

**РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК • УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ**

С. Ф. Пальгуев, В. К. Гильдерман

**КИСЛОРОДНЫЙ ПЕРЕНОС
В ОКСИДНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ
ПРОВОДНИКАХ**

ЕКАТЕРИНБУРГ, 2004

Пальгуев С. Ф., Гильдерман В. К. **Кислородный перенос в оксидных электронных проводниках**. Екатеринбург: УрО РАН, 2004. ISBN 5—7691—1432—0.

Систематизированы кристаллохимические и физико-химические данные по перовскитовым оксидам — кобальтитам, манганитам, ферритам и хромитам двух- и трехвалентных металлов и их твердым растворам. Основное внимание уделено рассмотрению параметров кислородного переноса — коэффициентов диффузии (самодиффузии и химической диффузии кислорода и кислородных вакансий), кислородно-ионной проводимости и кислородопроницаемости.

Книга предназначена для широкого круга исследователей, занимающихся разработкой высокотемпературных оксидных коммутационных и электродных материалов, их применением в различных электрохимических устройствах и созданием приборов для бестокового получения кислорода и реакторов синтез-газа.

Ответственный редактор

канд. хим. наук А. Д. Неуймин

Рецензент

докт. хим. наук Е. И. Бурмакин

ISBN 5—7691—1432—0

П ПРП-2003—83(03)—86 ПВ—2004
8П6(03)1998

© Пальгуев С. Ф.,
Гильдерман В. К.,
2004 г.

ВВЕДЕНИЕ

Оксидные материалы со структурным типом перовскита ABO_3 составляют обширную группу химических соединений. Они обладают уникальными электрическими, каталитическими и другими практически важными свойствами. В частности, к таким материалам относятся смешанные проводники, имеющие большую электронную и значительную кислородно-ионную электропроводность. Они с успехом используются в устройствах различного назначения: в качестве кислородных электродов твердооксидных топливных элементов, катализаторов, кислородных мембран и сенсорных материалов. Могут применяться в электрокаталитических реакторах при производстве синтез-газа, окислении углеводородов, а также использоваться как материал для коммутации в батарее высокотемпературных топливных элементов.

Наличие кислородно-ионной проводимости существенно улучшает работу электродов, эффективность катализаторов, обеспечивает функционирование кислородных мембран. Однако в случае хромитов, используемых в качестве коммутационных материалов, наличие кислородно-ионной составляющей электропроводности, обуславливающей кислородопроницаемость, приводит к бесполезному расходу активных газов.

Знание кислородного транспорта необходимо для целенаправленного подхода к выбору материалов, оценки и улучшения работы указанных выше устройств.

В книге рассмотрены структура и характеристики кислородного транспорта (коэффициенты диффузии кислорода и кислородных вакансий, кислородно-ионная проводимость и кислородопроницаемость) в оксидах ABO_3 ($A = \text{Ln}^{3+}$ или M^{2+} ; $B = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Ni}$), имеющих в результате переменной степени окисления элемента В подавляющую величину электронной проводимости ($\sigma_e \gg \sigma_{\text{O}^{2-}} \gg \sigma_{\text{Me}^{+}}$).

Глава 1

СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЕРОВСКИТОВ С ПРЕОБЛАДАЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ

1.1. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КОБАЛЬТИТОВ

1.1.1. Структура $\text{MeCoO}_{3-\delta}$ ($\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ba}$)

Кобальтиты стронция и бария имеют кристаллическую структуру ромбоэдрического перовскита [1]. В работе [2] получены параметры элементарных ячеек $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ и $\text{BaCoO}_{3-\delta}$. Для $\text{SrCoO}_{2,61}$ они равны, 10^{-1} нм: $a = 3,99$, $b = 4,08$, $c = 11,10$; для $\text{BaCoO}_{2,70}$ соответственно 4,23, 4,35 и 11,32.

Согласно данным [3], параметр кубической структуры SrCoO_3 $a = 3,836 \cdot 10^{-1}$ нм. Тетрагональная структура $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ связана с кубической соотношением $a_{\text{тетр}} = (2a_{\text{куб}})^{1/2}$ и $c_{\text{тетр}} = 2a_{\text{куб}}$. Структура и свойства ABO_3 зависят от величины δ . Переход к гексагональной структуре происходит при $\delta = 0,20\text{—}0,30$ ($\text{SrCoO}_{3-\delta}$) и $0,08\text{—}0,38$ ($\text{BaCoO}_{3-\delta}$) [1]. Кобальтит стронция при температурах выше 900°C претерпевает фазовый переход тетрагональная структура — кубическая [3].

Кубическая структура $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ может быть стабилизирована также замещением стронция на барий [4]. При замещении в кобальтите стронция кобальта железом происходит уменьшение величины δ вследствие большей энергии связи Fe—O , чем Co—O , вызывающее снижение ромбоэдрических искажений и дальнейший переход к псевдокубической структуре [5—7]. Замещение кобальта марганцем дает твердые растворы (до $x = 0,10$) тетрагональной структурой, причем величина δ уменьшается [8].

1.1.2. Структура $\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{Me}' = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$)

Изменение параметров элементарных ячеек в системе $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ от величины x иллюстрирует табл. 1.1.

Таблица 1.1

**Параметры элементарных ячеек системы $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_{3-\delta}$
в зависимости от величины x [4], нм**

x	a	b	c	x	a	b	c
0	0,5840	—	0,7283	0,3	0,3939	—	—
0,1	0,5478	—	0,4213	0,4	0,3948	—	—
0,2	0,3913	—	—	0,5	0,5405	1,5419	0,5526

При введении в MeCoO_3 ($\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ba}$) лантана составы $\text{Me}_{1-x}\text{La}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ до $x = 0,4$ сохраняют структуру перовскита с ромбоэдрическими искажениями [1,9]. Параметр элементарной ячейки закономерно уменьшается с уменьшением ионного радиуса РЗЭ [10, 11]. Так, для величины a , нм $\pm 0,00001$, составляет соответственно: $\text{Ce} — 0,3849$; $\text{La} — 0,3846$; $\text{Nd} — 0,3844$; $\text{Sm} — 0,3840$; $\text{Gd} — 0,3846$.

Параметры кристаллической решетки кубических образцов системы $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{2,50}$ и гексагональной системы $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0 < \delta < 0,03$) измерены в работе [12] (рис. 1.1).

1.1.3. Структура $\text{MeCo}_{1-y}\text{Me}'_y\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Me} = \text{Sr}$; $\text{Me}' = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Ni}, \text{Cu}$)

Замещение кобальта в $\text{SrCo}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ хромом в количестве $x = 0,01—0,03$ стабилизирует кубическую перовскитовую структуру, улучшает спексаемость и механические свойства [13].

Нестехиометрия $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ возрастает с величиной x [8]. В области $0,1 \leq x \leq 0,2$ образуются твердые растворы и при $x = 0,3—0,5$ сосуществуют кубическая и орторомбическая фазы. В системе $\text{SrCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3-\delta}$ образуются твердые растворы

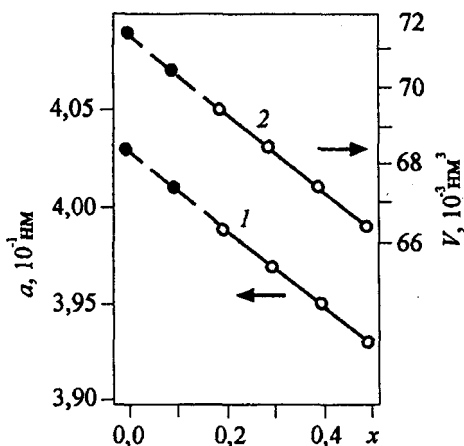


Рис. 1.1. Зависимость параметра a (1) и объема кубической ячейки V (2) $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{2,50}$ от x ($0,2 \leq x \leq 0,5$).

Кружки — средние параметры ячейки гексагональной системы для $x = 0,0$ и $0,1$ [12]

Таблица 1.2

Параметры элементарных ячеек твердых растворов $\text{SrCo}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{3-\delta}$, нм [8]

Me	x	Кубическая	Тетрагональная	Гексагональная
—	0	—	$a = 0,5840; c = 0,7283$	—
Cr	0,025	$a = 0,3895$	$a = 1,0935; c = 0,7735$	—
Cr	0,05	$a = 0,3885$	$a = 1,0967; c = 0,7755$	—
Cr	0,10	$a = 0,3894$	$a = 1,0963; c = 0,7752$	—
Mn	0,10	—	$a = 0,5783; c = 0,7373$	—
Mn	0,20	—	$a = 0,5795; c = 0,7380$	$a = 0,5481; c = 0,4121$
Mn	0,30	—	$a = 0,5827; c = 0,7415$	$a = 0,5504; c = 0,3911$
Ni	0,10	—	—	$a = 0,5474; c = 0,4223$
Ni	0,20	—	—	$a = 0,5480; c = 0,4089$
Ni	0,30	$a = 0,3901$	—	—
Ni	0,40	$a = 0,3894$	—	—
Ni	0,50	$a = 0,3888$	—	—

Таблица 1.3

Параметры элементарных ячеек твердых растворов $\text{SrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$, нм [17]

x	y	a	c	x	y	a	c
0	0	0,5840	0,7283	0	0,3	0,5836	0,7238
0,2	0	0,3865	—	0,2	0,2	0,3868	—
0,3	0	0,3866	—	0,3	0,2	0,3875	—
0,4	0	0,3867	—	0,3	0,3	0,3874	—
0,5	0	0,3871	—	0,3	0,4	0,3887	—
0	0,1	0,5835	0,7307	0,4	0,2	0,3872	—
0	0,2	0,5821	0,7266	0,4	0,3	0,3873	—

с кубической и тетрагональной структурой в области значений ($x = 0,025\text{—}0,01$) [1, 14].

Замещение кобальта в кобальтите стронция переходными элементами стабилизирует перовскитовую структуру. Замещение марганцем дает твердые растворы ($x = 0\text{—}0,10$) с тетрагональной структурой. Увеличение объема элементарной ячейки образцов $\text{SrCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ с x связано с закономерным ростом содержания кислорода [8]. При больших x образуется вторая фаза с гексагональной структурой типа BaNiO_3 , характерная для $\text{SrMnO}_{3-\delta}$. Разупорядоченная перовскитовая система $\text{Gd}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ имеет орторомбическую структуру

типа GdFeO_3 при $x = 0—1,0$ [15]. В табл. 1.2 приведены параметры элементарных ячеек твердых растворов $\text{SrCo}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Me} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Ni}$) [8].

$\text{SrCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$ имеет тетрагональную структуру с однофазной областью при $x = 0—0,30$ [16]. В системе $\text{SrCo}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$ образуются тетрагональные перовскитовые твердые растворы до $x = 0,20$. При $x = 0,20—0,50$ и $y = 0—0,4$ образуется непрерывный ряд твердых растворов с кубической перовскитовой структурой, стабильных до $1200...1400 \text{ K}$ [17].

Параметры элементарных ячеек твердых растворов $\text{SrCo}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$ измерены в работе и приведены в табл. 1.3.

1.1.4. Структура LnCoO_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Lu}$)

Структура LnCoO_3 исследована в работах [18, 19]. В табл. 1.4 приведены параметры элементарных ячеек кобальтитов редкоземельных элементов, полученные в работах [18, 19].

На рис. 1.2 представлены результаты измерений длины a -осей a_r и ромбоэдрического угла α в ромбоэдрической системе LaCoO_3 при высоких температурах [20].

Таблица 1.4

Параметры элементарных ячеек кобальтитов РЗЭ, со структурой перовскита, 10^{-1} нм [18, 19]

Соединение	Данные [18]			Данные [19]		
	a	b	c	a	b	c
LaCoO_3	3,82			3,82		
PrCoO_3	5,333	5,369	7,584	5,331	5,373	7,587
NdCoO_3	5,331	5,339	7,548	5,336	5,336	7,547
SmCoO_3	5,28	5,363	7,534	5,289	5,289	7,541
EuCoO_3	5,246	5,362	7,48	5,246	5,37	7,469
GdCoO_3	5,222	5,39	7,462	5,23	5,408	7,466
DyCoO_3	5,165	5,404	7,407	5,162	5,400	7,398
HoCoO_3	5,144	5,397	7,366	5,137	5,429	7,397
ErCoO_3	5,126	5,414	7,358	5,120	5,416	7,340
LuCoO_3				5,017	5,017	7,298
YCoO_3	5,133	5,412	7,360	5,143	5,434	7,373

Примечание. Для LaCO_3 структура ромбоэдрическая, для остальных соединений — орторомбическая.

