

УДК 537.311.3:546.641'76'56'41-31:536.413.2

**ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ТЕРМИЧЕСКИЙ КОЭФФИЦИЕНТ
ЛИНЕЙНОГО РАСШИРЕНИЯ**

$Y_{1-x}Ca_xCr_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$ ($x = 0.2$ и 0.3 ; $y = 0.05-0.3$)

В. К. Гильдерман, Б. Д. Антонов

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

E-mail: V.Gilderman@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 11.01.11

Фазовый состав, термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР) и электропроводность $Y_{1-x}Ca_xCr_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$ ($x = 0.2$ и 0.3 ; $y = 0.05-0.3$) исследованы на воздухе в интервале температур 100–1000°C.

ТКЛР находится в диапазоне $(9.8-11.5) \cdot 10^{-6} \cdot \text{град}^{-1}$. ТКЛР некоторых составов близок к ТКЛР твёрдого электролита на основе диоксида циркония. Максимальная проводимость достигается для составов: $Y_{0.8}Ca_{0.2}Cr_{0.9}Cu_{0.1}O_{3-\delta}$ и $Y_{0.7}Ca_{0.3}Cr_{0.85}Cu_{0.15}O_{3-\delta}$ при замещении хрома на медь.

Ключевые слова: электропроводность, термическое расширение, фазовый состав, сложные хромиты иттрия.

The phase composition, thermal coefficient of linear expansion and electrical conductivity of $Y_{1-x}Ca_xCr_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$ ($x = 0.2$ and 0.3 ; $y = 0.05-0.3$) are investigated at air in the temperature range 100–1000°C.

The thermal coefficient of linear expansion are in range of $(9.8-11.5) \cdot 10^{-6} \cdot \text{deg}^{-1}$. The TCLE of some composition close to TCLE of solid electrolyte based on zirconium dioxide. The maximum conductivity is achieved for composition: $Y_{0.8}Ca_{0.2}Cr_{0.9}Cu_{0.1}O_{3-\delta}$ and $Y_{0.7}Ca_{0.3}Cr_{0.85}Cu_{0.15}O_{3-\delta}$ at substitution of chromium for copper.

Key words: electrical conductivity, thermal expansion, phase composition, complex yttrium chromites.

ВВЕДЕНИЕ

Легированные хромиты редкоземельных элементов являются перспективными материалами для элементов коммутации и электродов высокотемпературных электрохимических устройств с твердым электролитом на основе ZrO_2 [1–7].

Из хромитов редкоземельных элементов наименее изучены хромиты иттрия [8].

В настоящее время всё большее внимание уделяется хромитам, легированным по обоим подрешёткам редкоземельного элемента и хрома [9].

В данной работе приводятся результаты исследования электрофизических свойств $Y_{1-x}Ca_xCr_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$ ($x = 0.2$ и 0.3 ; $y = 0.05-0.3$).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы были приготовлены твердофазным синтезом. Исходными материалами служили SrO и $CaCO_3$ квалификации «ч», Sr_2O_3 квалификации «чда» и $Y_2O_3 - 99.5\%$. Смесь оксидов и углекислого кальция смешивали в этанольной среде в ступке в течение 1 ч. Далее прессовали таблетки под давлением 196 МПа и проводили обжиг на воздухе при температуре 1500°C в течение 0.5 ч.

Рентгенофазовый анализ проводили на установке Rigaku Dmax-2200 в медном $K\alpha$ -излучении.

Фазовый состав синтезированных образцов $Y_{1-x}Ca_xCr_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$ приведен в табл.1. Синтезированные образцы имели структуру перовскита хромита иттрия за исключением составов $Y_{0.8}Ca_{0.2}Cr_{0.75}Cu_{0.25}O_{3-\delta}$ и $Y_{0.8}Ca_{0.2}Cr_{0.7}Cu_{0.3}O_{3-\delta}$, которые, кроме основной фазы перовскита $YCrO_3$, имели дополнительно примесную фазу $Y_2Cu_2O_5$.

