 1220 К. Причем для большинства изученных нами составов в исследованной области он вообще отсутствовал, например для всех семи материалов «отходной» серии он не проявлялся даже при 1320—1370 К.

Полученные данные показали, что в изученных материалах на основе всех трех групп лантаноидных концентратов имеет место существенное влияние химического и фазового состава и микроструктуры на характеристики проводимости; причем от состава материала зависит и достигаемая им при спекании плотность (рис. 3).

Так, отметим, что в наиболее низкоцериевой системе из исследованных $\text{La}_{0,8-x}\text{Ln}_x\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,94}\text{Sr}_{0,04}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_3$ (на основе «бастнезитовой» смеси) максимальная проводимость δ_{max} в пределах температурного диапазона 290—1270 К достигается для материала со стехиометрией $x = 0,6$, в котором параметры элементарной ячейки: $a = 0,3875$ нм (перовскитная фаза с составом примерно $\text{A}_{0,9}\text{BO}_{3-d}$) и $a = 0,5429$ нм (флюоритная фаза с концентрацией CeO_2 91 мас.%), при соответствующем содержании этих фаз в материале примерно 94 и 6 мас.%. При плотности керамики 50% от теоретической, т. е. соответствующей типичной пористости электродных пленок в ВТТЭ с твердым электролитом [10], значение σ_{max} находится на уровне 39 См/см (рис. 4). Заметим, что для пересчета экспериментальных значений проводимости материалов (с разной плотностью, рис. 3) на одинаковую 50%-ную плотность использовали эмпирическую зависимость: $\sigma \sim (1 - p)^\beta$ (где $\beta = 2,1$), апробированную ранее [24, 27] на лантан-стронциевых манганитах (в том числе на составах с вакансиями в А-положении — типа $(\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3})_{0,94}\text{MnO}_{3\pm\delta}$) с пористостью 10—50%.

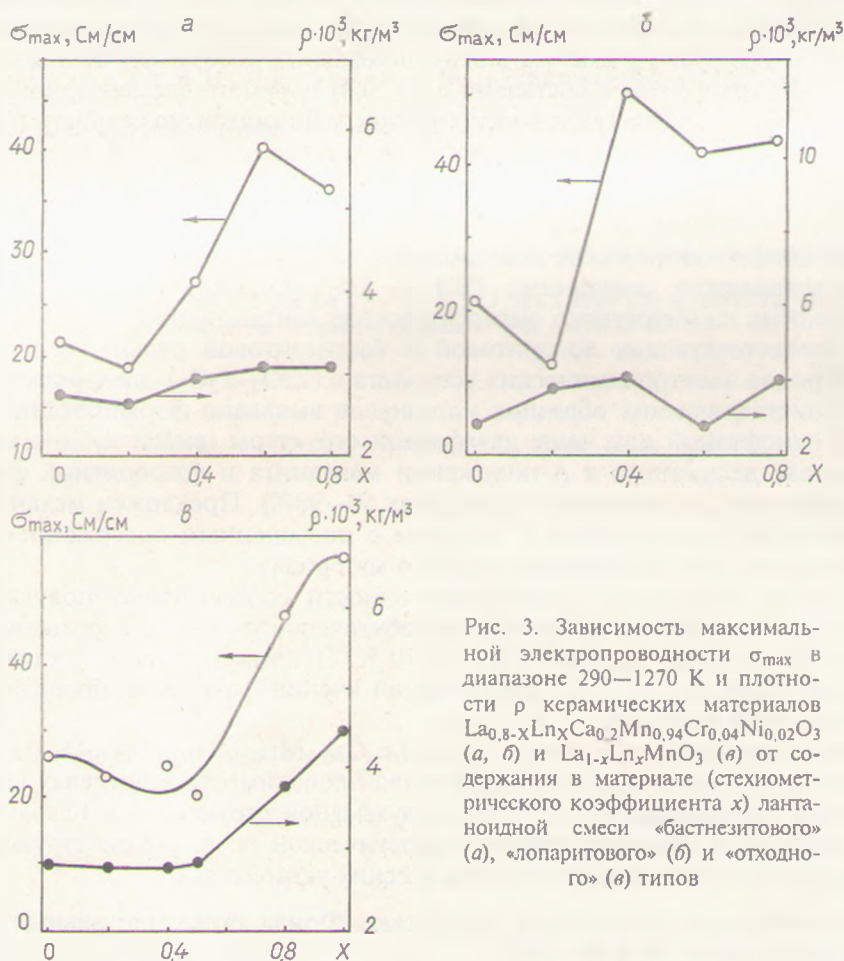


Рис. 3. Зависимость максимальной электропроводности σ_{max} в диапазоне 290—1270 К и плотности ρ керамических материалов $\text{La}_{0,8-x}\text{Ln}_x\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,94}\text{Sr}_{0,04}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_3$ (а, б) и $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ (г) от содержания в материале (стехиометрического коэффициента x) лантаноидной смеси «бастнезитового» (а), «лопаритового» (б) и «отходного» (г) типов