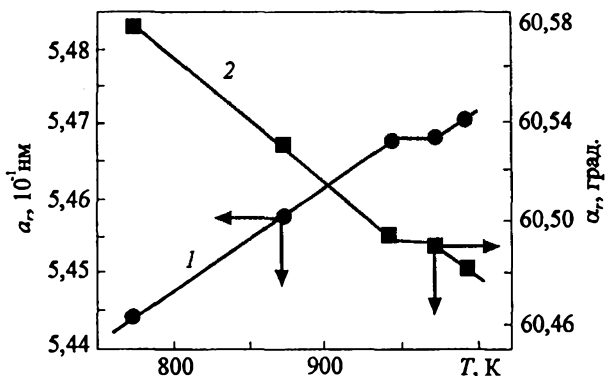


Рис. 1.2. Зависимость параметра a_r (1) и ромбоэдрического угла α_r (2) от температуры для LaCoO_3 [20]

В орторомбических перовскитах LnCoO_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}$) при повышении температуры наблюдается систематический рост полиэдрических искажений структуры, которые сдвигаются в область более высоких температур с увеличением атомного номера лантаноида, т. е. с уменьшением ионного радиуса.

1.1.5. Структура $\text{Ln}_{1-x}\text{Me}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$)

Кононюк с соавторами [21] получили концентрационную зависимость параметров элементарных ячеек составов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0,0\text{--}0,5$). Структура образцов, полученных в работах [21, 22], представляла собой ромбоэдрически искаженный перовскит, причем искажения уменьшались с ростом величины x . Зависимость параметров элементарных ячеек, полученная в работе [21], приведена в табл. 1.5.

Таблица 1.5

Концентрационная зависимость параметров элементарных ячеек в системе $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ от состава [21], 10^{-1} нм

x	a_h	c_h	a_r	α_r
0,0	5,450	13,10	5,382	60°50'
0,2	5,427	13,18	5,396	60°24'
0,3	5,409	13,14	5,379	60°22'
0,5	5,413	13,17	5,389	60°16'

Таблица 1.6

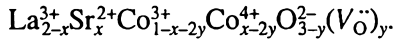
**Концентрационная зависимость параметров элементарных ячеек
в системе $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, нм [23]**

Состав образца	Гексагональная ячейка		Псевдоромбическая (кубическая) ячейка	
	a	c	a	α , град.
LaCoO_3	0,5445	1,3092	0,3827	90,7
$\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{CoO}_{3-\delta}$	0,5451	1,3129	0,3833	90,6
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_{3-\delta}$	0,5452	1,3143	0,3835	90,6
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_{3-\delta}$	0,5437	1,3193	0,3832	90,4
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$	0,5433	1,3160	0,3829	90,4
$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$			0,38312	
$\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{CoO}_{3-\delta}$			0,38325	

В системах $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) до $x = 0,5$ образуется непрерывный ряд твердых растворов (для La $x = 0,7$). В табл. 1.6 показано изменение параметров элементарных ячеек в системе $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ в зависимости от состава [23].

На рис. 1.3 показано изменение параметров a_r и ромбоэдрического угла α_r в системе $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_3$ в зависимости от P_{O_2} при обжиге [20].

При замещении La^{3+} на Sr^{2+} , также как на кальций и барий, компенсация зарядов осуществляется образованием Co^{4+} (дырки h) и вакансий кислорода ($\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$):



При высоких температурах при данном x величина y сильно зависит от P_{O_2} . В то же время кубическая структура сохраняется в довольно широкой области парциальных давлений кислорода и

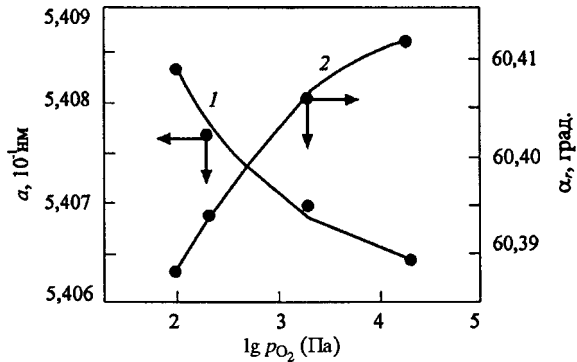


Рис. 1.3. Зависимость параметра a_r (1) и ромбоэдрического угла α_r (2) от P_{O_2} для $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_3$, обожженного при 1073 К и охлажденного со скоростью 100 К/ч [20]

Таблица 1.7

Параметры элементарных ячеек $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ различного приготовления, 10^{-1} нм [24]

x	Обычное приготовление, a_0	После окисления, a_0
0,5	3,798	3,784
0,6	3,823	3,797
0,7	3,800	3,802
0,8		3,802
0,9		3,825

только при обжиге образцов в вакууме изменяется. Совместимость в отношении A/B в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ очень узкая: $0,997 < A/B < 1,003$. Вне этих пределов образуются вторые фазы, что сильно сказывается на спекаемости и свойствах образцов [5—7].

В табл. 1.7 приведены параметры элементарных ячеек $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ для “обычного” приготовления и химически окисленного [24]. На рис. 1.4 представлена зависимость параметров элементарной ячейки и ромбоэдрического угла для системы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ от x [25]. Как видно, переход структуры $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ от ромбоэдрической к кубической зависит от температуры.

В работах [26, 27] определены структура и параметры решетки кобальтитов лантана, празеодима, неодима, самария и га-

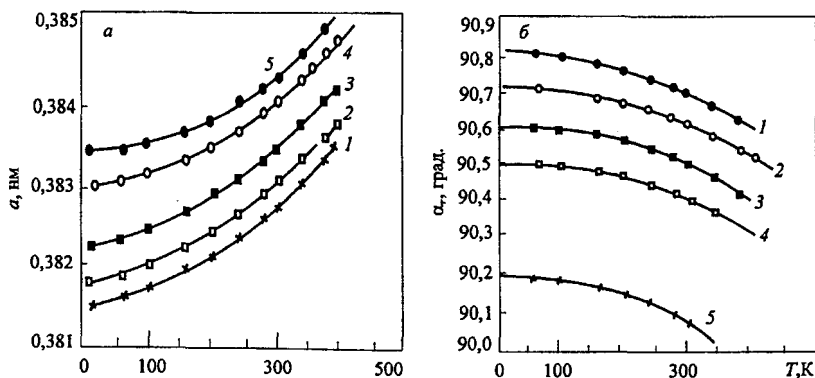


Рис. 1.4. Зависимость параметров ромбоэдрической ячейки $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ от температуры:

a — параметр a ячейки, x : 1 — 0,0; 2 — 0,2; 3 — 0,4; 4 — 0,6 и 5 — 0,8; α_r — ромбоэдрический угол α_r , x : 1 — 0,0; 2 — 0,1; 3 — 0,2; 4 — 0,3 и 5 — 0,5 [25]

Таблица 1.8

**Структура и параметры элементарных ячеек твердых растворов
Ln_{1-x}Sr_xCoO₃, нм [26, 27]**

Ln	x	Структура	a	b	c	α, град.
La	0	Ромбическая	0,5388			60,80
	0,1	—"	0,5390			60,62
	0,2	—"	0,5407			60,56
	0,3	—"	0,5411			60,44
	0,4	—"	0,5414			60,32
	0,5	—"	0,5418			60,24
	0,6	Кубическая	0,3830			
Pr	0,7	—"	0,3834			
	0	—"	0,7561			
	0,1	—"	0,7587			
	0,2	—"	0,7595			
	0,3	—"	0,7600			
	0,4	—"	0,7606			
Nd	0,5	—"	0,7614			
	0	—"	0,7548			
	0,1	—"	0,7562			
	0,2	Ромбическая	0,5340			59,40
	0,3	—"	0,5363			60,22
Sm	0,4	Орторомби- ческая	0,5354	0,5333	0,7644	
	0,5	—"	0,5352	0,5408	0,7614	
	0	—"	0,5285	0,5353	0,7497	
	0,1	—"	0,5336	0,5409	0,7480	
	0,2	Кубическая	0,7552			
	0,3	—"	0,7578			
	0,4	—"	0,7587			
	0,5	—"	0,7594			
	0	Орторомби- ческая	0,5208	0,5397	0,7449	
Gd		—"	0,5214	0,5389	0,7441	

Таблица 1.9

Параметры элементарных ячеек в системе $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, 10^{-1} нм [28]

x	a_h	c_h	a_r	α_r , град.
0	5,4152	13,452	5,390	60,77
0,1	5,465	13,422	5,417	60,59
0,2	5,472	13,351	5,442	60,37
0,3	5,476	13,293	5,459	60,20
0,4	5,482	13,209	5,481	60,02
0,5	5,490	13,126	5,491	59,98

Примечание. Параметры a_h и c_h соответствуют гексагональной ячейке; a_r и α_r — ромбоэдрической.

долиния, допированных стронцием. Полученные данные приведены в табл. 1.8.

Структура системы $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ исследована в [28], параметры элементарных ячеек составов приведены в табл. 1.9.

1.1.6. Структура $\text{LaCo}_{1-y}\text{Me}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Me} = \text{Fe}, \text{Ni}$)

Параметры элементарных ячеек системы $\text{LaCo}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$ приведены в табл. 1.10.

Таблица 1.10

Параметры элементарных ячеек керамики $\text{LaCo}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$, нм [29]

x	y	a	α , град.
0,1	0,1	0,5387	60,84
0,1	0,2	0,5392	60,85
0,2	0,2	0,5405	60,83
0,2	0,3	0,5401	60,82

Примечание. a и α — параметры решетки типа перовскита с ромбоэдрическими искажениями.

1.1.7. Структура $\text{Ln}_{1-x}\text{Me}_x\text{Co}_{1-y}\text{Me}'_y\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{Me}' = \text{Ni}, \text{Cu}$; $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$)

В табл. 1.11 показана зависимость параметров элементарных ячеек системы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$ от состава [30].

В работе [31] исследована структура и термические свойства системы $\text{Pr}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$. В работе [32] рентгеновским (1) и нейтронографическим (2) методами определены параметры ку-

Таблица 1.11

Зависимость параметров элементарных ячеек системы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$ от состава, 10^{-1} нм [30]

Состав образца	a_r	α_r , град.
$\text{LaCoO}_{3-\delta}$	$a_h = 5,441; b_h = 13,088$	$\alpha = \beta = 90; \gamma = 120$
$\text{LaCo}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$	3,839	90,75
$\text{LaCo}_{0,4}\text{Ni}_{0,6}\text{O}_{3-\delta}$	3,839	90,72
$\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	3,840	90,58
$\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	3,842	90,62
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	3,841	90,49
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	3,843	90,52
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	3,840	90,38
$\text{LaNiO}_{3-\delta}$	$a_r = 3,838$	90,38

Примечание. a_r — параметр ромбоэдрической решетки; a_h и c_h — гексагональной.

Таблица 1.12

Параметры элементарной ячейки $\text{Ln}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, 10^{-1} нм [33]

Ln	Структура	a	c
La	Кубическая	3,839	13,22
Pr	Гексагональная	5,418	
Nd	Кубическая	3,825	
Gd	—”—	3,822	

бической решетки и содержание кислорода в допированных медью кобальтитах стронция и бария при комнатной температуре. Для $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Co}_{0,7}\text{Cu}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$ a (1) = 3,90; a (2) = 3,8995; (3- δ) (2) = 2,80; для $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ параметр a (1) = 3,82.

В табл. 1.12 приведены параметры элементарных ячеек в кобальтитах лантаноидов, допированных по обоим подрешеткам [33].

1.2. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА МАНГАНИТОВ

1.2.1. Структура $\text{MeMnO}_{3\pm\delta}$ (Me = Ca)

По данным [34, 35], манганит кальция CaMnO_3 в зависимости от способа приготовления может обладать моноклинной или кубической структурой с параметрами решетки: $a_1 = a_3 = 7,481$ (10^{-1} нм);

$a_2 = 7,449 (10^{-1} \text{ нм})$; $\beta = 91^\circ 7'$ и $a_1 = 7,465 (10^{-1} \text{ нм})$; $V = 416 (10^{-3} \text{ нм}^3)$ соответственно. Моноклинная модификация CaMnO_3 содержит $\sim 70\% \text{ Mn}^{4+}$, а кубическая $\sim 90\%$.

1.2.2. Структура $\text{LnMnO}_{3-\delta}$

(Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y)

Содержание кислорода в манганите лантана, как и константы решетки, зависят от его количества в газовой фазе [36, 37]. Для $\text{LaMnO}_{3,079}$ при $P_{\text{O}_2} = 10^5 \text{ Па}$ получим, 10^{-1} нм : $a = c = 3,937$; $b = 3,877$; $\beta = 90^\circ 59'$; $b/a = 0,99$; для $\text{LaMnO}_{3,00}$ при $P_{\text{O}_2} = 10^{-3,8} \text{ Па}$ $a = c = 3,993$; $b = 3,854$; $\beta = 92^\circ 16'$; $b/a = 0,97$ [36]. По данным [38—40], структуры и параметры элементарной ячейки изменяются в зависимости от содержания Mn^{4+} в $\text{LaMnO}_{3+\delta}$.

