

УДК 541.135-165:539.219.3

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. К. ГИЛЬДЕРМАН, А. Д. НЕУЙМИН, С. Ф. ПАЛЬГУЕВ

**КИСЛОРОДОПРОНИЦАЕМОСТЬ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ
ИЗ ДВУОКСИ ЦИРКОНИЯ, СТАБИЛИЗИРОВАННОЙ
ОКИСЛАМИ СКАНДИЯ И КАЛЬЦИЯ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 29 IV 1974)

Исследование кислородопроницаемости твердых электролитов на основе ZrO_2 представляет большой теоретический и практический интерес. Имеющиеся в литературе немногочисленные работы посвящены в основном исследованию газопроницаемости двуокиси циркония, стабилизированной окисью кальция (¹⁻⁵). Проницаемость же ZrO_2 , стабилизированной другими окислами, практически не исследована. Целью настоящей работы было выяснение влияния природы стабилизирующей добавки на проницаемость и электронную проводимость (p -типа) твердых электролитов. В работах (^{5, 6}) показано, что кислородопроницаемость твердого оксидного электролита зависит от давления кислорода в газовой фазе в степени $1/4$. Это говорит о том, что диффузия кислорода через электролит происходит по механизму Вагнера (⁷) (т. е. кислород диффундирует в виде ионов кислорода и электронных дырок) и контролируется наименьшей по величине составляющей электропроводности — электронной p -типа, которая зависит от давления кислорода в газовой фазе степени $1/4$ (⁸).

Соотношение Нернста — Эйнштейна дает следующую связь между электропроводностью дырок ($\kappa_{\oplus}$) и коэффициентом диффузии дырок ($D_{\oplus}$) и их концентрации ($C_{\oplus}$):

$$\kappa_{\oplus} = F^2 D_{\oplus} C_{\oplus} / RT, \quad (1)$$

где F — константа Фарадея.

Поскольку (⁸)

$$C_{\oplus} = K_S P_{O_2}^{1/4}, \quad (2)$$

где K_S — константа, получаем, что

$$\kappa_{\oplus} = F^2 D_{\oplus} K_S P_{O_2}^{1/4} / RT. \quad (3)$$

При $P_{O_2} = 1$ атм. имеем

$$\kappa_{\oplus}(P_{O_2} = 1 \text{ атм.}) = F^2 D_{\oplus} K_S / RT, \quad (4)$$

$D_{\oplus} K_S = \Pi_{\oplus}$ — постоянная проницаемости для дырок. Она связана с постоянной проницаемости (⁶) по кислороду $\Pi_{\oplus} = 4\Pi_{O_2}$. Используя это соотношение, получаем зависимость между дырочной проводимостью (при $P_{O_2} = 1$ атм.) и постоянной проницаемости по кислороду

$$\kappa_{\oplus}(P_{O_2} = 1 \text{ атм.}) = \frac{4F^2 \Pi_{O_2}}{RT} = \frac{4F^2}{RT} \Pi_0 \exp\left(-\frac{E_{\pi}}{RT}\right), \quad (5)$$

где E_{π} — энергия активации кислородопроницаемости, а Π_0 — предэкспоненциальный множитель.

Число переноса дырок равно $t_{\oplus} = \kappa_{\oplus} / (\kappa_{O_2} + \kappa_{\oplus})$.

Поскольку $\kappa_{\oplus} \ll \kappa_{O^{2-}}$ и $\kappa_{O^{2-}} = \kappa_0 \exp \left(-\frac{E_{O^{2-}}}{RT} \right)$, то

$$t_{\oplus}(P_{O_2}=1 \text{ атм}) \cong \frac{\kappa_{\oplus}}{\kappa_{O^{2-}}} = \frac{4F^2}{RT} \frac{\Pi_0}{\kappa_0} \exp \left(-\frac{E_{\oplus} - E_{O^{2-}}}{RT} \right), \quad (6)$$

где $E_{O^{2-}}$ — энергия активации кислородо-ионной проводимости, κ_0 — предэкспоненциальный множитель.