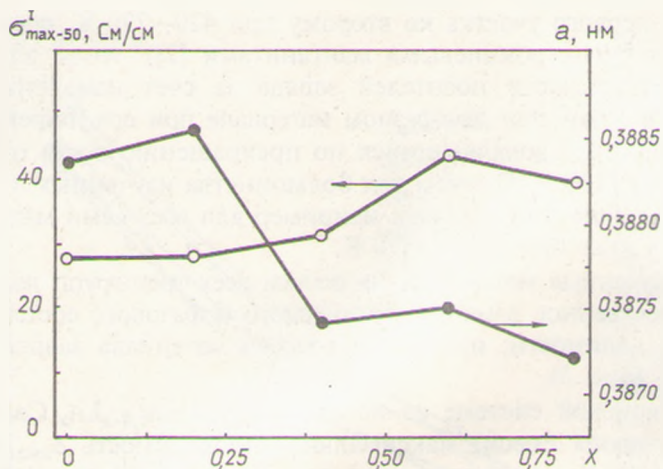


Рис. 4. Максимальная проводимость σ_{\max} в диапазоне 290—1270 К перовскитной кубической фазы (приведенная к 50%-ой пористости материала) и параметр элементарной ячейки данной фазы в керамических материалах $\text{La}_{0,8-x}\text{Ln}_x\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,94}\text{Cr}_{0,04}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_3$ в зависимости от содержания в материале (коэффициента x) лантаноидной смеси «бастнезитового» типа

В случае материалов, показавших двухфазную структуру, для оценивания проводимости отдельно перовскитной фазы использовали зависимость [28], описывающую (с погрешностью $\sim 10\%$) проводимость композитов из смеси двух видов сферических частиц:

$$\sigma_{\text{ком}} = [(\sigma_I - \sigma_{II}) ((C_I - C_{I\text{кр}}) / (1 - C_{I\text{кр}}))^{1,8 \pm 0,2}] + \sigma_{II}, \quad (2)$$

где σ_I , σ_{II} — проводимости матричной фазы (в нашем случае фазы I, т. е. перовскитной) и добавки (фазы II), C_I — объемная концентрация матричной фазы в трехмерном композите (допускалась унидисперсность и изометричность частиц фаз I и II), $C_{I\text{кр}} = 0,157$ — критическая перколяционная концентрация этой фазы.

Соответствующий пример связи проводимости отдельно взятой перовскитной фазы дан на рис. 4, где двухфазными были те $\text{La}_{0,8-x}\text{Ln}_x\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,94}\text{Cr}_{0,04}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_3$ — материалы, у которых $x = 0,4$ и выше. Для фазы I именно в этих двухфазных материалах был заметно ниже (на 0,0009—0,0013 нм по сравнению с составами с $x < 0,4$) параметр элементарной ячейки, a , что по аналогии с данными [2], для лантан-стронциевых манганитов может быть причиной большей электропроводности данной фазы и материала в целом.

Выводы

1. Проведено физико-химическое исследование трех групп новых экономичных материалов на основе манганитов смешанных РЗЭ — $\text{La}_{0,8-x}\text{Ln}_x\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,94}\text{Cr}_{0,04}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_3$ и $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ (полученных из нитратного сырья на основе лантаноидных концентратов промышленного типа, соответствующих лопаритовой и бастнезитовой рудам), перспективных для воздушных электродов электрохимических устройств с $(\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3)$ -электролитом.

2. Для поликристаллических образцов материалов выявлено формирование после спекания при 1500 К однофазной или чаще двухфазной структуры (смеси кубической перовскитной фазы на основе дефектного в А-положении манганита и флюоритной фазы на основе CeO_2 с его содержанием, меняющимся в пределах 50—98%). Предложен механизм трансформации фаз, возможной при переходе к составам с повышенным содержанием церия или в ходе роста температуры при спекании отдельного материала.

3. Температурные зависимости электропроводности соответствуют полупроводниковому прыжковому мало-поляронному механизму «адиабатического» типа с переходом к металлической проводимости не ниже, чем при 1220—1370 К. Показано влияние состава и структуры материалов (в том числе параметров элементарной ячейки фаз) на их проводимость и плотность, достигаемую при спекании.

4. В наиболее низкоцериевой системе $\text{La}_{0,8-x}\text{Ln}_x\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,94}\text{Cr}_{0,04}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_3$ (на основе Ln из «бастнезитовой» смеси) максимальная электронная проводимость в пределах диапазона 290—1270 К достигается для материала с $x = 0,6$ с двухфазной структурой и находится на уровне 39 См/см при плотности керамики 50% от теоретической (т. е. соответствующей типичной пористости электродных пленок в электрохимических устройствах).