Переход структуры LaMnO_3 от орторомбической к ромбоэдрической наблюдается при $\delta > 0,105$. Объем соединения на формульную единицу уменьшается с ростом содержания кислорода от $61,17 (10^{-3} \text{ нм}^3)$ для $\delta = 0$ до $58,79 (10^{-3} \text{ нм}^3)$ для $\delta = 0,15$.

Авторы [34, 36, 41—44] определили параметры решеток манганитов редкоземельных элементов. В работе [34] показано изменение параметров элементарных ячеек LaMnO_3 в зависимости от содержания четырехвалентного марганца в образцах. В [44] показано, что при 25°C образцы орторомбических манганитов RMnO_3 (R = Nd, Sm, Eu), синтезированные на воздухе, характеризовались O' -структурой, для которой $b > a$ и $c < \sqrt{a}$ (орбитально упорядоченная фаза), и имели следующие параметры

Таблица 1.13

Параметры решеток перовскитов LnMnO_3 , 10^{-1} нм [43]

Соединение	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
CeMnO_3	5,537	5,667	7,812
PrMnO_3	5,477	5,477	7,731
NdMnO_3	5,378	5,554	7,653
SmMnO_3	5,376	5,788	7,52
GdMnO_3	5,338	5,879	7,45
DyMnO_3	5,295	5,847	7,399
HoMnO_3	5,27	5,84	7,36
HoMnO_3^*	6,14	6,14	11,4

* Гексагональная ячейка.

Параметры элементарных ячеек гексагональных ортоманганитов редкоземельных элементов типа LnMnO_3 , 10^{-1} нм [45]

Соединение	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c/a</i>
YMnO_3	6,125	11,41	1,862
HoMnO_3	6,136	11,42	1,861
ErMnO_3	6,115	11,41	1,866
TmMnO_3	6,062	11,40	1,881
YbMnO_3	6,062	11,40	1,881
LuMnO_3	6,042	11,37	1,882

элементарных ячеек: NdMnO_3 , 10^{-1} нм: $a = 5,414$; $b = 5,825$; $c = 7,565$; SmMnO_3 : $a = 5,385$; $b = 5,832$; $c = 7,482$; EuMnO_3 : $a = 5,336$; $b = 5,842$; $c = 7,451$. Параметры решеток перовскитов LnMnO_3 приведены в табл. 1.13.

В работе [43] показано, что толеранс-фактор для HoMnO_3 $t = 0,835$. Это соответствует нижнему значению стабильности структуры перовскита, поэтому при обычных условиях синтеза HoMnO_3 имеет гексагональную структуру. Если синтез ведут при высоких давлениях ($P_{\text{O}_2} = 4,5 \cdot 10^9$ Па, $t = 950$ °С), то получают HoMnO_3 со структурой перовскита. В [45] определены параметры элементарных ячеек гексагональных ортоманганитов редкоземельных элементов (табл. 1.14).

1.2.3. Структура $\text{Ln}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnO}_{3-\delta}$

(Me = Mg, Ca, Sr, Pb, Na; Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd)

Структура системы $\text{Ln}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (Ln = Y, La, Nd, Gd и Yb). Структура $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ исследована в [46, 47]. Параметры приведены в табл. 1.15.

В работах [33—34, 47, 48] исследована структура системы $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ в зависимости от величины x и содержания кислорода. Результаты исследований представлены в табл. 1.16, 1.17.

Структурные свойства манганитов неодима исследованы в работах [46, 47, 49]. Результаты приведены в табл. 1.18.

Структура системы $\text{Gd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ исследована в работах [50, 51]. Результаты представлены в табл. 1.19.

Структура систем $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd и Eu). Структура $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ исследована в работах [40, 46, 51—58], система $\text{LaMnO}_3\text{—SrMnO}_3$ в [40]. Образцы готовили по кера-

Таблица 1.15

Параметры ячейки $Y_{1-x}Ca_xMnO_3$ [46, 47]

Параметр, нм	x					
	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
a	0,6147	0,6139	0,6134			
c	1,1368	1,1381	1,1409			
a		0,5267	0,5264	0,5281	0,5298	0,5301 (0,5384)*
b		0,5542	0,5712	0,5585	0,5526	0,5463 (0,5406)*
c		0,7474	0,7419	0,7427	0,7438	0,7437 (0,7608)*

* Данные [46] при $3-\delta = 2,785$.

Таблица 1.16

Параметры ячейки $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ [47]

Параметр	x					
	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
a, нм	0,5468	0,5468	0,3877	0,3873	0,3862	0,3848
α , град.	60,57	60,40				

Таблица 1.17

Содержание кислорода, структурные фазы (орторомбическая $Pbnm(c/a < \sqrt{2}) - O'$, $(a \approx b \approx c/\sqrt{2}) - O^*$, ромбоэдрическая $(R3c) - R$) и параметры ячейки $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ [48]

x	3+δ (±0,002)	a	b	c	α, град.	Структура
		10 ⁻¹ нм				
0,06	3,000	5,5301	5,6622	7,7046	60,396 60,609 60,568	O'
0,06	3,060	5,5067	5,5297	7,7832		O*
0,06	3,095	5,4856	5,5263	7,7640		—''—
0,06	3,110	5,4759				R
0,06	3,140	5,4556				—''—
0,06	3,172	5,4505				—''—
0,10	3,000	5,5258	5,6034	7,7181		O'
0,10	3,042	5,5009	5,5221	7,7760		O*
0,10	3,077	5,4827	5,5187	7,7568		—''—
0,10	3,089	5,4764	5,5163	7,7476	—''—	

x	3+δ (±0,002)	a	b	c	α, град.	Структура
		10 ⁻¹ нм				
0,10	3,126	5,4510			60,591	R
0,10	3,159	5,4465			60,58	—”—
0,14	3,000	5,5206	5,5701	7,7308		O'
0,14	3,000	5,5075	5,5227	7,7692		O*
0,14	3,026	5,4999	5,5162	7,7731		—”—
0,14	3,053	5,4855	5,5147	7,7590		—”—
0,14	3,074	5,4747	5,5097	7,7423		—”—
0,14	3,102	5,4623	5,5040	7,7266		—”—
0,14	3,130	5,4443			60,534	R
0,18	3,000	5,5034	5,5077	7,7651		O*
0,18	3,014	5,4923	5,5104	7,7629		—”—
0,18	3,037	5,4817	5,5084	7,7500		—”—
0,18	3,054	5,4722	5,5027	7,7383		—”—
0,18	3,090	5,4609	5,4973	7,7193		—”—
0,18	3,105	5,4531	5,4932	7,7121		—”—
0,22	3,000	5,4833	5,5042	7,7491		—”—
0,22	3,004	5,4846	5,5037	7,7525		—”—
0,22	3,021	5,4746	5,4992	7,7389		—”—
0,22	3,035	5,4699	5,4971	7,7339		—”—
0,22	3,067	5,4582	5,4905	7,7154		—”—
0,22	3,088	5,4502	5,4877	7,7028		—”—
0,26	3,000	5,4745	5,4929	7,7360		—”—
0,26	3,003	5,4774	5,4923	7,7379		—”—
0,26	3,008	5,4732	5,4881	7,7460		—”—
0,26	3,017	5,4723	5,4887	7,7314		—”—
0,26	3,043	5,4644	5,4811	7,7095		—”—
0,26	3,066	5,4528	5,4666	7,6729		—”—
0,30	3,000	5,4624	5,4806	7,7208		—”—
0,30	3,027	5,4479	5,4755	7,6967		—”—
0,30	3,045	5,4412	5,4412	7,6830		—”—
0,34	3,000	5,4544	5,4758	7,7052		—”—
0,34	3,026	5,4527	5,4724	7,7011		—”—
0,38	3,000	5,4422	5,4610	7,6865		—”—
0,38	3,011	5,4402	5,4617	7,6806		—”—

Таблица 1.18

Параметры ячейки $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, нм [46, 47, 49]

Состав образца	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
$\text{NdMnO}_{3,08}$	0,5415	0,5633	0,7627
$\text{Nd}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{MnO}_{3,01}$	0,5411	0,5616	0,7652
$\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$	0,5419	0,5525	0,7660
$\text{Nd}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_{2,99}$	0,5402	0,5464	0,7680
$\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_{2,96}$	0,5365	0,5437	0,7693
$\text{Nd}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_{2,91}$	0,5358 (0,5384)*	0,5420 (0,5406)*	0,7675 (0,7608)*

* Данные [46] при $3-\delta = 2,74$.

Таблица 1.19

Параметры ячейки $\text{Gd}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnO}_3$, нм [50, 51]

Параметр	<i>x</i>					
	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
<i>a</i>	0,5300	0,5310	0,5320	0,5340	0,5320	0,5370
<i>b</i>	0,5870	0,5780	0,5650	0,5550	0,5440	0,5430
<i>c</i>	0,7440	0,7490	0,7490	0,7460	0,7550	0,7360

Таблица 1.20

Кристаллографические параметры $\text{LaMnO}_3\text{—SrMnO}_3$ [40]

La:Sr	Структура	<i>a</i> , 10^{-1} нм	α
94:6	Ромбоэдрическая	3,883	90°35,4'
86:14	—”—	3,881	90°29,4'
72:28	—”—	3,8725	90°25,8'
68:32	—”—	3,87	90°24'
65:35	—”—	3,8665	90°19,2'
60:40	—”—	3,861	90°18,6'
52:48	Кубическая	3,858	90°
34:66	—”—	3,832	90°
22:78	—”—	3,824	90°

Таблица 1.21

**Кристаллохимические характеристики образцов твердых растворов
на основе манганита лантана [52]**

Состав образца	Режим обраб.	a , 10^{-1} нм	c , 10^{-1} нм	δ
$\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{MnO}_{3+\delta}$	1	5,481	13,30	0,27
$\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{MnO}_{3+\delta}$	2	5,506	13,37	0,33
$\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{MnO}_{3+\delta}$	3	5,504	13,36	0,26
$\text{La}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{MnO}_{3+\delta}$	1	5,492	13,36	0,21
$\text{La}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{MnO}_{3+\delta}$	2	5,508	13,36	0,23
$\text{La}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{MnO}_{3+\delta}$	3	5,494	13,35	0,40
$\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_{3+\delta}$	1	5,483	13,45	0,15
$\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_{3+\delta}$	2	5,491	13,41	0,15
$\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_{3+\delta}$	3	5,510	13,38	0,28

Примечание. 1 — получение исходного образца методом золь—гель при прокаливании на воздухе в течение 4 ч при 900 °С; 2 — дополнительное прокалывание образца на воздухе в течение 4 ч при 900 °С; 3 — то же при 1100 °С.

Таблица 1.22

Структурные свойства манганитов [46]

Соединение	Mn^{4+} , %	Структура	10^{-1} нм
$\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$	27	Ромбоэдрическая	$a = 5,440$
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$	37	—”—	$a = 5,506$
$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$	46	Орторомбическая	$a = 5,442$; $b = 7,698$; $c = 5,479$
$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$	44	—”—	$a = 5,418$; $b = 7,639$; $c = 5,427$

мической технологии (обжиг при температурах 1250...1650 °С в атмосфере кислорода, воздуха или азота). Кристаллографические свойства приведены в табл. 1.20. Из нее следует, что при малых концентрациях стронция единичная ячейка ромбоэдрическая, оба параметра ячейки уменьшаются с увеличением концентрации стронция. Между 40 и 48 % стронция появляется переход к кубической симметрии. Параметр решетки продолжает уменьшаться и после этого перехода с увеличением содержания стронция.

Авторы [52] исследовали синтез манганита лантана, легированного стронцием с гексагональной структурой. Кристаллохимические характеристики твердых растворов на основе манганита лантана приведены в табл. 1.21.

Таблица 1.23

**Параметры решеток $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ в зависимости
от условий приготовления [57]**

x	$a, 10^{-1} \text{ нм}$		
	1	2	3
0,6	3,871*	3,847*	3,852*
0,7	3,867	3,838	3,835
0,8	3,856	3,823	3,825
0,9	3,849	3,818	3,816
1,0	**	3,805	3,811

Примечание. 1 — обжиг в Ag при 1400 °С; 2 — обжиг 1 + обжиг на воздухе при 350...400 °С; 3 — обжиг 2 + обработка $P_{\text{O}_2} = 1,5 \cdot 10^8$ Па.

* Рассчитана как псевдокубическая система; ** — образец является орторомбическим с $a = 5,496, 10^{-1} \text{ нм}$, $b = 15,238, 10^{-1} \text{ нм}$, $c = 5,415, 10^{-1} \text{ нм}$.