Экспериментальное определение постоянной проницаемости и коэффициента диффузии производилось по методике, описанной в работе (6). В качестве твердого электролита при проведении эксперимента использовали керамические пробирки состава (I) $0,9ZrO_2 + 0,1Sc_2O_3$ и состава $0,85ZrO_2 + 0,15CaO$, изготовленные методом шликерного литья.

Пробирки состава $0,9ZrO_2 + 0,1Sc_2O_3$ были длиной 200 мм. Их наружный диаметр составлял 9,6 мм и толщина стенки 0,65 мм. Пробирки второго состава имели длину 130 мм, наружный диаметр 5,6 мм и толщину 0,65 мм. Открытая пористость была нулевой. Спектральный анализ показал наличие примесей (в %) в керамике первого состава — Fe_2O_3 0,21; Al_2O_3 0,45; Cr_2O_3 0,01; TiO_2 0,033; MgO 0,053; MnO_2 0,019; и второго состава Fe_2O_3 0,18; Al_2O_3 0,1; SiO_2 0,23; Cr_2O_3 0,03; TiO_2 0,048; MnO_2 0,0096; Ni_2O_3 0,009; MgO 0,075. Пробирки дегазировали перед каждым измерением в течение времени $t = (8-10)L$ (где L — время установления стационарного процесса). Полученные данные обрабатывались методом наименьших квадратов.

Предварительно пробирки исследовали на проницаемость по N и Ar при перепаде давления в 1 атм. При отсутствии проницаемости, обусловленной сквозной пористостью, исследовали проницаемость по кислороду и определяли коэффициент диффузии в керамике.

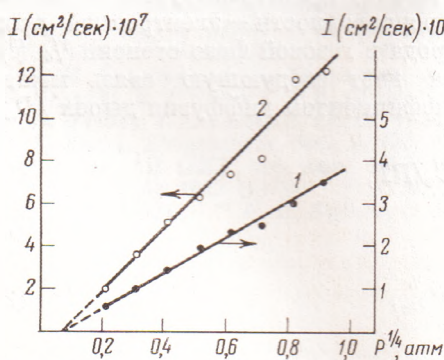


Рис. 1

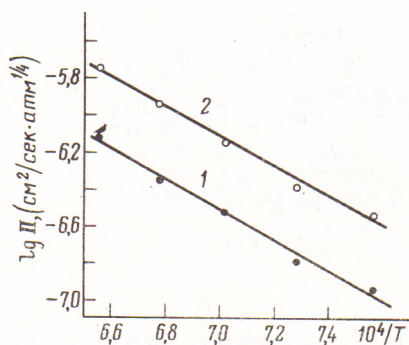


Рис. 2

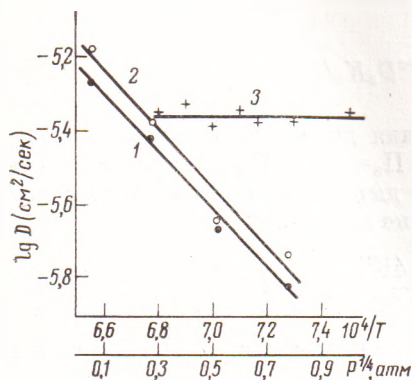


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость проницаемости кислорода от его давления в газовой фазе. 1 — электролит № 1 при 1150°С; 2 — электролит № 2 при 1200°С

Рис. 2. Температурная зависимость постоянной кислородопроницаемости электролитов № 1 (1) и № 2 (2)

Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента диффузии кислорода через твердый электролит № 1 (1) и № 2 (2); 3 — зависимость коэффициента диффузии от давления кислорода для электролита № 1 при 1200°С