Таблица 1

Фазовый состав $Y_{1-x}Ca_xCr_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$

Состав	Фазовый состав
$Y_{0.8}Ca_{0.2}Cr_{0.95}Cu_{0.05}O_{3-\delta}$	$YCrO_3$
$Y_{0.8}Ca_{0.2}Cr_{0.9}Cu_{0.1}O_{3-\delta}$	$YCrO_3$
$Y_{0.8}Ca_{0.2}Cr_{0.85}Cu_{0.15}O_{3-\delta}$	$YCrO_3$
$Y_{0.8}Ca_{0.2}Cr_{0.8}Cu_{0.2}O_{3-\delta}$	$YCrO_3$
$Y_{0.8}Ca_{0.2}Cr_{0.75}Cu_{0.25}O_{3-\delta}$	$YCrO_3, Y_2Cu_2O_5$
$Y_{0.8}Ca_{0.2}Cr_{0.7}Cu_{0.3}O_{3-\delta}$	$YCrO_3, Y_2Cu_2O_5$
$Y_{0.7}Ca_{0.3}Cr_{0.95}Cu_{0.05}O_{3-\delta}$	$YCrO_3$
$Y_{0.7}Ca_{0.3}Cr_{0.9}Cu_{0.1}O_{3-\delta}$	$YCrO_3$
$Y_{0.7}Ca_{0.3}Cr_{0.85}Cu_{0.15}O_{3-\delta}$	$YCrO_3$
$Y_{0.7}Ca_{0.3}Cr_{0.8}Cu_{0.2}O_{3-\delta}$	$YCrO_3$

Введение добавки меди в подрешетку хрома приводит к улучшению керамических свойств, в частности с ростом концентрации меди происходит уменьшение открытой пористости. Об-

разцы $Y_{1-x}Ca_xCr_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$ имели открытую пористость (2–17)%.

Термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР) образцов определяли с помощью кварцевого dilatометра. Электропроводность исследовали четырёхзондовым методом на постоянном токе. Токоотводы и потенциометрические зонды были изготовлены из платины. Плотность тока находилась в пределах $(3-8) \cdot 10^{-2}$ А/см².

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена зависимость относительного линейного расширения $Y_{0.7}Ca_{0.3}Cr_{0.95}Cu_{0.05}O_{3+\delta}$ от температуры при нагревании на воздухе. Видно, что кривая достаточно хорошо описывается прямолинейной зависимостью в широком интервале температур. Термический коэффициент линейного расширения определяли с помощью соотношения

$$TKLP(\alpha) = (\nabla L/L) / \nabla T. \quad (1)$$

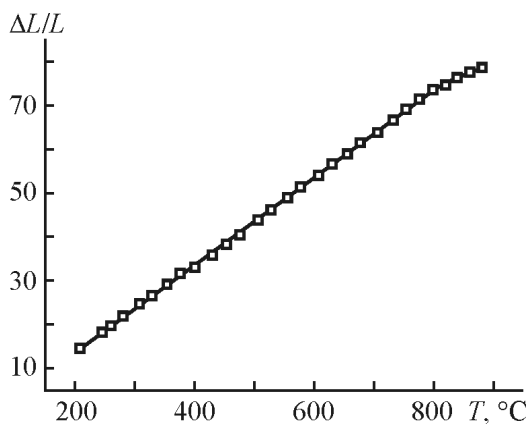


Рис. 1. Температурная зависимость относительного линейного расширения $Y_{0.7}Ca_{0.3}Cr_{0.95}Cu_{0.05}O_{3-\delta}$ при нагревании на воздухе

В табл. 2 приведены значения ТКЛР $Y_{1-x}Ca_xCr_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$ для различных температурных интервалов. Из табл. 2 видно, что ТКЛР $Y_{0.8}Ca_{0.2}Cr_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$ и $Y_{0.7}Ca_{0.3}Cr_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$ изменяется при увеличении содержания меди и кальция в хромите иттрия незначительно и близок к ТКЛР твёрдого электролита на основе диоксида циркония $(9-10) \cdot 10^{-6}$ K⁻¹. Это делает возможным использование некоторых материалов в качестве элементов коммутации и электродов в высокотемпературных электрохимических устройствах.