Таблица 1.24

**Кристаллографические параметры манганитов $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$
с орторомбической структурой**

Ln	x	a	b	c	$c/(2)^{1/2}$
		10^{-1} \AA			
Pr	0,1	5,470	5,6419	7,6532	5,4116
Pr	0,2	5,479	5,572	7,580	5,360
Pr	0,3	5,459	5,571	7,549	5,338
Pr	0,4	5,456	5,467	7,711	5,453
Pr	0,5	5,412	5,494	7,734	5,469
Nd	0,1	5,4107	5,8168	7,5591	5,3451
Nd	0,2	5,475	5,559	7,672	5,425
Nd	0,3	5,455	5,515	7,648	5,408
Nd	0,4	5,437	5,507	7,689	5,437
Nd	0,5	5,466	5,511	7,647	5,407
Sm	0,1	5,3838	5,7060	7,5411	5,3324
Sm	0,2	5,414	5,595	7,603	5,376
Sm	0,3	5,419	5,534	7,646	5,407
Sm	0,4	5,427	5,521	7,631	5,396
Sm	0,5	5,427	5,445	7,664	5,419
Gd	0,1	5,3425	5,7582	7,4875	5,2945
Gd	0,2	5,350	5,671	7,547	5,337
Gd	0,3	5,337	5,588	7,586	5,371
Gd	0,4	5,417	5,509	7,518	5,316
Gd	0,5	5,413	5,500	7,494	5,299

Таблица 1.25

Параметры кристаллической ячейки $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ [60]

x	a , нм	α , град.
0,1	0,5473	60,67
0,2	0,5480	60,62
0,3	0,5488	60,53
0,4	0,5484	60,39
0,5	0,5484	60,34
0,6	0,5484	60,29

Таблица 1.26

Параметры элементарных ячеек $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_2\text{O}_7$ [61]

Состав	a , 10^{-1} нм	α , град.
$\text{La}_{0,918}\text{Na}_{0,041}\text{Mn}_{0,991}\text{O}_3$	5,4782	60,673
$\text{La}_{0,903}\text{Na}_{0,074}\text{Mn}_{0,986}\text{O}_3$	5,4758	60,640
$\text{La}_{0,903}\text{Na}_{0,086}\text{Mn}_{0,986}\text{O}_3$	5,4731	60,573
$\text{La}_{0,889}\text{Na}_{0,099}\text{Mn}_{0,996}\text{O}_3$	5,4738	60,631
$\text{La}_{0,877}\text{Na}_{0,101}\text{Mn}_{0,997}\text{O}_3$	5,4725	60,624
$\text{La}_{0,881}\text{Na}_{0,104}\text{Mn}_{0,998}\text{O}_3$	5,4726	60,600
$\text{La}_{0,888}\text{Na}_{0,113}\text{Mn}_{0,984}\text{O}_3$	5,4709	5,4709
$\text{La}_{0,861}\text{Na}_{0,119}\text{Mn}_{1,008}\text{O}_3$	5,4994	60,572

Данные [46] по структурным свойствам манганита лантана, легированного стронцием в зависимости от содержания Mn^{4+} , приведены в табл. 1.22.

Параметры решетки $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ зависят от величины δ . Так, при обычном твердофазном синтезе получают дефицитные по кислороду образцы ($-\delta$). После дополнительного обжига в кислороде $\delta \approx 0$ и в атмосфере с высоким давлением P_{O_2} величина δ является положительной, что изменяет параметры решетки [57]. Это положение иллюстрирует табл. 1.23.

Структура манганитов других лантаноидов, допированных стронцием, исследована в работе [51], результаты приведены в табл. 1.24.

В работе [53] исследована зависимость параметров ячейки $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ в интервале составов $0,0 \leq x \leq 0,5$. Результаты этих измерений представлены на рис. 1.5.

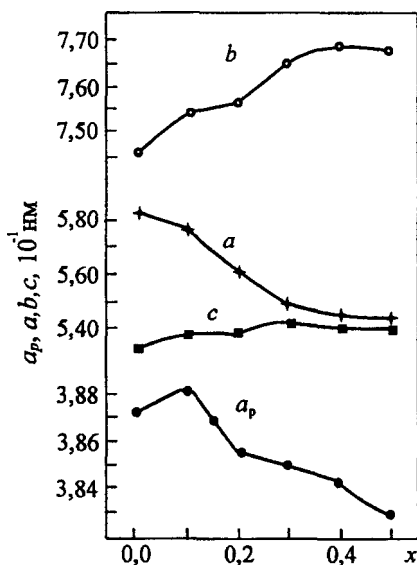


Рис. 1.5. Зависимость параметров ячейки $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ от величины x [53]

Структура систем $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$. Параметры кристаллической ячейки манганита лантана исследованы в работах [59, 60] при замещении La на свинец. Результаты представлены в табл. 1.25.

Структура $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_2\text{O}_3$. Допирование манганита лантана натрием по подрешетке А позволяет получить твердые растворы $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_2\text{O}_3$ [61]. Параметры элементарных ячеек приведены в табл. 1.26.

1.2.4. Структура $\text{LnMn}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy и Tb; Me = Co, Ni и Cr)

Структура $\text{LnMn}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ исследована в работах [39, 62—65]. Результаты приведены в табл. 1.27 и 1.28.

В работе [39] установлено, что образцы $\text{LaMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3+\delta}$, приготовленные методом твердофазного синтеза на воздухе при 1100 °С, состоят из орторомбической фазы при $0 \leq x \leq 0,5$ (табл. 1.29).

Авторы [65] определили зависимость параметров решетки системы $\text{LaMn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$, имеющей гексагональную симметрию, от содержания хрома. Как видно на рис. 1.6, с увеличением содержа-

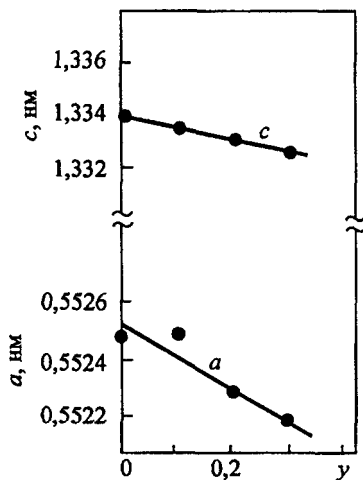


Рис. 1.6. Зависимость параметров ячейки $\text{LaMn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ от величины y [65]

Таблица 1.27

Параметры элементарных ячеек $\text{LnMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3\pm\delta}$, 10^{-1} нм [62]

Ln	x	a	b	c
Pr	0,50	5,452	5,498	7,709
Pr	0,25	5,4627	5,4627	7,729
Nd	0,50	5,423	5,515	7,679

Таблица 1.28

Параметры элементарных ячеек $\text{LnMn}_{0,5}\text{Me}_{0,5}\text{O}_3$, 10^{-1} нм [63]

Состав	a	b	c
$\text{NdMn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$	5,329	5,351	7,623
$\text{SmMn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$	5,369	5,551	7,598
$\text{EuMn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$	5,356	5,820	7,586
$\text{GdMn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$	5,303	5,578	7,524
$\text{TbMn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$	5,288	5,565	7,509
$\text{DyMn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$	5,261	5,592	7,497
$\text{EuMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$	5,386	5,548	7,697
$\text{TbMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$	5,292	5,519	7,531

Таблица 1.29

Параметры решетки $\text{LaMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3\pm\delta}$, 10^{-1} нм [39]

Состав	[Mn ⁴⁺], %	a	b	c
$\text{LaMn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{3\pm\delta}$	13,0	5,495	5,495	7,782
$\text{LaMn}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_{3\pm\delta}$	6,2	5,487	5,523	7,773
$\text{LaMn}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_{3\pm\delta}$	6,8	5,474	5,515	7,754
$\text{LaMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_{3\pm\delta}$	2,1	5,463	5,512	7,740

ния хрома параметры *a* и частично *c* уменьшаются, поскольку радиус иона Cr^{3+} (0,615 нм) меньше, чем радиус иона Mn^{3+} (0,645 нм).

1.2.5. Структура $\text{Ln}_{1-x}\text{Me}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Me}'_y\text{O}_{3\pm\delta}$ (Me = Ca, Sr; Me' = Co, Ni)

Одновременное замещение в подрешетках А и В перовскитовых манганитов исследовано в работах [66—68]. Параметры элементарной ячейки манганита лантана, допированного по обоим подрешеткам, приведены в табл. 1.30 и 1.31.

Таблица 1.30

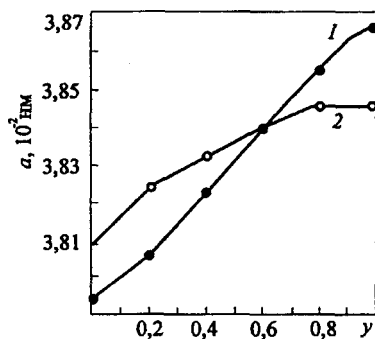
Зависимость параметра элементарной ячейки $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_3$ от состава [66]

Параметр x	Ni			Co		
	0,02	0,05	0,1	0,02	0,05	0,1
a , нм	0,3854	0,3853	0,3852	0,3857	0,3853	0,3854
$[\text{Mn}^{4+}]$, %	28	37	43	38,5	35	49

Таблица 1.31

Зависимость параметра элементарной ячейки $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Mn}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_3$ от состава [67]

Параметр x	Ni		Co	
	0,02	0,05	0,02	0,05
a , нм	0,3546	0,3646	0,3877	0,3852
$[\text{Mn}^{4+}]$, %	49	55	54	57



Зависимость псевдокубической константы решетки $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{3-\delta}$ от x и y определена в работе [68] (рис. 1.7).

Рис. 1.7. Зависимость параметра a псевдокубической ячейки $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{3-\delta}$ от величины y .
 x : 1 — 0,3, 2 — 0,5 [68]

1.3. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ХРОМИТОВ

1.3.1. Структура $\text{LaCrO}_{3-\delta}$

В работе [69] исследованы фазовые переходы LaCrO_3 . Кристаллическая структура LaCrO_3 ниже 240°C и выше 280°C представляет собой орторомбический и ромбоэдрический разупорядоченный перовскит соответственно. Параметры орто-

ромбического перовскита LaCrO_3 , 10^{-1} нм: $a = 5,490$, $b = 5,529$ и $c = 7,772$ и для ромбоэдрической симметрии $a = 5,532$ и $c = 13,35$.

1.3.2. Структура $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ (Me = Ca, Sr)

Структура образцов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ исследована в работах [70—72]. Структура образцов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$, обожженных на воздухе при температурах 1450...1600 °С, исследована в работе [70]. Все образцы имели структуру орторомбического перовскита. Зависимость параметров орторомбической ячейки от x приведена на рис. 1.8. Видно, что параметры решетки монотонно уменьшаются с ростом содержания кальция. Это указывает на то, что меньшие ионы Ca^{2+} замещают большие ионы La^{3+} .

В работе [71] исследовано влияние температуры и атмосферы обжига на структуру $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$. Результаты структурных исследований $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ приведены в табл. 1.32.

В работе [72] исследована кристаллическая структура $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_{x+y}\text{CrO}_3$ с избытком La + Ca в узлах А перовскитовой решетки. Результаты исследования приведены в табл. 1.33 и 1.34.

Структура $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ исследована в работах [72, 73]. В [73] исследована структура $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ при изменении величины x от 0,0 до 0,25.

Образцы приготовлены методом твердофазного синтеза. Окончательный обжиг проводился на воздухе при температуре 1723 К в течение 96 ч. Кристаллографические данные приведены в табл. 1.35.