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда фундаментальных исследований Республики Беларусь (грант № X98—006).

Summary

The structure characteristics and conductivity parameters (at 290–1270 K) of novel efficient $\text{La}_{0.8-x}\text{Ln}_x\text{Ca}_{0.2}\text{Mn}_{0.94}\text{Cr}_{0.04}\text{Ni}_{0.02}\text{O}_3$ and $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ (Ln — mixture based on cerium group rare earth elements with varied composition; $x = 0-1$) materials were investigated which are promising for application in air electrodes of high temperature fuel cells as well as other electrochemical devices with zirconia electrolyte.

Литература

1. Коровин Н. В. Электрохимическая энергетика. М., 1991.
2. Пальгуев С. Ф., Гильдерман В. К., Земцов В. И. Высокотемпературные оксидные электронные проводники для электрохимических устройств. М., 1990.
3. Наумович Е. Н., Хартон В. В., Вечер А. А. // Химические проблемы создания новых материалов и технологий: Сб. ст. НИИ ФХП БГУ. Мн., 1998. С. 431–450.
4. Mori M. Proc. 2nd International Fuel Cell Conference. 5–8.02.1996. Tokyo, 1996. P. 10–12.
5. Патент 5686198 США. Kuo L., Singh P., Ruka R. et al. 1997.
6. Патент 5604048 США. Nishihara M., Akiyama M., Yamashita S. 1997.
7. Патент 4562124 США. Ruka R. 1985.
8. Патент 6150290 США. Christiansen N., Gordes P. 2000.
9. Патент 5932146 США. Ruka R., Kuo L. 1999.
10. Гаманович Н. М., Горбунова В. А., Ламоткин А. И., Новиков Г. И. // Журн. прикл. химии. 2001. Т. 74, вып. 2. С. 330–332.
11. Сердюк Г. Н., Цыбулев П. Н., Болельй С. Н. и др. // Украин. хим. журн. 1998. № 9. С. 3–8.
12. Горбунов А. В. Автореф. дис. ...канд. техн. наук. Мн., 1998.
13. Серебрянников В. В. Химия редкоземельных элементов. Т. II. Томск, 1961.
14. Новиков Г. И., Гаманович Н. М. // Журн. прикл. химии. 1998. Т. 71, вып. 11. С. 1911–1912.
15. Гаманович Н. М., Новиков Г. И. // Весці АН Беларусі. Сер. хім. навук. 1995. № 4. С. 5–7.
16. Тихонова Л. А., Жук П. П., Полуян А. Ф. и др. // Неорганич. материалы. 2000. Т. 36, № 10. С. 1231–1238.
17. Рывкина Г. Г., Солин Н. И., Лобачевская Н. И. и др. // Неорганич. материалы. 2000. Т. 36, № 1. С. 87–89.
18. Fukui T., Oobuchi T., Ikuhara Y. et al. // J. Amer. Ceram. Soc. 1997. Vol. 80, No 1. P. 261–263.
19. Слободин Б. В., Владимиров Е. В., Сурат Л. Л. // Журн. неорганич. химии. 2001. Т. 46, № 7. С. 1204–1209.
20. JCPDS, X-ray Powder Diffraction Data File. N. Y. 1982. Cards 4–593 (CeO_2), 20–272 ($\text{Ce}_2\text{Ti}_3\text{O}_{8.7}$), 20–774 ($\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{8.7}$), 32–484 ($\text{LaMnO}_{3.15}$), 35–1353 (LaMnO_3).
21. Стрекаловский В. Н., Пальгуев С. Ф. // Рентгенография минерального сырья. 1970. Вып. 7. С. 30–46.
22. Леонов А. И. Высокотемпературная химия кислородных соединений церия. Л., 1969.
23. Зубковская В. Н., Вишняков А. В., Филатов А. В. и др. // Журн. неорганич. химии. 2000. Т. 45, № 4. С. 575–580.
24. Ootoshi S., Sasaki H., Ohnishi H. et al. // J. Electrochem. Soc. 1991. Vol. 138, No 5. P. 1519–1523.
25. Nitadori T., Misono M. // J. Catalysis. 1985. Vol. 93, No 2. P. 459–466.
26. Ходаков Г. С., Кудрявцева Н. Л. Физико-химические процессы полирования оптического стекла. М., 1985.
27. Kertesz M., Riess I., Tannhauser D. S. // J. Solid State Chem. 1982. Vol. 42, P. 125–129.
28. Крючков Ю. Н. // Огнеупоры и технич. керамика. 1998. № 6. С. 22–24.