Таблица 2

Значения ТКЛР (α) $Y_{0.8}Ca_{0.2}Cr_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$ и $Y_{0.7}Ca_{0.3}Cr_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$ на воздухе.

Состав	Температурный интервал, °C	α , град ⁻¹
$Y_{0.8}Ca_{0.2}Cr_{0.95}Cu_{0.05}O_{3-\delta}$	60–982	$11 \cdot 10^{-6}$
$Y_{0.8}Ca_{0.2}Cr_{0.9}Cu_{0.1}O_{3-\delta}$	75–970	$9.86 \cdot 10^{-6}$
$Y_{0.8}Ca_{0.2}Cr_{0.85}Cu_{0.15}O_{3-\delta}$	50–945	$11.33 \cdot 10^{-6}$
$Y_{0.8}Ca_{0.2}Cr_{0.8}Cu_{0.2}O_{3-\delta}$	50–1000	$9.98 \cdot 10^{-6}$
$Y_{0.8}Ca_{0.2}Cr_{0.75}Cu_{0.25}O_{3-\delta}$	91–927	$11.48 \cdot 10^{-6}$
$Y_{0.8}Ca_{0.2}Cr_{0.7}Cu_{0.3}O_{3-\delta}$	45–910	$10.2 \cdot 10^{-6}$
$Y_{0.7}Ca_{0.3}Cr_{0.95}Cu_{0.05}O_{3-\delta}$	61–880	$11 \cdot 10^{-6}$
$Y_{0.7}Ca_{0.3}Cr_{0.9}Cu_{0.1}O_{3-\delta}$	55–855	$11.2 \cdot 10^{-6}$
$Y_{0.7}Ca_{0.3}Cr_{0.85}Cu_{0.15}O_{3-\delta}$	50–973	$10.5 \cdot 10^{-6}$
$Y_{0.7}Ca_{0.3}Cr_{0.8}Cu_{0.2}O_{3-\delta}$	50–960	$11.1 \cdot 10^{-6}$

На рис. 2 приведены зависимости электропроводности $Y_{0.8}Ca_{0.2}Cr_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$ и $Y_{0.7}Ca_{0.3}Cr_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$ на воздухе от величины добавки меди при различных температурах.

Видно, что электропроводность образцов вначале увеличивается с увеличением «у», достигает максимум при $y = 0.1$ и 0.15 для $Y_{0.8}Ca_{0.2}Cr_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$ и $Y_{0.7}Ca_{0.3}Cr_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$ соответственно. Далее электропроводность $Y_{1-x}Ca_xCr_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$ уменьшается с увеличением содержания меди.

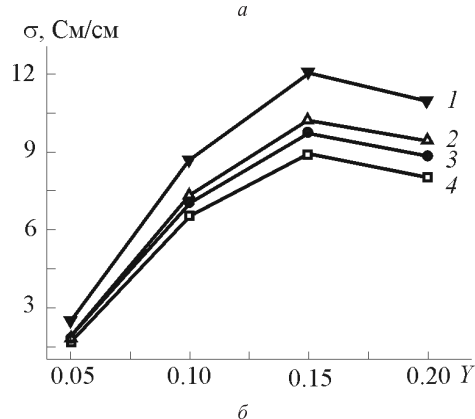
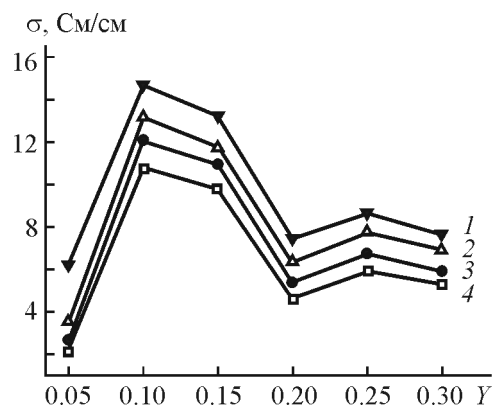