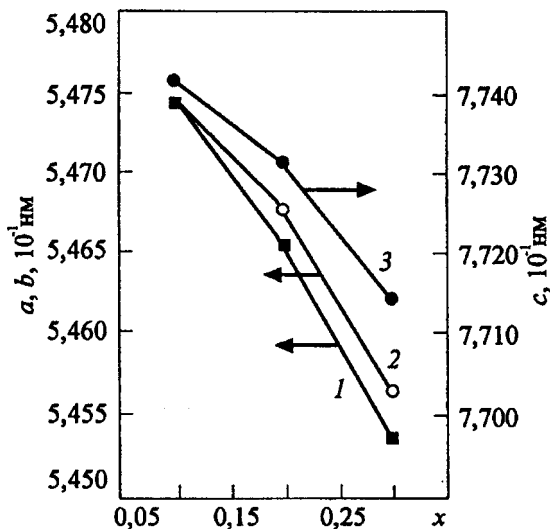


Рис. 1.8. Зависимость параметров орторомбической ячейки $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ от величины x [70]

Таблица 1.32

Параметры ячеек (10^{-1} нм) $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$, обожженных
в окислительной ($T_{\text{обж}} = 1473 \text{ K}$, 10 ч , $P_{\text{O}_2} = 0,21 \cdot 10^5 \text{ Па}$)
и восстановительной среде ($T_{\text{обж}} = 1173 \dots 1273 \text{ K}$, $10 \text{ \% H}_2 + 90 \text{ \% N}_2$,
 $x = 0,1; 0,2; \text{CO/CO}_2, x = 0,3; 0,5; 0,75$) [71]

x	a	b	c	$V, 10^{-3} \text{ нм}^3$
Окисленное состояние				
0,00	5,4790	5,5161	7,7562	234,41
0,10	5,4698	5,4938	7,7425	232,55
0,20	5,4462	5,4744	7,7261	230,35
0,30	5,4368	5,4503	7,6919	228,04
0,50	5,4037	5,4118	7,6463	223,61
0,75*	5,3730	5,3868	7,5421	218,39
Восстановленное состояние				
0,10	5,4719	5,5080	7,7505	233,59
0,20	5,4554	5,4987	7,7474	232,41
0,30	5,4519	5,4814	7,7412	231,34
0,50	5,4368	5,4408	7,6883	227,42
0,75*	5,4000	5,4055	7,6404	223,02

* Присутствуют примеси.

Таблица 1.33

Параметры решеток (10^{-1} нм) и структура $\text{La}_{0,9}\text{Ca}_{0,1+x}\text{CrO}_3$ порошков,
обожженных при 1200°C в течение 20 ч на воздухе [72]

Состав образца	a	b	c
$\text{La}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{CrO}_3$	5,463	5,496	7,736
$\text{La}_{0,9}\text{Ca}_{0,105}\text{CrO}_3$	5,463	5,497	7,736
$\text{La}_{0,9}\text{Ca}_{0,11}\text{CrO}_3$	5,475	5,497	7,726
$\text{La}_{0,9}\text{Ca}_{0,115}\text{CrO}_3$	5,478	5,495	7,724
$\text{La}_{0,9}\text{Ca}_{0,12}\text{CrO}_3$	5,467	5,491	7,719

Примечание. Симметрия образцов орторомбическая.

Таблица 1.34

Параметры решеток (10^{-1} нм) и структура $\text{La}_{0,9}\text{Ca}_{0,1+y}\text{CrO}_3$ порошков, обожженных при 1600 °С в течение 20 ч на воздухе [72]

Состав образца	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
$\text{La}_{0,9}\text{Ca}_{0,105}\text{CrO}_3$	5,468	5,491	7,731
$\text{La}_{0,9}\text{Ca}_{0,11}\text{CrO}_3$	5,474	5,496	7,731
$\text{La}_{0,9}\text{Ca}_{0,115}\text{CrO}_3$	5,478	5,495	5,495

Примечание. Симметрия образцов орторомбическая.

Таблица 1.35

Кристаллографические параметры $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$, 10^{-1} нм [73]

<i>x</i>	Структура	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	α , град.
0	Орторомбическая	5,4813	7,7611	5,5181	—
0,05	—”—	5,4741	7,7514	5,5151	—
0,15	Ромбоэдрическая	5,4553			60,558
0,25	—”—	5,4506			60,476

Таблица 1.36

Параметры решеток (10^{-1} нм) и структура $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1+y}\text{CrO}_3$ порошков, обожженных при 1200 °С в течение 20 ч на воздухе [72]

Состав образца	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>V</i> , 10^{-3} нм	<i>Z</i>	Симметрия
$\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{CrO}_3$	5,473		13,47	349,26	6	Гексагональная
$\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{CrO}_3$	5,484	5,511	7,749	234,19	4	Орторомбическая
$\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,105}\text{CrO}_3$	5,469		13,46	348,78	6	Гексагональная
$\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,105}\text{CrO}_3$	5,463	5,499	7,741	232,55	4	Орторомбическая
$\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,11}\text{CrO}_3$	5,478		13,47	350,00	6	Гексагональная
$\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,11}\text{CrO}_3$	5,474	5,507	7,739	233,31	4	Орторомбическая
$\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,115}\text{CrO}_3$	5,480		13,47	350,38	6	Гексагональная
$\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,115}\text{CrO}_3$	5,476	5,506	7,748	233,59	4	Орторомбическая
$\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,12}\text{CrO}_3$	5,481		13,47	350,00	6	Гексагональная
$\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,12}\text{CrO}_3$	5,479	5,511	7,751	234,04	4	Орторомбическая

Таблица 1.37

Параметры решеток (10^{-1} нм) и структура $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1+y}\text{CrO}_3$, порошков, обожженных при 1600°C в течение 20 ч на воздухе

Образец	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>V</i> , 10^{-3} нм	<i>Z</i>	Симметрия
$\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{CrO}_3$	5,475		13,47	349,80	6	Гексагональная
$\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{CrO}_3$	5,472	5,511	7,740	233,43	4	Орторомбическая
$\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,105}\text{CrO}_3$	5,470		13,47	349,14	6	Гексагональная
$\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,105}\text{CrO}_3$	5,463	5,512	7,733	232,87	4	Орторомбическая
$\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,11}\text{CrO}_3$	5,473		13,46	349,30	6	Гексагональная
$\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,11}\text{CrO}_3$	5,471	5,511	7,730	233,04	4	Орторомбическая
$\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,115}\text{CrO}_3$	5,474		13,47	349,61	6	Гексагональная
$\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,115}\text{CrO}_3$	5,489	5,508	7,740	233,15	4	Орторомбическая
$\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,12}\text{CrO}_3$	5,467		13,49	349,24	6	Гексагональная
$\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,12}\text{CrO}_3$	5,479	5,511	7,751	234,04	4	Орторомбическая

В работе [72] исследована кристаллическая структура $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{x+y}\text{CrO}_3$ избытком Ln + Sr в узлах А перовскитовой решетки. Результаты исследования приведены в табл. 1.36 и 1.37.

1.3.3. Структура $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$

Кристаллическая структура $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ исследована в работе [74] в интервале значений *x* от 0,00 до 0,28. Она представляет собой структуру перовскита. Параметры элементарной ячейки в зависимости от величины *x* приведены на рис. 1.9.

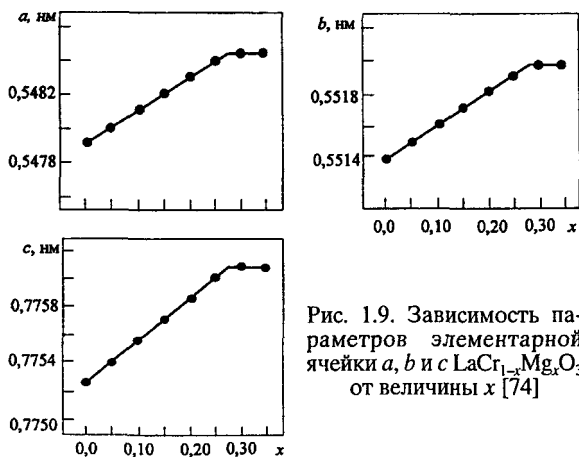


Рис. 1.9. Зависимость параметров элементарной ячейки *a*, *b* и *c* $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ от величины *x* [74]

1.4. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ФЕРРИТОВ

1.4.1. Структура $\text{Sr}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{FeO}_{3-\delta}$ и слоистого перовскита $\text{Sr}_4\text{Fe}_{6-x}\text{Co}_x\text{O}_{13+\delta}$

Структура $\text{Sr}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{FeO}_{3-\delta}$ исследована в работе [75]. Образец, отожженный в атмосфере воздуха при 1350 °С, имел кубическую структуру перовскита с параметром $a = 3,877$ (8) (10^{-1} нм). Зависимость структуры слоистого перовскита $\text{Sr}_4\text{Fe}_{6-x}\text{Co}_x\text{O}_{13+\delta}$ от величины x исследована в работе [76]. Изменение параметров решетки $\text{Sr}_4\text{Fe}_{6-x}\text{Co}_x\text{O}_{13+\delta}$ с увеличением содержания Co в образце приведено на рис. 1.10. Параметры a и c уменьшаются с увеличением содержания кобальта, в то время как параметр b увеличивается в области $0 \leq x \leq 2,2$. Объем элементарной ячейки уменьшается с ростом содержания кобальта до $x = 2,2$, что объясняется замещением меньшим ионом Co^{3+} иона железа Fe^{3+} .

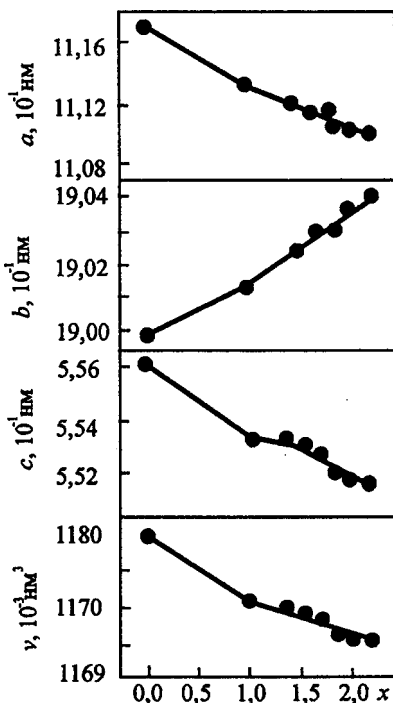


Рис. 1.10. Зависимость параметров и объема единичной ячейки $\text{Sr}_4\text{Fe}_{6-x}\text{Co}_x\text{O}_{13+\delta}$ от содержания кобальта [76].

Образцы получены после обжига геля при 1000 °С в течение 48 ч

1.4.2. Структура $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$

Кристаллическая структура и параметры элементарных ячеек феррита стронция, допированного кобальтом, зависят от величины кислородного дефицита ($3-\delta$). Это подтверждают данные табл. 1.38, в которой приведены результаты исследований керамики $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ [77].

Таблица 1.38

Кристаллическая структура и параметры элементарных ячеек системы $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ в зависимости от дефицита кислорода (3- δ) [77]

x	До окисления			После окисления		
	3- δ	Структура	Параметр, нм	3- δ	Структура	Параметр, нм
0	2,55	Орторомбическая	$a = 5,467,$ $b = 15,59,$ $c = 5,674$	2,89	Кубическая	$a = 3,8552$
0,05	2,56	—"	$a = 5,469,$ $b = 15,700,$ $c = 5,580$	2,82	Тетрагональная	$a = 10,945$ $c = 7,699$
0,1	2,77	Тетрагональная	$a = 10,935,$ $c = 7,695$	2,83	—"	$a = 10,944$ $c = 7,704$
0,15	2,81	—"	$a = 10,942,$ $c = 7,696$	2,81	Кубическая	$a = 3,8320$
0,2	2,61	Кубическая	$a = 3,8702$	2,89	—"	$a = 3,8323$
0,3	2,76	—"	$a = 3,8677$	2,88	—"	$a = 3,8698$
0,333	2,74	—"	$a = 3,8686$	2,88	—"	$a = 3,8429$
0,40	2,72	—"	$a = 3,8644$	2,93	—"	$a = 3,8330$
0,5	2,74	—"	$a = 3,8650$	2,88	—"	$a = 3,8344$
0,6	2,76	—"	$a = 3,8632$	2,91	—"	$a = 3,8375$
0,666	2,68	—"	$a = 3,8641$	2,90	—"	$a = 3,8357$
0,7	2,62	—"	$a = 3,8665$	2,93	—"	$a = 3,8389$
0,8	2,54	Орторомбическая	$a = 5,644,$ $b = 15,598,$ $c = 5,512$	2,83	—"	$a = 3,8410$
0,833	2,65	Кубическая	$a = 3,8675$	2,93	—"	$a = 3,8386$
0,875	2,67	—"	$a = 3,8675$	2,92	—"	$a = 3,8227$
0,9	2,61	Орторомбическая	$a = 5,455,$ $b = 15,712,$ $c = 5,584$	2,89	—"	$a = 3,8325$
1,0	2,67	—"	$a = 5,470,$ $b = 15,750,$ $c = 5,576$	2,84	—"	$a = 3,8280$

1.4.3. Структура $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Me}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$; $\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}$)

Структура $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Me}_y\text{O}_{3-\delta}$ исследована в работах [30, 78—82].

Все составы в системе $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ имеют структуру типа перовскита. При $y = 0—0,7$ она представляет собой ромбический, а при $y = 0,8—1,0$ — орторомбический искаженный перовскит [78]. Параметр решетки a (10^{-1} нм) изменяется от 3,833 до 3,900 при изменении y от 0 до 1,0.

