

Член-корреспондент АН СССР В. П. ЕЛЮТИН, Т. Г. ЛЕНСКАЯ,
Ю. А. ПАВЛОВ, В. П. ПОЛЯКОВ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ КИСЛОРОДА В ОКИСЛАХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ Э.Д.С.

Связь между коэффициентом самодиффузии D и решетке кристалла и его ионной проводимостью κ выражается соотношением Нернста — Эйнштейна

$$D = \frac{kT}{N_i z_i^2 e^2} \kappa,$$

где N_i — число ионов, участвующих в электропереносе в единице объема, z_i — валентность иона, e — заряд электрона, k — постоянная Больцмана.

Ионная проводимость вычисляется по формуле

$$\kappa = t_i \sigma,$$

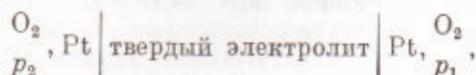
где t_i — доля ионной проводимости, σ — электропроводность.

Измерение проводимости широко используется при изучении диффузии в галогенидах щелочных металлов, являющихся ионными проводниками. Для окислов возможность использования соотношения Нернста — Эйнштейна была экспериментально подтверждена на примере двуокиси циркония, стабилизированной окисью кальция (0,85 ZrO₂, 0,15 CaO) и обладающей ионной проводимостью ($t_i = 1$). Для этого окисла температурные зависимости коэффициента самодиффузии кислорода, полученные методом изотопного обмена и ионной проводимости, практически совпали (1).

Однако из-за экспериментальных затруднений этот метод не нашел широкого применения при изучении процессов диффузии в других окислах, поскольку для получения надежных данных необходимо использовать монокристаллы определенных размеров или спеченные окислы с контролируемой пористостью.

В данной работе изучали ионную проводимость окислов TiO₂, Nb₂O₅, Ta₂O₅ и MoO₃, а также образцов с добавками других окислов. Химический состав, режимы приготовления и относительная плотность образцов как с добавками, так и без добавок представлены в табл. 1.

Для определения доли ионной проводимости использовали гальваническую ячейку с разделенным газовым пространством



где твердым электролитом является исследуемый окисел в виде спеченных таблеток диаметром 16 мм и толщиной 2—3 мм (2). Существование разницы парциальных давлений кислорода с двух сторон окисной таблетки создает в ней концентрационный градиент ионных дефектов и противоположно направленный поток электронов. Доля ионной проводимости определялась как

$$t_i = E_{\text{изм}} / E_{\text{теор}},$$

Режимы приготовления твердых электролитов

Состав твердого электролита	Содержание определяемых примесей	Давление прессования, т/см ²	Температура спекания, °С	Время спекания, час	Относительная плотность, %	
TiO ₂	Al, Fe, Mg	3·10 ⁻³	1,0	1400	24	99,5
	Si	5·10 ⁻³				
	Ca	6·10 ⁻³				
Nb ₂ O ₅	Ta	0,05	3,5	1400	48	82,0
	C	0,02				
	W, Mo Fe, Ti, Si	0,01				
	Ni, Cr	0,003				
	Zr, Al, Mg	0,001				
Ta ₂ O ₅	Чистота 99, 999	1,0	1400	6	99,5	
MoO ₃	Cu, Mg	0,003	3,5	750	30	82,0
	Fe	0,006				
	Si	0,01				

где $E_{\text{изм}}$ — измеряемая э.д.с., $E_{\text{теор}}$ — теоретическая (термодинамическая) э.д.с., вычисляемая по уравнению

$$E_{\text{теор}} = \frac{2,3RT}{4F} \lg \frac{p_1}{p_2}.$$

В случае большой разницы используемых давлений кислорода неизвестно, какому парциальному давлению кислорода соответствует определяемая доля ионной проводимости. В наших опытах газовыми электродами служили чистый кислород (p_1) и воздух (p_2), применение которых обеспечивало достаточную определенность получаемых результатов.

Измерение электропроводности осуществляли в воздушной среде четырехзондовым методом на постоянном токе. Токоподводящими и потенциометрическими контактами служила платина. Результаты экспериментов представлены на рис. 1, 2. Небольшие значения чисел переноса у TiO₂ и Nb₂O₅ показывают, что они представляют, по существу, электронные полупроводники. При введении в Nb₂O₅ 5 мол. % TiO₂, в TiO₂ — 2 мол. % Al₂O₃ или 2 мол. % Fe₂O₃ наблюдается повышение доли ионной проводимости и самой ионной проводимости. Известно, что TiO₂ с Nb₂O₅ (³), а также