Одним из доказательств того, что кислородопроницаемость контролируется диффузией дырок в электролите, служит наличие зависимости проницаемости от давления кислорода в степени $1/4$. На рис. 1 представлена зависимость кислородопроницаемости электролита состава $0,9\text{ZrO}_2 + 0,1\text{Sc}_2\text{O}_3$ при 1150° и состава $0,85\text{ZrO}_2 + 0,15\text{CaO}$ при 1200° от давления кислорода. Пропорциональность между проницаемостью и $P_{\text{O}_2}^{1/4}$ соблюдается для обоих составов во всем исследованном интервале давлений ($0,01-1$ атм.). Изотермы не проходят через начало координат и отсекают на оси абсцисс отрезок $P_{\text{O}_2}^{1/4} \approx 0,07-0,08$. По-видимому, это можно объяснить тем, что при низких давлениях кислорода ($P_{\text{O}_2} < 4 \cdot 10^{-5}$ атм) скорости адсорбции и десорбции становятся сравнимы со скоростью диффузии, и процесс кислородопроницаемости начинает контролироваться адсорбцией и десорбцией кислорода.

Зависимость постоянной проницаемости по кислороду от температуры для первого и второго состава представлена на рис. 2 и имеет аналитический вид ($\text{см}^2/\text{сек} \cdot \text{атм} \cdot 1/4$):

$$P_1 = 1,93 \cdot 10^{-1} \cdot \exp(-38\,900 \pm 600/RT); \quad P_2 = 3,82 \cdot 10^{-1} \cdot \exp(-37\,200 \pm 400/RT).$$

Нетрудно видеть, что проницаемость по кислороду электролита второго состава значительно выше, чем первого, в то время как энергии активации различаются между собой незначительно (так как в основном определяются диффузионным процессом). В работе (6) было показано, что проницаемость определяется двумя процессами: диффузией кислорода через керамику и его растворимостью в ней. Поскольку коэффициенты диффузии кислорода в электролитах близки между собой (рис. 3), то большую кислородопроницаемость электролита второго состава можно объяснить большей растворимостью в нем кислорода.

Температурная зависимость коэффициента диффузии кислорода через электролит первого и второго составов приведена на рис. 3 и может быть выражена следующими соотношениями ($\text{см}^2/\text{сек}$):

$$D_1 = 0,76 \cdot \exp(-35\,800 \pm 700/RT); \quad D_2 = 1,07 \cdot \exp(-36\,400 \pm 800/RT).$$

Значения предэкспоненциального множителя и энергии активации весьма близки между собой, иначе говоря, мало зависят от вида стабилизирующей добавки. На рис. 3 приведены также результаты определения коэффициента диффузии в зависимости от давления кислорода для керамики состава $0,85\text{ZrO}_2 + 0,15\text{CaO}$ при $t = 1200^\circ$. Тот факт, что коэффициент диффузии не зависит от давления кислорода указывает на то, что подвижность дырок в электролите практически не зависит от их концентрации (в области давлений кислорода $0,01-1$ атм.). В то же время, как следует из полученных данных, для проницаемости и коэффициента диффузии концентрация дырок в электролите зависит от давления кислорода в степени $1/4$.

Зная постоянную кислородопроницаемости и электропроводность электролита и применяя уравнение (6), можно определить число переноса дырок (t_∞) при $P_{\text{O}_2} = 1$ атм. В табл. 1 приведены результаты расчета чисел переноса дырок в исследуемых электролитах, а также в электролитах состава $0,9\text{ZrO}_2 + 0,1\text{Y}_2\text{O}_3$ (III); $0,89\text{ZrO}_2 + 0,08\text{Y}_2\text{O}_3 + 0,03\text{Al}_2\text{O}_3$ (IV), кислородопроницаемость которых нами была определена ранее (6). Данные по температурной зависимости электропроводности взяты из работ (9-12).