Рис. 2. Зависимость электропроводности $Y_{1-x}Ca_xCr_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$ от содержания меди при температурах 1000 (1), 900 (2), 800 (3), 700°С (4): а – $Y_{0.8}Ca_{0.2}Cr_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$; б – $Y_{0.7}Ca_{0.3}Cr_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$

Такую зависимость проводимости от состава можно объяснить формулой $Y_{1-x}^{3+}Ca_x^{2+}Cr_{1-x-zy+2\delta}^{3+}Cr_{x+zy-2\delta}^{4+}[Cu_{1-z}^{3+}Cu_z^{2+}]_yO_{3-\delta}$ и появлением дополнительной фазы (кроме перовскита $YCrO_3$).

Так, для составов $Y_{1-x}Ca_xCr_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$ увеличение электропроводности с ростом «у» вначале связано с увеличением концентрации Cr^{4+} , так как медь проявляет валентность только 2. При ($y > y_{\sigma \max}$) медь начинает проявлять валентность 3, что приводит к уменьшению концентрации Cr^{4+} и уменьшению электропроводности. Кроме этого при больших значениях «у» уменьшение электропроводности обусловлено появлением дополнительной плохопроводящей примесной фазы $Y_2Cu_2O_5$.

На рис. 3 приведены температурные зависимости электропроводности для составов $Y_{0,85}Ca_{0,15}Cr_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$ [7], $Y_{0,8}Ca_{0,2}Cr_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$ и $Y_{0,7}Ca_{0,3}Cr_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$ с максимальной проводимостью при нагревании образцов на воздухе.

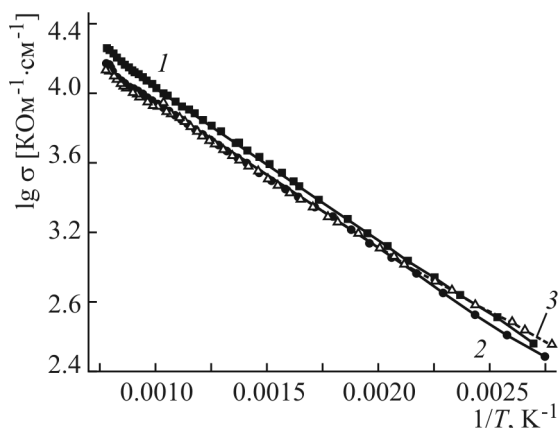


Рис. 3. Температурная зависимость электропроводности образцов с максимальной проводимостью $Y_{1-x}Ca_xCr_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$ на воздухе: 1 – $Y_{0,8}Ca_{0,2}Cr_{0,9}Cu_{0,1}O_{3-\delta}$; 2 – $Y_{0,7}Ca_{0,3}Cr_{0,85}Cu_{0,15}O_{3-\delta}$; 3 – $Y_{0,85}Ca_{0,15}Cr_{0,9}Cu_{0,1}O_{3-\delta}$ [7]

Видно, что температурная зависимость может быть описана следующим выражением:

$$\sigma_T = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right),$$

где E_a – энергия активации проводимости; σ_0 – постоянная величина для образца исследуемого состава.

В табл. 3 приведены значения энергии активации электропроводности $Y_{0,8}Ca_{0,2}Cr_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$ и $Y_{0,7}Ca_{0,3}Cr_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$.