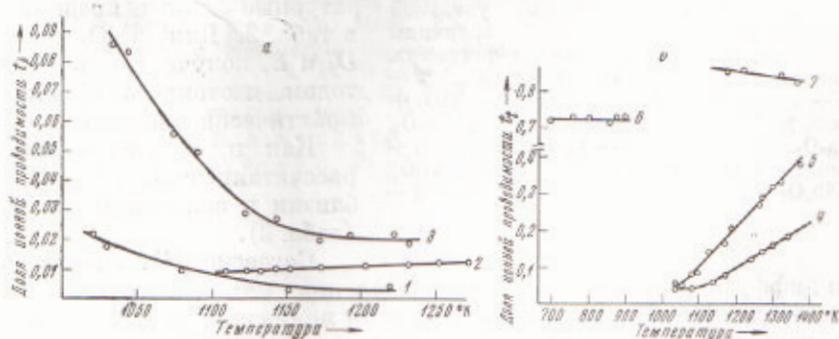


Рис. 1. Зависимость доли t_i ионной проводимости от температуры. 1 — Nb₂O₅, 2 — TiO₂; 3 — Nb₂O₅ + 5 мол. % TiO₂; 4 — TiO₂ + 2 мол. % Al₂O₃; 5 — TiO₂ + 2 мол. % Fe₂O₃; 6 — MoO₃; 7 — Ta₂O₅.

Al_2O_3 (⁴) и Fe_2O_3 (⁵) с TiO_2 дают твердые растворы. По-видимому, в данном случае происходит образование твердых растворов замещения, в результате чего увеличивается число анионных вакансий. Следует отметить, что исследованные образцы Nb_2O_5 имели заметную пористость. Однако

введение добавок практически не влияло на величину пористости образцов, так что снижение э.д.с. из-за наличия пористости было одинаковым для образцов как с добавками, так и без добавок.

Зависимость электропроводности от парциального давления кислорода, описываемое уравнением $\sigma = f(p_{\text{O}_2})^{-1/e}$, и результаты термогравиметрических измерений дают основание считать, что основным видом дефектов в исследованных окислах являются анионные вакансии (⁴). Это подтверждается также наличием прямой зависимости между теплотой образования дважды ионизированных кислородных вакансий и энергией автоматизации кислорода в окислах (⁶). В MoO_3 наличие анионных вакансий установлено исследованием его оптических свойств и электропроводности (⁷). Таким образом, полагая, что ионы кислорода участвуют в электропереносе и используя полученную зависимость ионной проводимости от температуры, по формуле Нернста — Эйнштейна можно рассчитать уравнения коэффициентов самодиффузии кислорода в окислах. Рассчитанные значения предэкспоненциального множителя D_0 и энергии активации самодиффузии кислорода E , а также литературные данные представлены в табл. 2. Для Nb_2O_5 значения D_0 и E , полученные нами и методом изотопного обмена (⁸), практически совпадают.

Как и следовало ожидать, рассчитанные D_0 и E для Ta_2O_5 , близки к значениям для Nb_2O_5 (табл. 2).

Согласно (⁴), энергия активации диффузии кислорода в TiO_2 , определенная методом изотопного обмена, составляет 60—73 ккал/моль. При этом понижение энергии активации до 60 ккал/моль объясняется присутствием посторонних окислов, в частности Al_2O_3 , создающих дополнительные дефекты. В нашей работе измерением ионной проводимости показано, что Al_2O_3 и Fe_2O_3 действительно