Из табл. 1 видно, что число переноса дырок находится в пределах $5 \cdot 10^{-5} - 1,7 \cdot 10^{-3}$. При этом наименьшую дырочную составляющую проводимости имеет скандиевый электролит. Если данная стабилизирующая добавка вызывает увеличение ионной проводимости, то при этом проис-

Ионная и электронная составляющие и числа переноса электронных дырок в некоторых твердых электролитах на основе ZrO_2

T, ° C	0,9 ZnO ₂ +0,1Sc ₂ O ₃			0,9ZnO ₂ +0,1Y ₂ O ₃			0,89ZrO ₂ +0,08Y ₂ O ₃ + +0,03Al ₂ O ₃			0,85ZrO ₂ +0,15CaO		
	κ _⊕ ·10 ⁸	κ _{O²⁻}	t _⊕ ·10 ⁵	κ _⊕ ·10 ⁸	κ _{O²⁻}	t _⊕ ·10 ⁴	κ _⊕ ·10 ⁸	κ _{O²⁻}	t _⊕ ·10 ⁴	κ _⊕ ·10 ⁸	κ _{O²⁻} ·10 ²	t _⊕ ·10 ³
1050	1,6	0,32	5,1	1,9	0,18	1,0	2,0	0,14	1,5	4,0	3,0	1,4
1100	2,6	0,37	7,2	3,3	0,24	1,4	3,5	0,18	1,9	6,4	4,5	1,4
1150	4,2	0,43	9,8	5,5	0,31	1,8	5,9	0,24	2,4	10	6,8	1,5
1200	6,3	0,49	1,3	8,9	0,39	2,3	9,6	0,31	3,1	16	9,6	1,6
1250	9,3	0,55	1,7	14	0,49	2,8	15	0,40	3,7	23	13	1,7

ходит одновременно и уменьшение дырочной. Однако изменение ионной при этом более существенно.

Используя выражение (3), определим зависимость дырочной проводимости от давления кислорода в газовой фазе, что дает возможность найти аналитическое выражение температурной зависимости параметра $P_{\oplus}^{1/4}$ (давление кислорода в газовой фазе, когда $\kappa_{\oplus} = \kappa_{O^{2-}} \cdot atm^{1/4}$).

$$P_{\oplus}^{1/4} (I) = 5,12 \cdot 10^{-4} \cdot T \exp(20\,000/RT);$$

$$P_{\oplus}^{1/4} (II) = 1,09 \cdot 10^{-2} \cdot T \exp(10\,200/RT);$$

$$P_{\oplus}^{1/4} (III) = 1,25 \cdot 10^{-3} \cdot T \exp(22\,900/RT);$$

$$P_{\oplus}^{1/4} (IV) = 1,61 \cdot 10^{-3} \cdot T \exp(21\,100/RT).$$

Институт электрохимии
Уральского научного центра
Академии наук СССР
Свердловск

Поступило
29 IV 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. М. Овчинников, С. В. Карпачев и др., Огнеупоры, № 10, 40 (1965). ² R. Hartung, H. H. Möbius, Zs. phys. Chem., B. 243, 1/2, 133 (1970). ³ H. Ullmann, ibid., S. 71.
⁴ В. В. Самохвал, Г. И. Лойко, А. А. Вечер, ЖФХ, т. 47, № 9, 2275 (1973). ⁵ A. W. Smith, F. W. Meszaros, C. D. Amata, J. Am. Ceram. Soc., v. 49, № 5, 240 (1966). ⁶ В. К. Гильдерман, А. Д. Неуймин, С. Ф. Пальгуев, Тр. Инст. электрохим. УНЦ АН СССР, в. 21 (1974). ⁷ C. Wagner, Zs. phys. Chem. B, B. 32, 447 (1936). ⁸ А. Д. Неуймин, С. Ф. Пальгуев, Тр. Инст. электрохим. УФАН СССР, в. 3, 134 (1962). ⁹ А. Д. Неуймин, Ю. Н. Караваев, С. Ф. Пальгуев, Тр. Инст. электрохим. УНЦ АН СССР, в. 21 (1974). ¹⁰ А. Д. Неуймин, С. Ф. Пальгуев и др., Тр. Инст. электрохим. УФАН СССР, в. 4, 83 (1963). ¹¹ А. Г. Котляр, А. Д. Неуймин и др., Неорганические материалы, т. 5, № 3, 532 (1970). ¹² А. Г. Котляр, Кандидатская диссертация, Свердловск, Инст. электрохим. УФАН СССР, 1969.