

НОВЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МАНГАНИТА ИТТРИЯ, ГАДОЛИНИЯ, НЕОДИМА

Д.В. Зносок

Научный руководитель – к.х.н., доцент *А.Ф. Полюян*
Белорусский государственный университет

Физико-химические свойства манганитов могут изменяться при замещении марганца на 3d элементы со степенью окисления +2. При введении в подрешетку марганца до 0,1 моль кобальта или никеля возрастает не только электронная, но и ионная проводимость манганита. Наличие смешанной проводимости у электродных материалов увеличивает скорость электрохимической реакции на трехфазной границе Э/ТЭ/Г. К тому же при вжигании на YSZ электродных материалов на основе манганитов с малыми ионными радиусами РЗЭ образование низкопроводящих фаз на границе Э/ТЭ не характерно.

Работа проводится в рамках программы создания новых перспективных электродных материалов с заданными свойствами. Как известно материалы со структурой типа перовскита обладают химической стойкостью, каталитической активностью и могут быть использованы на практике вместо более дорогих платиновых электродов.

Целью данного исследования являлось изучить влияние малых добавок 3d металлов со степенью окисления +2 на физико-химические свойства электродных материалов $Y_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$, $Gd_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$, $Gd_{0,6}Ca_{0,4}MnO_3$, $Nd_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$.

Электродные материалы состава $Gd_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{1-x}(Co,Ni)_xO_3$, $Gd_{0,6}Ca_{0,4}Mn_{1-x}(Co,Ni)_xO_3$, $Nd_{0,7}Ca_{0,3}Mn_{1-x}(Co,Ni)_xO_3$, $Y_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{1-x}(Co,Ni)_xO_3$ где $x=0, 0,05, 0,1$ были синтезированы по стандартной керамической технологии. Концентрацию ионов Mn^{4+} в образцах манганитов определяли перманганатометрически. Дилатометрические измерения образцов осуществляли на кварцевом дилатометре. Общую проводимость (χ) измеряли 4-х зондовым методом на постоянном и 2-х зондовым - на переменном токе с частотой 1500 Гц в интервале 300-1200К. Для электродного материала состава $Y_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{0,95}Ni_{0,05}O_3$ были изучены электрохимические характеристики: параметр сопротивления промежуточного слоя (ρ/d) (ρ - удельное сопротивление слоя, d - толщина слоя) на границе электрод/твердый электролит и поляризационное сопротивление (R_p) трехфазной границы Э/ТЭ/Г. ρ/d слоя определяли 4-х зондовым, а R_p - 3-х электродным методами.

Показано что легирование переходными металлами увеличивает концентрацию Mn^{4+} от 49 % ($x=0$) до 62 % ($x=0,05$ Ni). Значение величины КТР практически не зависит от концентрации переходных металлов. Для составов $Y_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{1-x}(Co,Ni)_xO_3$ где $x=0, 0,05, 0,1$, изломы на кривых относительного удлинения от температуры обусловлена О'-О-ромбическим переходом с изменением КТР от $(7,11-7,99) \cdot 10^{-6} K^{-1}$ до $(10,5-11,0) \cdot 10^{-6} K^{-1}$. Для манганитов остальных составов в интервале 300-1100 К фазовые переходы не установлены. Значения величин КТР изменяются от $8,7 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ до $10,9 \cdot 10^{-6} K^{-1}$. Показано, что в области 300-1200 К, наибольшими значениями электропроводности для системы $Gd_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{1-x}(Co,Ni)_xO_3$ обладают образцы с $x=0$, для $Gd_{0,6}Ca_{0,4}Mn_{1-x}(Co,Ni)_xO_3$ и $Nd_{0,7}Ca_{0,3}Mn_{1-x}(Co,Ni)_xO_3$ $x=0,1$ Ni, для $Y_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{1-x}(Co,Ni)_xO_3$ $x=0,05$ Ni. Характер температурной зависимости – полупроводниковый.

При 1100 К, образцы с максимальной проводимостью составов можно расположить в следующую последовательность $Y_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{0,95}Ni_{0,05}O_3 < Gd_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{0,9}Ni_{0,1}O_3 < Gd_{0,6}Ca_{0,4}Mn_{0,9}Ni_{0,1}O_3 < Nd_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$. В области 300–1100 К для манганита состава $Y_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{1-x}(Co,Ni)_xO_3$ где $x=0, 0,05, 0,1$ температурная зависимость параметра сопротивления границы электродный материал/электролит имеет полупроводниковый характер. Наименьшим значением ρ/d обладают образцы состава (1) с $x=0,05$ Ni (при 300К – 294 Ом, 1100 К-1,8 Ом) и толщиной электродного слоя равной 50 мг/см².

Литература.

1. Мурыгин И.В. Электродные процессы в твердых электролитах М.: Наука, 1991. -351с.
2. Yfmamoto O., Takeda Y., Kanno R., Noda M. Perovskite type oxides as oxides electrodes for high temperature oxide fuel cells // Solid State Ionic. - 1987. - V.22, № 2. - P. 241-246