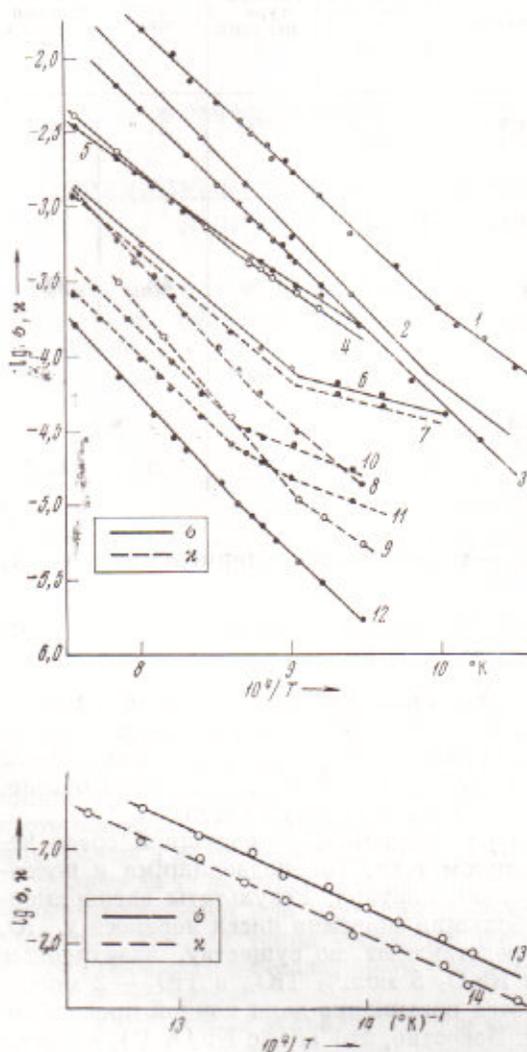


Рис. 2. Зависимость логарифма удельной электропроводности от обратной величины температуры; σ — общая электропроводность, χ — ионная проводимость. 1 — Nb_2O_5 , 2 — $\text{Nb}_2\text{O}_5 + 5$ мол. % TiO_2 , 3 — TiO_2 , 4 — $\text{TiO}_2 + 2$ мол. % Al_2O_3 , 5 — $\text{TiO}_2 + 2$ мол. % Fe_2O_3 , 6 — Ta_2O_5 , 13 — MoO_3 , 7 — Ta_2O_5 , 8 — $\text{TiO}_2 + 2$ мол. % Fe_2O_3 , 9 — $\text{TiO}_2 + 2$ мол. % Al_2O_3 , 10 — $\text{Nb}_2\text{O}_5 + 5$ мол. % TiO_2 , 11 — Nb_2O_5 , 12 — TiO_2 , 14 — MoO_3 .

увеличивают число дефектов в TiO_2 и облегчают диффузию. Как видно из табл. 2, энергия активации и значения коэффициента самодиффузии, полученные нами, отличаются от литературных данных. Причина такого значительного расхождения, по-видимому, заключается в том, что в отличие от метода изотопного обмена с использованием кислорода O^{18} , исполь-

Таблица 2

Значения D_0 в уравнении $D = D_0 e^{-E/(RT)}$

Оксид	Интервал изменений		D_0 , см ² /сек	E, ккал/моль	Метод, источник
	T, °C	P_{O_2} , атм.			
TiO_2	900—1000	0,21—1,0	$2,88 \cdot 10^{-1}$	53,2	Наши данные Изотопный обмен (1) То же
	710—1300	10^{-3} —1,0	$2,0 \cdot 10^{-3}$	60,0	
	860—1025	0,5	1,1	73,0	
$TiO_2 +$ + 2 мол. % Fe_2O_3	900—1000	0,21—1,0	5,0	55,3	Наши данные
$TiO_2 +$ + 2 мол. % Al_2O_3	900—1000	0,21—1,0	4,68	56,6	» »
Nb_2O_5	870—1000	0,21—1,0	$1,07 \cdot 10^{-2}$	42,8	» » Изотопный обмен (2)
	850—1200	1,0	$1,72 \cdot 10^{-2}$	49,2	
$Nb_2O_5 +$ + 5 мол. % TiO_2	870—1000	0,21—1,0			Наши данные
Ta_2O_5	900—1000	0,21—1,0	$4,26 \cdot 10^{-2}$	42,9	» »
MoO_3	410—500	0,21—100	$9,1 \cdot 10^{-8}$	20,3	» »

зованный нами метод позволяет получать суммарную диффузионную характеристику переноса анионов и катионов.

Как показали исследования диффузии титана в TiO_2 с помощью радиоактивного изотопа Ti^{44} (2), коэффициент диффузии имеет заметную величину и при использовании уравнения Нернста — Эйнштейна должен учитываться.

Результаты наших опытов показали, что для MoO_3 энергия активации самодиффузии составляет 20,3 ккал/моль. Данные по самодиффузии кислорода в MoO_3 не представляется возможным сопоставить с результатами, полученными методом изотопного обмена, так как подвижность кислорода в решетке MoO_3 больше скорости обмена с газовой фазой (10).

Институт стали и сплавов
Москва

Поступило
10 XI 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. Кофстад, Высокотемпературное окисление металлов, 1969. ² А. Д. Неймин, С. Ф. Пальгуев, Тр. Инст. электрохим. УФАН СССР, 3, 133 (1962). ³ H. J. Goldschmidt, Metallurgia, 62, 374 (1960). ⁴ K. S. Førlund, Acta chem. scand., 20, 9, 2573 (1966). ⁵ G. K. Wittke, J. Am. Ceram. Soc., 50, 568 (1967). ⁶ P. Koifstad, J. Phys. Chem. Solids, 28, 1872 (1967). ⁷ S. K. Deb, J. A. Chooprian, J. Appl. Phys., 37, 4818 (1966). ⁸ W. K. Chen, R. A. Jackson, J. Chem. Phys., 47, 3 (1967). ⁹ D. A. Venkatu, L. E. Poterat, Mater. Sci. and Eng., 5, 258 (1969—1970). ¹⁰ J. Nováková, P. Jiru, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., 29, 1111 (1964).