В работе [79] показано, что $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0,0—0,4$) в восстановительной атмосфере по термохимическим свойствам ближе к LaFeO_3 , чем к LaCoO_3 , и содержание стронция почти не оказывает влияния на фазовую стабильность при высоких температурах. В восстановительных атмосферах при 1200°C эти составы устойчивы до $P_{\text{O}_2} = 10^{-5}$ Па ($x = 0,4$), а при 1000°C — до 10^{-1} Па ($x = 0,4$).

Зависимости параметров элементарной ячейки $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ [78] от y и параметров элементарной ячейки $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ [80] от x представлены на рис. 1.11.

Структура твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$ исследована в работе [30]. В табл. 1.39 приведены полученные результаты.

В работе [82] исследована структура $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ после окончательного обжига образцов при $1000...1100^\circ\text{C}$ в течение 25—40 ч на воздухе. Результаты рентгенофазового анализа этого соединения при комнатной температуре представлены на

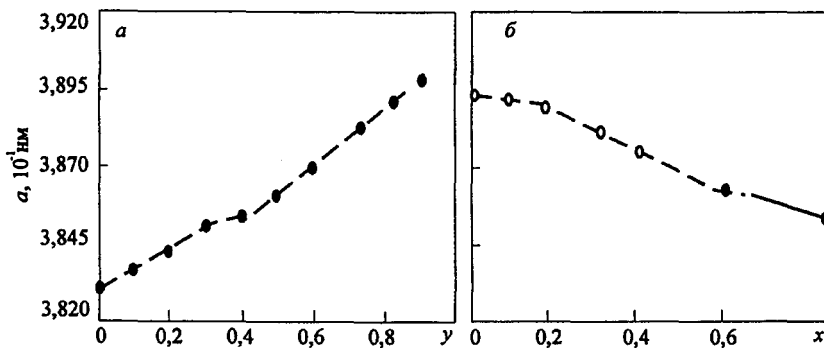


Рис. 1.11. Зависимость псевдокубического параметра ячейки $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ от содержания железа (y , мол.%) [78] (а) и псевдокубического параметра ячейки $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ от содержания стронция (x , мол.%) [80] (б)

Таблица 1.39

Параметры решетки системы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$, 10^{-1} нм [30]

Состав образца	a	b	c	Угол, град.
$\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	5,556	7,827	5,533	$\alpha = \beta = \gamma = 90$
$\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Fe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	5,548	7,802	5,506	$\alpha = \beta = \gamma = 90$
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	5,534	7,822	5,509	$\alpha = \beta = \gamma = 90$
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	3,897*	—	—	90,47
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Fe}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	3,900*	—	—	90,42
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Fe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	3,905*	—	—	90,37

* a — параметр ромбоэдрической ячейки.

рис. 1.12. Видно, что параметр элементарной ячейки уменьшается с ростом содержания кобальта при $x = \text{const}$ и с увеличением концентрации церия при $y = \text{const}$. Уменьшение параметров решетки объясняется меньшими размерами катионами церия и кобальта по сравнению с катионами стронция и железа.

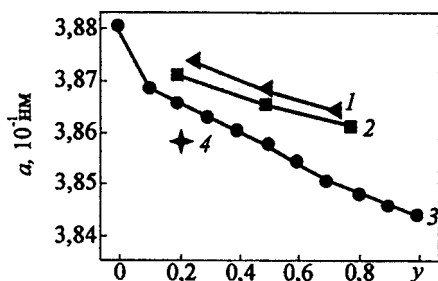


Рис. 1.12. Зависимость параметра a элементарной ячейки твердых растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3+\delta}$ от y [82].

x : 1 — 0,0; 2 — 0,05; 3 — 0,10; 4 — 0,14

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Takeda Y., Kanno R., Takada T. et al. Phase Relation and Oxygen — non stoichiometry of Perovskite-like Compound SrCoO_x ($2,29 < x < 2,80$) // Zs. anorg. allg. Chem. 1986. Bd 540/541. N 9—10. S. 259—270.
2. Гаджиева О. В., Поротников Н. В., Никифорова Т. Е., Тищенко Э. А. Синтез и физико-химическое исследование соединений BaCoO_{3-x} и SrCoO_{3-x} // Журн. неорганической химии. 1990. Т. 35, № 1. С. 44—48.
3. Taguchi H., Shimada M., Koisumi M. // The electrical properties of ferromagnetic $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ ($0 < \delta < 0,5$) // Mater. Res. Bull. 1980. Vol. 15, N 2. P. 165—169.
4. Хартон В. В., Скилков С. А., Николаев А. В. и др. Ионный перенос в твердых растворах $\text{Sr}(\text{Ba})\text{CoO}_{3-\delta}$ // Неорганические материалы. 1994. Т. 30, № 7. С. 967—971.

5. Teraoka Y., Zhang H. M., Furukawa S., Yamazoe N. Oxygen permeation through perovskite-type oxides // *Chem. Lett. Chem. Soc. Jap.* 1985. N 11. P. 1743—1746.
6. Teraoka Y., Zhang H. M., Okamoto K., Yamazoe N. Mixed ionic-electronic conductivity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ // *Mater. Res. Bull.* 1988. Vol. 23, N 1. P. 51—58.
7. Хартон В. В., Жук П. П., Демин А. К. и др. Физико-химические свойства проводников $\text{SrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ // *Изв. АН СССР. Неорган. мат-лы.* 1992. Т. 28, № 8. С. 1755—1759.
8. Хартон В. В., Асташко В. В., Жук П. П. и др. Кислородопроницаемые материалы $\text{SrCo}(\text{Me})\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Me} = \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Ni}$) // *Весці АН Беларусі. Сер. хім. навук.* 1992. № 3—4. С. 70—75.
9. Obayashi H., Kudo T., Gejo T. Crystallographic, electric and thermoelectrical properties of perovskite-type $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ (Ln — lanthanoid element) // *Jap. J. Appl. Phys.* 1974. Vol. 13, N 1. P. 1—7.
10. Ковалевский А. В., Хартон В. В., Наумович Е. Н. Кислород-ионная проницаемость соединений со структурой перовскита: $\text{Sr}_{0.7}\text{Ln}_{0.3}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) // *Электрохимия*, 1977. Т. 33, № 2. С. 184—188.
11. Ullmann H., Trofimenko N. Composition, structure and transport properties of perovskite — type oxides // *Solid State Ionics.* 1999. Vol. 119, N 1. P. 1—8.
12. Yamaura K., Zandbergen H. W., Abe K., Cava R. J. Synthesis and properties of the structurally one-dimensional cobalt oxide $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$) // *J. Solid State Chem.* 1999. Vol. 146, N 1. P. 96—102.
13. Kharton V. V., Tikhonovich V. N., Shuangbao L. et al. Ceramic microstructure and oxygen permeability of $\text{SrCo}(\text{Fe}, \text{M})\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Cu}$ or Cr) perovskite membranes // *J. Electrochem. Soc.* 1998. Vol. 145, N 4. P. 1363—1373.
14. Taguchi H., Shimada M., Koizumi M. The effect of oxygen vacancy on the magnetic properties in the system $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ ($0 < \delta < 0.5$) // *J. Solid State Chem.* 1979. Vol. 29, N 2. P. 221—225.
15. Phillips M., Sammes N., Takeda Y., Yamamoto O. Structure and conductivity of the $\text{Gd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ system // *Denki Kagaku ouobi Kogyo Bitsuri Kagaku.* 1996. Vol. 64, N 6. P. 544—548.
16. Хартон В. В., Асташко В. В., Жук П. П. и др. Физико-химические свойства твердых растворов $\text{SrCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$ // *Весці АН Беларусі. Сер. хім. навук.* 1992. № 1. С. 47—50.
17. Хартон В. В., Наумович Е. Н., Николаев А. В. и др. Электрохимические свойства смешанных проводников $\text{SrCo}(\text{Fe}, \text{Cu})\text{O}_{3-\delta}$ // *Электрохимия*. 1993. Т. 29, № 10. С. 1201—1209.
18. Jakobs S., Hartung R., Mobius H.-H., Wilke M. Sauerstoffelectroden aus Mischoxiden mit Zirkondioxid und Cobaltaten der Seltenen Erden // *Rev. chim. Miner.* 1980. T. 17, N 4. P. 283—298.
19. Bahadur D. Spin — state equilibrium in LuCoO_3 // *Ind. J. Chem.* 1976. Vol. 14A, N 3 P. 204—205.
20. Mineshige A., Kobune M., Fujii S. et al. Metal-insulator transition and crystal structure of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ as functions of Sr content, temperature and oxygen partial pressure // *J. Solid State Chem.* 1999. Vol. 142, N 2. P. 374—381.
21. Kononyuk J. F., Tolochko S. P., Lutako V. A., Anishchik V. M. Preparation and Properties of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($0.2 \leq x \leq 0.6$) // *J. Solid State Chem.* 1983. Vol. 48, N 2. P. 209—214.

22. Taguchi H., Shimada M., Koizumi M. Magnetic properties in the system $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($0 \leq x \leq 0,6$) // J. Solid State Chem. 1982. Vol. 41, N 3. P. 329—332.
23. Цыбуля С. В., Крюкова Г. Н., Исупова Л. А. и др. Особенности формирования реальной структуры перовскитов состава $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{CoO}_{3-\delta}$ в области морфотропного фазового перехода // Журн. структур. химии. 1998. Т. 39, № 1. С. 92—97.
24. Saunstrom J. E., Ramanujachary K. V., Greenblatt M. The Synthesis and properties of the chemically oxidized perovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0,5 \leq x \leq 0,9$) // J. Solid State Chem. 1998. Vol. 139, N 2. P. 388—397.
25. Petrov A. N., Kononchuk O. F., Andreev A. V. et al. Crystal structure, electrical and magnetic properties // Solid State Ionics. 1995. Vol. 80, N 3-4. P. 189—199
26. Kharton V. V., Naumovich E. N., Vecher A. A., Nikolaev A. V. Oxide ion conduction in solid solutions $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) // J. Solid State Chem. 1995. Vol. 120, N 1. P. 128—136.
27. Хартон В. В., Демин А. К. Свойства твердых растворов $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($0 < x < 0,50$) // Неорган. мат-лы. 1993. Т. 29, № 2. С. 278—281.
28. Patil S. B., Keer N. V., Chakrobarty D. K. Structural, electrical and magnetic properties in the system $\text{Ba}_x\text{La}_{1-x}\text{CoO}_3$ // Phys. Status Solidi (a). 1979. Vol. 52, N 2. P. 681—686.
29. Kharton V. V., Viskup A. P., Bochkov D. M. et al. Mixed electronic and ionic conductivity of $\text{LaCo}(\text{Ni})\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Ga}, \text{Cr}, \text{Fe}$ or Ni). Pt 3. Diffusion of oxygen through $\text{LaCo}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Ni}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ // Solid State Ionics. 1998. Vol. 110, N 1-2. P. 61—68.
30. Huang K., Lee H. Y., Goodenough J. B. Sr- and Ni-doped LaCoO_3 and LaFeO_3 perovskites new cathode materials for solid-oxide fuel cells // J. Electrochem. Soc. 1998. Vol. 145, N 9. P. 3220—3227.
31. Kostogloudis G. Ch., Ficos Ch. Structural, thermal and electrical properties of $\text{Pr}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ (perovskite-type oxides) // Solid State Ionics. 1998. Vol. 109, N 1-2. P. 43—53.
32. Adler S., Russek S., Reimer J. et al. Local structure and oxide — ion motion in defective perovskites // Solid State Ionics. 1994. Vol. 68, N 3-4. P. 193—211.
33. Tu H. Y., Takeda Y., Jamanishi N., Yamamoto O. $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{La} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) for the electrode in solid oxide fuel cells // Solid State Ionics. 1999. Vol. 117, N 3-4. P. 277—281.
34. Wollan E. O., Kochler W. C. Neutron diffraction study of the magnetic properties of the series of perovskite-type compounds $[(1-x)\text{La}_x\text{CaMnO}_3]$ // Phys. Rev. 1955. Vol. 100, N 2. P. 545—563.
35. Yakei H. L. On the structures of some compounds of the perovskite-type // Acta Crystallogr. 1955. Vol. 8, N 7. P. 394—398.
36. Kamata K., Nakajima T., Nayashi T., Nakamura T. Nonstoichiometric behavior and phase stability of rare earth manganites at 1200 °C: (1) LaMnO_3 // Mater. Res. Bull. 1978. Vol. 13, N 1. P. 49—54.
37. Митин А. В., Кузьмичева Г. М., Новикова С. И. Сложные оксиды на основе марганца со структурой перовскита и производной от нее // Журн. неорган. химии, 1997. Т. 42, № 12. С. 1953—1959.
38. Hervieu M., Mahesh R., Rangavittal N., Rao C. N. R. Defect structure of LaMnO_3 // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 1995. Т. 32, N 2. P. 79—94.