Из данных, приведённых в табл. 3, видно, что энергия активации проводимости мала

($E_a = 0.15-0.20$ эВ) для образцов всех составов. Это характерно для прыжкового механизма проводимости. Энергии активации проводимости наиболее проводящих составов $Y_{0,85}Ca_{0,15}Cr_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$ [7], $Y_{0,8}Ca_{0,2}Cr_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$ и $Y_{0,7}Ca_{0,3}Cr_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$ находятся в более узком диапазоне значений $E_a = 0.16-0.18$ эВ.

Таблица 3

Значения энергии активации проводимости $Y_{1-x}Ca_xCr_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$

Состав	E_a , эВ
$Y_{0,8}Ca_{0,2}Cr_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$	0,18
$Y_{0,8}Ca_{0,2}Cr_{0,9}Cu_{0,1}O_{3-\delta}$	0,18
$Y_{0,8}Ca_{0,2}Cr_{0,85}Cu_{0,15}O_{3-\delta}$	0,17
$Y_{0,8}Ca_{0,2}Cr_{0,8}Cu_{0,2}O_{3-\delta}$	0,20
$Y_{0,8}Ca_{0,2}Cr_{0,75}Cu_{0,25}O_{3-\delta}$	0,19
$Y_{0,8}Ca_{0,2}Cr_{0,7}Cu_{0,3}O_{3-\delta}$	0,19
$Y_{0,7}Ca_{0,3}Cr_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$	0,17
$Y_{0,7}Ca_{0,3}Cr_{0,9}Cu_{0,1}O_{3-\delta}$	0,15
$Y_{0,7}Ca_{0,3}Cr_{0,85}Cu_{0,15}O_{3-\delta}$	0,16
$Y_{0,7}Ca_{0,3}Cr_{0,8}Cu_{0,2}O_{3-\delta}$	0,16

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Коэффициент линейного термического расширения находится в пределах $(9.8-11.5) \cdot 10^{-6}$ град⁻¹. Некоторые составы имеют ТКЛР, близкий к ТКЛР твёрдого электролита на основе диоксида циркония.

Максимум электропроводности достигается для составов $Y_{0,8}Ca_{0,2}Cr_{0,9}Cu_{0,1}O_{3-\delta}$ и $Y_{0,7}Ca_{0,3}Cr_{0,85}Cu_{0,15}O_{3-\delta}$ при замещении хрома на медь.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yasuda I., Hishinuma M. // J. Electrochem. Soc. 1996. Vol. 143, № 5. P. 1583–1590
2. Yakabe H., Yasuda I. // J. Electrochem. Soc. 2003. Vol. 150, № 1. P. A35–A45.
3. Fergus J. W. // Solid State Ionics. 2004. Vol. 171. P. 1–15.
4. Liu M., Zhao L., Dong D., Wang S., Diwu J., Liu X., Meng G. // J. Power Sources. 2008. Vol. 177. P. 451–56.
5. Jiang S. P., Liu L., Ong K. P., Wu P., Li J., Pu J. // J. Power Sources. 2008. Vol. 176. P. 82–89.
6. Hilpert K., Steinbrech R. W., Boroomand F., Wessel E., Meschke F., Zuev A., Teller O., Nickel H., Singheiser L. // J. Europ. Ceram. Soc. 2003. Vol. 23. P. 3009–3020.
7. Гильдерман В. К., Ремез И. Д., Бурмакин Е. И. // Электрохимия. 2007. Т.43, № 4. С.500–503.
8. Пальгуев С. Ф., Гильдерман В. К., Земцов В. И. Высокотемпературные оксидные электронные проводники для электрохимических устройств. М.: Наука, 1990.
9. Гильдерман В. К., Антонов А. Д. // Тез. докл. XIII Рос. конф. по физ. химии и электрохимии расплавленных и твёрдых электролитов: в 2 т. Екатеринбург, 2004. Т.2. С.63.