

УДК 541.122.2

ХИМИЯ

В. Е. ШВАЙКО-ШВАЙКОВСКИЙ, Э. К. КЕЛЕР, А. И. ЛЕОНОВ,
В. П. ПОПОВ

ПОЛУЧЕНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ С ЭЛЕКТРОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ НА ОСНОВЕ ДВУОКИСИ ЦИРКОНИЯ

(Представлено академиком И. В. Тананавым 13 II 1975)

Применение стабилизированной двуокиси циркония в качестве электрода в МГД-генераторах открытого цикла и других аналогичных системах в значительной мере ограничивается ее склонностью к восстановлению из-за кислород-ионной проводимости под действием постоянного электрического поля в условиях высоких температур (^{1, 2}). Поэтому возникла задача создания материала, объединяющего все положительные свойства двуокиси циркония и не подверженного электролизу — т. е. обладающего электронной проводимостью.

Решение этой задачи возможно путем поиска добавки, обеспечивающей достаточное количество электронных носителей вследствие собственного изменения валентности. Анализ электронного строения тугоплавких окислов и их химических особенностей (³) показал, что наиболее перспективными могут оказаться окислы редкоземельных элементов и двуокись титана. Исследовались составы вида: $ZrO_2-Y_2O_3-Me_2O_n$. Содержание окиси иттрия было выбрано постоянным 5 мол.%, а величина второй добавки колебалась от 2 до 15 мол. %.

Электронная составляющая проводимости установлена у материалов с добавками окислов титана, неодима, церия.

Твердые растворы с добавками титана обнаруживают наличие моноклиннотетрагонального перехода при 1100—1200° К, приводящего к частичному разрушению образцов. Твердые растворы с окислами редких земель, кроме указанных, не обладают электронной проводимостью. Твердые

Таблица 1

Электрические свойства твердых растворов двуокиси циркония, стабилизированной комбинированной добавкой окиси иттрия и двуокиси церия

№ обр.	Состав основы	Добавка, %	1300° К		1500° К		1700° К	
			$t_e^*, \%$	$\sigma \cdot 10^2$ (ом·см) ⁻¹	$t_e, \%$	$\sigma \cdot 10^2$ (ом·см) ⁻¹	$t_e, \%$	$\sigma \cdot 10^2$ (ом·см) ⁻¹
1	$ZrO_2 + 2\% Y_2O_3$	CeO ₂	18	1.8	41	4,5	45	8
2		CeO ₂	24	1.6	40	6	50	1,6
3		10 CeO ₂	22	1.2	—	5	42	14
4	ZrO_2	12 CeO ₂	25	1.0	36	3.2	40	10
5		16 CeO ₂	40	0.6	90	2.2	100	41
6		2 Y ₂ O ₃	22	1.2	—	5,1	42	14
7	$ZrO_2 + 10\% CeO_2$	3 Y ₂ O ₃	18	2.6	16	5.8	20	18
8		4 Y ₂ O ₃	12	2.0	10	8	8	23
9		5 Y ₂ O ₃	6	1.4	5	16	3	30

* t_e — электронная доля.

растворы с окисью неодима имеют относительно небольшую долю электронной проводимости, величина которой в процентном отношении практически пропорциональна количеству введенной добавки и незначительно изменяется с температурой.

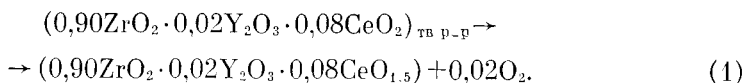
Наиболее интересными электрическими свойствами обладают твердые растворы с двуокисью церия. Их основные свойства приведены в табл. 1, причем изучалось влияние как добавки самой двуокиси церия к исходному составу (образцы №№ 1, 2, 3, 4), так и влияние окиси иттрия на состав с фиксированным содержанием двуокиси церия (10%).

Сопоставление данных показывает, что величина проводимости и доля электронной составляющей не являются линейными функциями состава и температуры; увеличение содержания окиси иттрия заметно уменьшают долю электронной проводимости (образцы №№ 8, 9).

Для сравнения приведены характеристики чисто электронного проводника двуокиси циркония с 16 мол. % двуокиси церия (образец № 5); к сожалению, этот материал отличают низкая проводимость и значительная испаряемость, отмечаемая авторами (4). Оптимальными являются составы с 2% Y_2O_3 и 8–10% CeO_2 . Знак дифференциальной термо-э.д.с. во всех исследуемых образцах при температуре выше 1300° К был n -типа, что говорит об электронном характере проводимости.

Попытка выяснить природу появления электронной составляющей в твердых растворах при введении двуокиси церия была проведена путем сопоставления изменений проводимости и изменения веса в зависимости от температуры при различных парциальных давлениях кислорода. На рис. 1, в частности, приведены изменения этих свойств для сред с $P_{O_2}=10^{-4}$ атм. (аргон) и $P_{O_2}=10^{-6}$ атм. (гелий в.ч.).

На зависимости электропроводности от температуры мы наблюдаем перелом при температуре 1400° К, указывающий на переход от ионной проводимости к электронной (см. табл. 1). В том же интервале температур наблюдается резкий перелом зависимости потерь веса, свидетельствующий о переходе $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$ по реакции (1):



Наблюдаемое влияние давления кислорода на характер протекания реакции (1) и на величину электропроводности подтвердил сделанный вывод об электронном типе последней. Твердый раствор указанного состава по данным рентгенографического и dilatометрического анализа в условиях опыта не распадается, а глубина восстановления окисла церия зависит от температуры и от P_{O_2} (5). Совокупность экспериментальных точек хорошо укладывается на прямую в координатах $\lg P_{O_2} = f(1/T)$, что при обработке методом наименьших квадратов позволяет рассчитать уравнение изобары — изотермы (2):

$$\Delta G = 30\,100 + T(2,3 \lg P_{O_2} - 12,7). \quad (2)$$

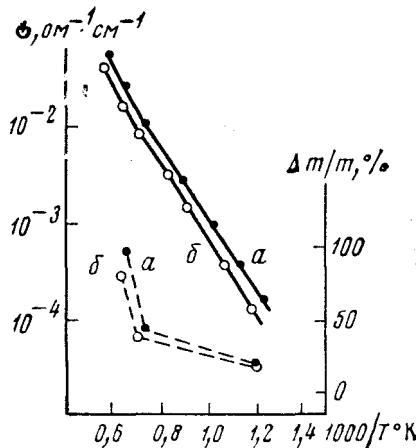


Рис. 1. Зависимость электропроводности (сплошные линии) и потерь веса (штриховые) от температуры в гелии (а) и в аргоне (б). а — $P_{O_2} = 10^{-6}$ атм., б — $P_{O_2} = 10^{-4}$ атм.

Таким образом, возникновение электронной проводимости, появляющейся в системе в результате валентных переходов церия, может быть однозначно предсказано, если известны условия (P_{O_2} , T°) работы электрода.

Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова
Академии наук СССР
Ленинград

Поступило
13 II 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ A. M. Anthony, M. Foex, Electricity from MHD, v. 5, 3019 (1968). ² R. E. W. Casselton, I. C. Scoft, Phys. Lett., v. A-25 (3), 264 (1967). ³ А. Г. Котляр, Канд. дисс., Свердловск, 1968. ⁴ I. Millet, M. Guillo, Electrochim. acta, v. 13(6), 1425 (1968). ⁵ А. И. Леонов, Выхотемпературная химия кислородных соединений церия, «Наука», 1970, стр. 13.