39. Wold A., Arnott R. Preparation and crystallographic properties the system $\text{LaMn}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{3+\alpha}$ and $\text{LaMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3+\alpha}$ // J. Phys. Chem. Solids, 1959. Vol. 9, N 1. P. 176—180.
40. Harwood M. C. The crystal structure of Lanthanum-Strontium manganites // Proc. Phys. Soc. B. 1955. Vol. 48, Pt. 9, N 429 B. P. 586—592.
41. Sirota N. N., Karavay A. P., Pavlov V. I. Neutron diffraction studies of the orthorhombic lattice distortions and magnetic properties of lanthanum manganite obtained under different technological regimes // Krist. Techn. 1976. Bd 11, N 8. S. 861—868.
42. Jonker G. H., Van Santen J. H. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure // Physica. 1950. Vol. 16, N 3. P. 337—349.
43. Waintal A., Capponi J. J., Bertaut E. F. et al. Transformation sous haute pression de la forme ferroelectrique de MnHoO_3 ou une forme perovskite paraelectrique // Solid State Commun. 1966. Vol. 4, N 3. P. 125—127.
44. Каспер Н. В., Троянчук И. О., Акимов А. И., Рубцов В. А. Особенности янтеллеровского фазового превращения в редкоземельных ортоманганитах // Неорган. мат-лы, 1995. Т. 31, № 4. С. 516—518.
45. Yakel H. L., Kochler W. C., Bertaut E. F., Forrat E. F. On the crystal structure of the manganese (111) trioxides of the heavy lanthanides and yttrium // Acta Crystallogr. 1963. Vol. 16, N 5. P. 957—962.
46. Laberty Ch., Navrotsky A., Rao C. N. R., Alphonse P. Energetics of rare earth manganese perovskites $\text{A}'_{1-x}\text{A}''_x\text{MnO}_3$ ($\text{A}' = \text{La, Nd, Y}$; $\text{A}'' = \text{Sr, La}$) systems // J. Solid State Chem. 1999. Vol. 145, N 1. P. 77—87.
47. Shuk P., Tichonova L., Guth V. Materials for electrodes based on rare earth manganites // Solid State Ionics. 1994. Vol. 68, N 3—4. P. 177—184.
48. Dabrowski B., Dybziński R., Bukowski Z., Chmaissen O. Oxygen content and structures of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ as a function of synthesis conditions // J. Solid State Chem. 1999. Vol. 146, N 2. P. 448—457.
49. Тихонова Л. А., Жук П. П., Тоноян А. А., Вечер А. А. Физико-химические свойства манганита неодима, легированного кальцием // Неорган. мат-лы. 1991. Т. 27, № 2. С. 360—364.
50. Shuk P., Jacobs S., Mobius H.-H. Oxidische elektronenleiter in system $\text{Gd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ // Zs. Phys. Chem. L. 1982. Bd 263, N 4. S. 833—837.
51. Sakaki Y., Takeda Y., Kato N. et al. $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Sm}$ and Gd) as the cathode material for solid oxide fuel cells // Solid State Ionics. 1999. Vol. 118. P. 187—194.
52. Зубковская В. Н., Вишняков А. В., Филатов А. В. и др. Синтез и некоторые свойства манганита лантана, легированного стронцием, европием и церием // Журн. неорган. химии. 2000. Т. 45, № 4. С. 575—580.
53. Tadokoro Y., Shau Y. J., Nakamura T., Nakamura S. Crystal structure and characterizations of perovskite oxides $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,5$) // Solid State Ionics. 1998. Vol. 108, N 1—4. P. 261—267.
54. Kostogloudis G. Ch., Vasilikos N., Ftikos Ch. Preparation and characterization of $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ ($x = 0; 0,15; 0,3; 0,4; 0,5$) as potential SOFC cathode material operating at intermediate temperatures (500—700 °C) // J. Eur. Ceram. Soc. 1997. Vol. 17, N 12. P. 1513—1521.
55. De Leon—Guevara A. M., Berther P., Perthon J. et al. Influence of controlled oxygen vacancies on the magnetotransport and magnetotransport phenomena in $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_{3-\delta}$ single crystals // Phys. Rev. B. 1997. Vol. 56, N 10. P. 6031—6035.

56. Ruck K., Sgraja M., Krabbes G. et al. Preparation of layered manganites: oxygen content as a variable parameter of the bilayer compound // J. Alloys Comp. 2000. Vol. 306, N 1. P. 151—157.
57. Kikuchi K., Chiba H., Kikuchi M., Syono Y. Synthesis and magnetic properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_y$ ($0,5 \leq x \leq 1,0$) perovskite // J. Solid State Chem. 1999. Vol. 146, N 1. P. 1—5.
58. Rodriguez-Martinez L. M., Erenberg H., Attfield J. P. Cation size variance effects in high-tolerance factor $\text{Ln}_{0,7}\text{M}_{0,3}\text{MnO}_3$ perovskites // J. Solid State Chem. 1999. Vol. 148, N 1 P. 20—25.
59. Troyanchuk I. O., Khalyavin D. D., Szymezak H. High pressure synthesis and study of magnetic and transport properties of Pb — substituted manganites with perovskite structure // Mater. Res. Bull. 1997. Vol. 32, N 12. P. 1637—1642.
60. Гайдук Ю. С., Хартон В. В., Наумович Е. Н. и др. Физико-химические и электрические свойства твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,1—0,6$) // Неорган. мат-лы. 1994. Т. 30, № 11. С. 1457—1460.
61. McCarroll W. H., Fawcett I. D., Greenblatt M., Ramamujachary K. V. Synthesis and properties of lanthanum sodium manganate perovskite crystals // J. Solid State Chem. 1999. Vol. 146, N 1. P. 88—95.
62. Черепанов В. А., Бархатова Л. Ю. Кислородная нестехиометрия твердых растворов $\text{LnCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) // Неорган. мат-лы. 1998. Т. 34, № 11 С. 1314—1317.
63. Троянчук И. О., Шимчак Г., Самсоненко Н. В., Набялек А. Получение и свойства новых редкоземельных перовскитов $\text{R}(\text{Mn}_{0,5}\text{B}_{0,5})\text{O}_3$; $\text{R} = \text{PЗЭ}, \text{B} = \text{Co}, \text{Ni}$ // Неорган. мат-лы. 1997. Т. 33, № 8. С. 1012—1014.
64. Wold A., Arnott R. J., Goodenough J. B. Some magnetic and crystallographic properties of the system $\text{La}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3+\alpha}$ // J. Appl. Phys. 1958. Vol. 29, N 3. P. 387—389.
65. Mori M., Sakai N., Kawada T. et al. A new cathode material $(\text{La}, \text{Sr})_{1-z}(\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y)\text{O}_3$ // Denki kagaku. 1990. Vol. 58, N 6. P. 528—532.
66. Тихонова Л. А., Жук П. П., Полуян А. Ф., Альфер С. А. Влияние малых добавок переходных металлов на физико-химические и электрохимические свойства модифицированного манганита лантана // Электрохимия, 1998. Т. 34, № 9. С. 967—972.
67. Тихонова Л. А., Жук П. П., Полуян А. Ф. и др. Влияние легирования на физико-химические и электрохимические характеристики манганита лантана // Неорган. мат-лы. 2000. Т. 36, № 10. С. 1231—1238.
68. Kostogloudis G. Ch., Fertis P., Ftikos Ch. Electronic conductivity in the $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{3-\delta}$ system // Solid State Ionics. 1999. Vol. 118, N 3—4. P. 241—249.
69. Hashimoto T., Tsuzuki N., Kishi A. et al. Analysis of crystal structure and phase transition of LaCrO_3 by various diffraction measurements // Solid State Ionics. 2000. Vol. 132. P. 181—188.
70. Yasuda I., Hikita T. Electrical conductivity and defect structure of calcium-doped lanthanum chromites // J. Electrochem. Soc. 1993. Vol. 140, N 6. P. 1699—1704.
71. Sakai N., Fjellvag H., Hauback B. C. Structural, magnetic and thermal properties of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ // J. Solid State Chem. 1996. Vol. 121, N 1. P. 202—213.
72. Mori M., Hiei Y., Sammes N. M. Sintering behavior and mechanism of Sr-doped lanthanum chromites with A site excess composition in air // Solid State Ionics. 1999. Vol. 123, N 1—4. P. 103—111.

73. Tezuka K., Hinatsu Y., Nakamura A. et al. Magnetic and neutron diffraction study on perovskites $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ // J. Solid State Chem. 1998. Vol. 141, N 2. P. 404—410.
74. Azegami K., Yoshinaka M., Hirota K., Yamaguchi O. Formation sinterability and characteristics of $\text{La}(\text{Cr}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_3$ prepared by a sol-gel technique using hydrazine // J. Electrochem. Soc. 2000. Vol. 147, N 7. P. 2830—2834.
75. Kim C.-S., Yoo H.-I. A new candidate for the solid oxide fuel cell cathode, $\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{FeO}_3$. Electrical transport properties and defect structure // J. Electrochem. Soc. 1996. Vol. 143, N 9. P. 2863—2870.
76. Xia Y., Armstrong T., Prado F., Manthiram A. Sol-gel synthesis, phase relationships and oxygen permeation properties of $\text{Sr}_4\text{Fe}_{6-x}\text{Co}_x\text{O}_{13+\delta}$ ($0 < x < 3$) // Solid State Ionics. 2000. Vol. 130, N 1—2. P. 81—90.
77. Okazoe C., Takeda Y., Jmanishi N. et al. Oxygen doping in $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ perovskite oxides by the electrochemical method // Solid State Ionics. 1996. Vol. 86—88, Pt 2. P. 1431—1435.
78. Tai L.-W., Nasrallah M. M., Anderson H. U. et al. Structure and electrical properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. Pt 1. The system $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ // Solid State Ionics. 1995. Vol. 76, N 3—4. P. 259—271.
79. Tai L.-W., Nasrallah M. M., Anderson H. U. Thermochemical stability, electrical conductivity, and seebeck coefficient of Sr-doped $\text{LaCo}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ // J. Solid State Chem. 1995. Vol. 118, N 1. P. 117—124.
80. Tai L.-W., Nasrallah M. M., Anderson H. U. et al. Structure and electrical properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. Pt 2. The system $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ // Solid State Ionics. 1995. Vol. 76, N 3—4. P. 273—283.
81. Waller D., Lane J. A., Kilner J. A., Steele B. C. H. The effect of thermal treatment on the resistance of LSCF electrodes of gadolinia doped ceria electrolytes // Solid State Ionics. 1996. Vol. 86—88, Pt 2. P. 767—772.
82. Вашук В. В., Ольшевская О. П., Савченко В. Ф. и др. Твердые растворы $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($x \leq 0,15$; $0 < y < 1$) // Неорган. мат-лы. 2000. Т. 36, № 11. С. 1392—1397.

2.1. НЕДОПИРОВАННЫЕ КОБАЛЬТИТЫ ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

2.1.1. Коэффициент химической диффузии кислорода и кислородных вакансий в $\text{SrCoO}_{3-\delta}$

В работе [1] методом газовойолуометрии исследована кинетика обмена кислорода между $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ и газовой фазой. Кобальтит имел гексагональную структуру 2H—BaNiO_3 и содержал следы фазы Co_3O_4 .

Исследование химической диффузии кислорода осуществляли методом прецизионной газовойолуометрии в интервале температур 723...998 К и давлений кислорода $1,3 \cdot 10^3$ — $6,6 \cdot 10^4$ Па. Основой метода является регистрация кинетики изменения давления кислорода над образцом в результате его контролируемого отбора (или добавления) из замкнутого объема в изотермических условиях.

Для расчета эффективного коэффициента диффузии использовано решение второго уравнения Фика [2]:

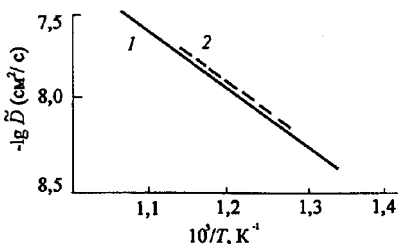
$$F = 1 - \frac{n_t}{N_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left[-\frac{\tilde{D} n^2 \pi^2 \tau}{a^2} \right], \quad (2.1)$$

где \tilde{D} — коэффициент химической диффузии кислорода, $\text{см}^2/\text{с}$; a — средний радиус частиц, см ; τ — длительность диффузии, с ; n_t — количество кислорода в молях, выделившееся (поглощенное) к моменту времени τ ; N_∞ — равновесное количество выделившегося (поглощенного) кислорода.

