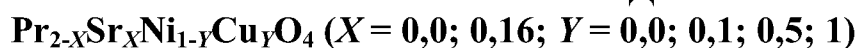


ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© В. К. Гильдерман, Б. Д. Антонов, 2013

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
Екатеринбург, Россия, v.gilderman@ihite.uran.ru

В настоящее время, ведутся исследования на материалах со смешанной проводимостью $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}$ и Pr) [1–3], которые могут быть использованы в среднетемпературных электрохимических устройствах в качестве катодов.

В данной работе приводятся результаты исследований структуры, коэффициентов термического расширения, электропроводности $\text{Pr}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($X = 0,0; 0,1; 0,5; 0,9$ и $1,0$) Pr_2NiO_4 и Pr_2CuO_4 в температурном интервале 293–1273 К на воздухе.

Образцы были приготовлены методом твердофазного синтеза. Исходными материалами служили $\text{Pr}(\text{OH})_3$, PrO_2 и Cu_2O квалификации «ч.», NiO и SrCO_3 – «ос.ч.»

Смесь оксидов и углекислого стронция смешивали в спиртовой среде в ступке в течение 1 ч. Далее прессовали таблетки под давлением 67 МПа и проводили обжиг на воздухе для составов $X = 0$ и $0,1$ в течение 8,5 ч при температуре 1200 °С, для состава $X = 0,5$ – в течение 7 ч при температуре 1170 °С и для составов $X = 0,9$ и 1 – в течение 10,5 ч при температуре 1120 °С.

Pr_2CuO_4 обжигали в течение 1,5 ч при температуре 1100 °С, а Pr_2NiO_4 – 1 ч при температуре 1200 °С.

Рентгенофазовый анализ проводили на установке Rigaku Dmax-2200, в медном K_α -излучении. Синтезированные образцы имели структуру слоистого перовскита $A_2\text{BO}_4$ за исключением составов Pr_2NiO_4 , $\text{Pr}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{NiO}_4$ и $\text{Pr}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_4$, которые кроме основной фазы $A_2\text{BO}_4$ имели дополнительно примесные фазы Pr_6O_{11} , Pr_6O_{11} и PrO_2 , соответственно. Открытая пористость образцов находилась в интервале значений (0,3–8) %.

Термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР) образцов измеряли кварцевым дилатометром при скорости нагрева образцов 250 °С в ч.

Электропроводность измеряли четырехзондовым методом на постоянном токе с платиновыми электродами.

Термический коэффициент линейного расширения $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_4$ находится в интервале значений $(11,2–16,6) \times 10^{-6}$ град⁻¹ и $(11,6–16,3) \times 10^{-6}$ град⁻¹ для температурных интервалов 25–700 и 25–900 °С, соответственно. Составы $\text{Pr}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ni}_{0,1}\text{Cu}_{0,9}\text{O}_4$, $\text{Pr}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$ и Pr_2CuO_4 совместимы по ТКЛР с электролитами $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$ (LSGM) и $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ (CGO).

Общая электропроводность на воздухе Pr_2CuO_4 при температурах выше 330 °С больше электропроводности Pr_2NiO_4 и $\text{Pr}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{NiO}_4$. (рис. 1).

Замещение празеодима в Pr_2NiO_4 на стронций приводит к увеличению электропроводности. Электропроводность Pr_2CuO_4 имеет большую энергию активации, чем $\sigma(\text{Pr}_2\text{NiO}_4)$ и $\sigma(\text{Pr}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{NiO}_4)$.

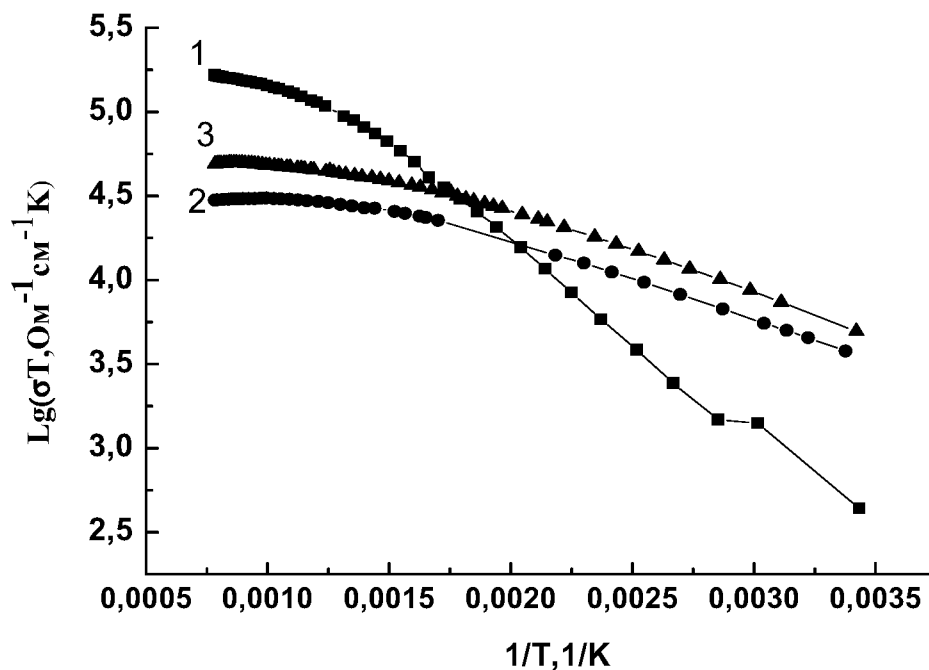


Рис. 1. Температурная зависимость электропроводности Pr_2CuO_4 (1), Pr_2NiO_4 (2) и $\text{Pr}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{NiO}_4$ (3) на воздухе

