

**ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ОКСИДОВ ХРОМА И МАРГАНЦА  
НА СТРУКТУРУ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ  
ГАЛЛАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

© Ю. В. Данилов, А. Д. Неуймин, М. Ю. Горшков, 2013

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,

Екатеринбург, Россия, gorshkov@ihte.uran.ru

Ранее нами были исследованы твердые галлатные электролиты с добавками оксидов железа, никеля и кобальта. Было установлено, что во всех случаях при высоких температурах имеет место образование однофазных или двухфазных (а иногда и трехфазных) материалов, обладающих высокой ионной и электронной проводимостью. Результаты этих исследований коротко изложены в тезисах докладов настоящей конференции.

Позднее подобные же исследования нами были проведены при использовании в качестве добавок оксидов хрома и марганца, от которых также можно было ожидать получение подобных же результатов.

Как и ранее, исследования проводились при использовании разреза  $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ga}_{0,85-x}\text{Me}_x\text{Mg}_{0,15}\text{O}_{3-\delta}$ . Максимальная величина  $x$  составляет 0,5.

Образцы для исследований приготавливали керамическим методом. Максимальная температура обжига составляла 1600 °С. Плотность полученных образцов была достоверно высокой, открытая пористость отсутствовала.

Электропроводность образцов измеряли четырехэлектродным методом, числа переноса ионов определяли методом ЭДС при использовании ячейки кислород-воздух, т.е. в окислительной атмосфере. В работе были использованы величины добавок в пределах значений  $x = 0,1 \div 0,5$ .

В результате проведенных рентгеновских исследований образцов с добавками оксида марганца на установке Regaku-2200 показано, что в указанном разрезе при значении  $x = 0,1$  образцы были однофазными и представлены фазой перовскита, при величинах  $x = 0,1; 0,3$  и  $0,4$  они были представлены двумя фазами, фазой перовскита на основе галлата-лантана и фазой перовскита на основе манганита лантана ( $\text{LaMnO}_3$ ), при значении  $x = 0,5$  – они также состояли из смеси фаз галлата лантана и манганита лантана, но при доминирующей роли последнего. Понятно, что манганит лантана также имел структуру перовскита.

Все образцы с добавками оксида марганца обладали смешанной электронно-ионной проводимостью, причем при больших значениях  $x$  электропроводность была практически электронной, особенно при повышенных температурах.

Величина ионной проводимости достигла наибольших значений у образцов со значением  $x = 0,1$  и снижались с увеличением  $x$ . При температуре 850 °С величина ионной проводимости при  $x = 0,1$  составляла  $\sim 10^{-1}$  См/см. Эти значения проводимостей и особенно электронной составляющей были значительно ниже, чем при использовании добавок NiO и CoO.

В образцах с добавками оксида хрома однофазных образцов типа перовскита не было получено, хотя, основной фазой в них является перовскит. Образцы с величинами  $x$ , равными 0,1; 0,2 и 0,3 в качестве второй фазы содержали соединение  $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$ , а при величине  $x$ , равной 0,4 и 0,5 присутствовала третья фаза в виде хромита магния  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ , содержание которой было весьма незначительным.

Как и в случае добавок оксида марганца в разрезе с добавками оксида хрома все образцы имели смешанный ионно-электронный характер проводимости, хотя при величинах  $x$  более 3-х они становились в основном электронными проводниками, причем величина этой проводимости при  $850^\circ\text{C}$  достигала  $10 \text{ Sm/cm}$ .

Ионная составляющая проводимости в системах с добавками марганца также была достаточно высокой и при  $850^\circ\text{C}$  величина этой электропроводности как и в случае добавок оксида хрома достигала величины  $10^{-1} \text{ Sm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . К сожалению, судя по нашим расчетам, оптимально реализовать эту электропроводность в диффузионных мембранах едва ли удастся, из-за недостаточной величины электронной проводимости мембран, имеющих эту наибольшую величину ионной проводимости в образцах с добавками хрома и марганца.

Следует заметить, что в процессе изготовления образцов взятые оксидные компоненты распределяются по всем образующимся фазам. Так, например, значительное количество добавок растворяется в галлатной перовскитовой фазе и сообщает ей достаточно высокую электронную проводимость.