При температурах выше $350\text{ }^\circ\text{C}$ наибольшую электропроводность имеет состав $\text{Pr}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ni}_{0,1}\text{Cu}_{0,9}\text{O}_4$ (рис. 2). При температурах выше $560\text{ }^\circ\text{C}$ электропроводность $\text{Pr}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$ выше электропроводности $\text{Pr}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{NiO}_4$, $\text{Pr}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_4$ и $\text{Pr}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ni}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_4$. Электропроводности $\text{Pr}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_4$ и $\text{Pr}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ni}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_4$ достаточно близки между собой и их электропроводность во всём исследованном интервале температур превосходит электропроводность $\text{Pr}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{NiO}_4$.

Такое поведение электропроводности можно объяснить следующим образом. Для $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ и $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ можно записать такие формулы $\text{Pr}_2^{3+}\text{Ni}_{1-2\delta}^{2+}\text{Ni}_{2\delta}^{3+}\text{O}_{4+\delta}$ и $\text{Pr}_2^{3+}\text{Cu}_{1-2\delta}^{2+}\text{Cu}_{2\delta}^{3+}\text{O}_{4+\delta}$. Электропроводность обусловлена перескоком электронной дырки от Me^{3+} на Me^{2+} .

При замещении празеодима на стронций $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ и $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ можно записать следующие формулы $\text{Pr}_{1,85}^{3+}\text{Sr}_{0,15}^{2+}\text{Ni}_{1-2\delta-0,15}^{2+}\text{Ni}_{2\delta+0,15}^{3+}\text{O}_{4+\delta}$ и $\text{Pr}_{1,85}^{3+}\text{Sr}_{0,15}^{2+}\text{Cu}_{1-2\delta-0,15}^{2+}\text{Cu}_{2\delta+0,15}^{3+}\text{O}_{4+\delta}$, соответственно.

Появление дополнительных дырок приводит к увеличению электропроводности.

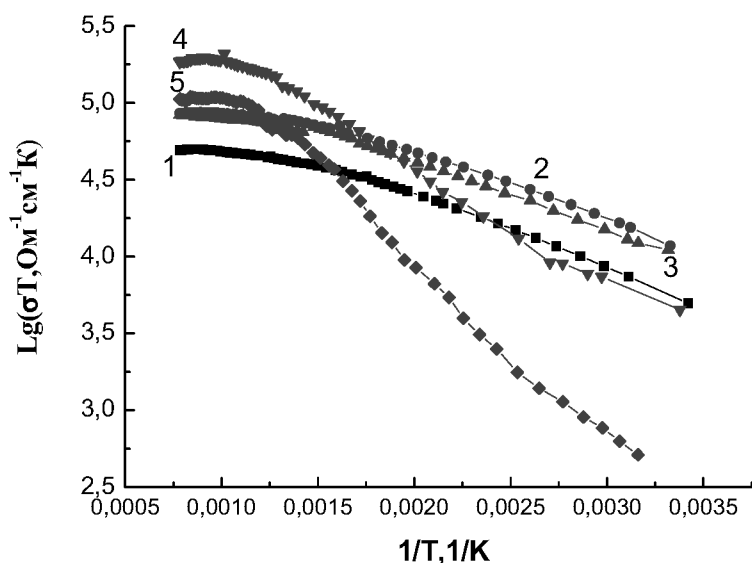


Рис. 2. Температурная зависимость электропроводности образцов $\text{Pr}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ на воздухе. 1 – $x = 0,0$; 2 – 0,1; 3 – 0,5; 4 – 0,9; 5 – 1

Вычисления энергии активации электропроводности по соотношению ($\sigma_T = \frac{\sigma_0}{T} \exp(-\frac{E_a}{RT})$) показали, что составы Pr_2CuO_4 , $\text{Pr}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$ и $\text{Pr}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ni}_{0,1}\text{Cu}_{0,9}\text{O}_4$ имеют большую энергию активации проводимости по сравнению с составами Pr_2NiO_4 , $\text{Pr}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{NiO}_4$, $\text{Pr}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_4$ и $\text{Pr}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ni}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_4$. Энергия активации мала и находится в интервале значений ($E_a = 0,009 - 0,23$ эВ). Это характерно для прыжкового механизма проводимости.

Так как энергия активации $\sigma(\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta})$ меньше $E_a \sigma(\text{Pr}_2\text{CuO}_4)$, то следует, что перескок электронной дырки осуществляется легче для никеля, чем для меди.

Список литературы

1. Nishimoto S., Takahashi S., Kameshima Y., Matsuda M., Miyake M. // J. Ceram. Soc. Jap. 2011. V. 119, N 3. P. 246–250.
2. Гильдерман В.К., Антонов Б.Д. // Седьмая рос. конф. «Физические проблемы водородной энергетики». Санкт-Петербург, 2011. С. 80–81.
3. Гильдерман В.К. // Патент № 2460178. Оpubл. 27.08.2012. Бюл. № 24; приор. 06.07.2011.