Коэффициенты химической диффузии были получены при компьютерной обработке результатов методом последовательных приближений каждой кинетической кривой. Расхож-

Рис. 2.1. Температурные зависимости коэффициента химической диффузии кислорода:

1 — при выделении кислорода из $\text{SrCoO}_{3-\delta}$, 2 — при поглощении кислорода в $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ [1]



дения значений коэффициентов химической диффузии \tilde{D} в одном кинетическом опыте не превышали 20 % и не были систематическими.

По данным о влиянии температуры на скорость диффузии кислорода в $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ при условии независимости коэффициента диффузии от состава определена энергия активации химической диффузии в интервале температур 723...998 К и диапазоне значений δ от 0,34—0,48. Она оказалась равна 57 ± 5 кДж/моль (рис. 2.1).

Коэффициент диффузии вакансий кислорода рассчитан по уравнению [3]:

$$D_v = \frac{2\tilde{D}}{\partial \ln P_{\text{O}_2} / \partial \ln \delta}, \quad (2.2)$$

где $\partial \ln P_{\text{O}_2} / \partial \ln \delta$ — термодинамический фактор; коэффициент перед кислородом в реакции дефектообразования равен 2. Значение энергии активации диффузии вакансий кислорода составляло 31 ± 5 кДж/моль [1].

2.2. КОБАЛЬТИТЫ ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ, ДОПИРОВАННЫЕ ПО А-ПОДРЕШЕТКЕ

2.2.1. Кислородно-ионная проводимость $\text{Sr}(\text{Ba})\text{CoO}_{3-\delta}$

Авторы [4, 5] рассчитали кислородно-ионную проводимость твердых растворов $\text{Sr}(\text{Ba})\text{CoO}_{3-\delta}$ по формуле

$$\sigma_0 = I/E \ (I/S), \quad (2.3)$$

где l и S — толщина и эффективная площадь исследуемого образца; I — сила тока через кислородный насос измерительной ячейки, откачивающей кислород из внутреннего пространства во внешнее; E — эдс датчика, равная

$$E = (RT/4F) \ln (P_2/P_1), \quad (2.4)$$

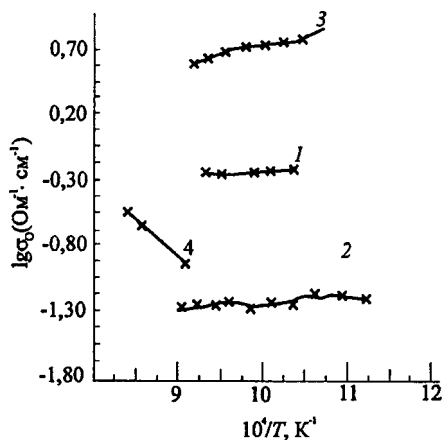


Рис. 2.2. Температурные зависимости кислородно-ионной проводимости $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ с $x = 0$ (1); 0,2 (2, 3) и 0,5 (4) при $P_{\text{O}_2} = 21$ 278,25 (1, 2, 4) и 101 325 Па (3) [4]

где P_1 и P_2 — парциальное давление кислорода во внутреннем и внешнем пространствах измерительной ячейки; E не превышала 10 мВ.

Оказалось, что ионная проводимость твердых растворов $\text{Sr}(\text{Ba})\text{CoO}_{3-\delta}$ практически не зависит от температуры (рис. 2.2).

Кислородно-ионная проводимость материалов резко возрастает при увеличении парциального давления кислорода в интервале от $0,2 \cdot 10^5$ до $1,01 \cdot 10^5$ Па. Для давления кислорода во внешнем пространстве измерительной ячейки, соответствующего атмосферному, значения σ_0 исследованных материалов уменьшаются при изменении величины x от 0 до 0,2 и имеют близкие значения при $x = 0,2$ —0,4.

2.2.2. Кислородопроницаемость $\text{Sr}_{1-x}\text{Me}_x\text{CoO}_{2,5+\delta}$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)

Кислородопроницаемость $\text{Sr}_{0,8}\text{A}'_{0,2}\text{CoO}_{2,5+\delta}$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) подробно исследована в работе [6]. Дискообразные мембраны были приготовлены из порошков, структуру которых можно описать базовой структурой гексагональной фазы 2H — BaNiO_3 . Толщина дисков находилась в пределах 0,5—1,2 мм. Мембрана разделяла поток воздуха и гелия. Скорость потока кислорода регистрировалась с помощью газового хроматографа в потоке гелия. Кислородопроницаемость была ощутимой при температуре 900 °С и почти исчезала при температуре 850 °С. Результаты исследования представлены на рис. 2.3 [6].

При допировании кальцием наибольшую кислородопроницаемость имел $\text{Sr}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_{2,5+\delta}$ при 900 °С. Кислородопроницаемость $\text{Sr}_{0,8}\text{A}'_{0,2}\text{CoO}_{2,5+\delta}$ в зависимости от вида допирующего элемента изменяется в следующем порядке $\text{Ca} > \text{Sr} \gg \text{Ba}$ (рис. 2.3, а).

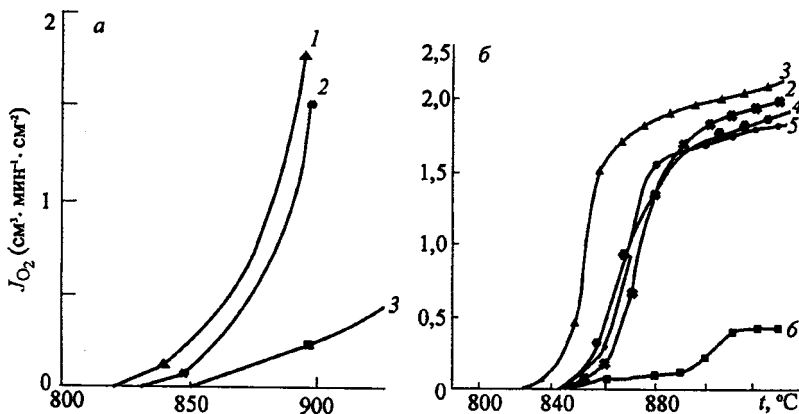


Рис. 2.3. Температурные зависимости кислородопроницаемости $\text{Sr}_{0.8}\text{A}'_{0.2}\text{CoO}_{2.5+\delta}$ при охлаждении (а) и $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_{2.5+\delta}$ (б):
а: 1 — $\text{A}' = \text{Ca}$; 2 — Sr ; 3 — Ba ; б — x : 1 — 0; 2 — 0,05; 3 — 0,1; 4 — 0,2; 5 — 0,3 [6]

В системе $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_{2.5+\delta}$ наибольшей проницаемостью по отношению к кислороду обладает образец состава $\text{Sr}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{CoO}_{2.5+\delta}$ (рис. 2.3, б). Она проявляла гистерезис между температурами 950 и 820 °С при охлаждении и нагреве. Авторы данной работы связывают это с фазовым переходом от гексагональной структуры $2\text{H}-\text{BaNiO}_3$ к кубической структуре перовскита от 960 до 926 °С при нагреве и обратным фазовым переходом от 860 до 812 °С при охлаждении.

Исследования кислородопроницаемости $\text{Sr}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{CoO}_{2.5+\delta}$ при 930 °С показали, что она зависит от толщины пропорционально $1/l$. Однако зависимость не проходит через начало координат. Это говорит о том, что кроме основной лимитирующей стадии диффузии кислорода в объеме присутствует

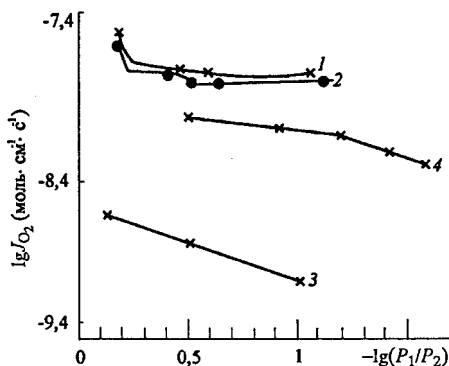


Рис. 2.4. Зависимость кислородопроницаемости $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ от отношения парциальных давлений кислорода во внешнем и внутреннем пространстве измерительной ячейки $P_2 = 21\ 278,25\ \text{Па}$.

Кривая	1	2	3	4
x	0	0	0,2	0,5
T, K	1100 ± 4	972	1100 ± 4	1170

еще другой фактор, который влияет на кислородопроницаемость. Исследования $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ в работе [4] показали слабую зависимость кислородопроницаемости от перепада давления кислорода на мембране (рис. 2.4). Замещение стронция на барий приводит к уменьшению кислородопроницаемости $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ с ростом величины x .

2.2.3. Кислородопроницаемость $\text{Sr}_{0,5}\text{Sm}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$

Кислородопроницаемость $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ при замещении стронция на самарий исследована в работе [7]. Эксперименты проводились на трубках состава $\text{Sr}_{0,5}\text{Sm}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$. Зависимости кислородопроницаемости от перепада давления кислорода на мембране обрабатывались уравнением, полученным в [7]:

$$\begin{aligned} (F/(\pi c_i D_a w)) \times \ln(r_1/r_2) = \ln\{[(P_1/P_2) - \\ - F/(\pi r_1 w c_i k_{iO})]/[(P_2/P_0)^{1/2} + F/(\pi r_2 w c_i k_{iO})]\}, \end{aligned} \quad (2.5)$$

где F — кислородный поток; $P_0 = 1 \cdot 10^5$ Па; P_1 и P_2 — парциальное давление кислорода с входной и выходной стороны пробирки соответственно; r_1 и r_2 — внешний и внутренний ее диаметр соответственно; w — длина трубки; c_i — концентрация ионов кислорода; k_{iO} — коэффициент обмена поверхности с газовой фазой; коэффициент амбиполярной диффузии $D_a = D_i \sigma_e / (\sigma_e + \sigma_i)$; D_i — коэффициент диффузии ионов кислорода; σ_e и σ_i — электронная и ионная проводимости.

Кривые, рассчитанные по этим соотношениям, совпадают с экспериментальными данными наилучшим образом при пара-

Таблица 2.1

Кинетические параметры трубки $\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$
($r_1 = 0,64$ см, $r_2 = 0,36$ см, длина = 1,48 см, a — экстраполяция)

$t, ^\circ\text{C}$	$D_O, \text{см}^2/\text{с}$	$k_{iO}, \text{см}/\text{с}$	$L_{\text{до}}, \text{см}$	$\delta, 10^5 \text{ Па}$	$\delta, 10^3 \text{ Па}$
800	$2,06 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	0,008	0,28	0,38
846	$3,47 \cdot 10^{-7}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	0,009	0,29	0,40
915	$8,64 \cdot 10^{-7}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$	0,014	0,31 ^a	0,43 ^a
937	$1,25 \cdot 10^{-6}$	$7,3 \cdot 10^{-5}$	0,017	0,32 ^a	0,44 ^a

метрах, приведенных в табл. 2.1 [7]. В таблице приведена также длина

$$L_{dO} = D_O/k_{iO}, \quad (2.6)$$

определяющая толщину мембраны. При ее толщине $L < L_{dO}$ кислородопроницаемость зависит от скорости обмена на поверхности, при толщине $L > L_{dO}$ — от диффузии кислорода.

2.2.4. Кислородопроницаемость $Y_{x+}, \text{Ba}_{1-x}\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-z}$

Кислородопроницаемость кобальтита бария исследована в работе [8]. Измерения проводили на таблетках диаметром 12 мм и толщиной 2 мм. На одну сторону мембраны подавали воздух ($0,21 \cdot 10^5$ Па), на другую — гелий с $P_{O_2} \approx 10$ Па. Температурная зависимость кислородопроницаемости различных составов кобальтита бария представлена на рис 2.5 [8]. В табл. 2.2 приведены данные по кислородопроницаемости кобальтита бария при 900°C [8].

Таблица 2.2

Кислородопроницаемость легированных кобальтитов бария при 900°C
(толщина таблетки 2 мм, $P_{O_2}^{\text{возд}} = 0,21 \cdot 10^5$ Па, $P_{O_2}^{\text{гел}} = 10$ Па)

Состав образца	J_{O_2} , моль·см ⁻² ·с ⁻¹	E_a , кДж·моль ⁻¹	Область определения E_a , $^\circ\text{C}$
$Y_{0,05}\text{BaCo}_{0,95}\text{O}_{3-\delta}$	$3,9 \cdot 10^{-7}$	24	900...1100
$Y_{0,1}\text{Ba}_{0,9}\text{CoO}_{3-\delta}$	$2,7 \cdot 10^{-7}$	31	900...1100
$Y_{0,33}\text{Ba}_{0,67}\text{CoO}_{3-\delta}$	$0,5 \cdot 10^{-7}$	49	600...900

Из приведенных данных видно, что наибольшей проницаемостью обладает состав $Y_{0,05}\text{BaCo}_{0,95}\text{O}_{3-\delta}$, а наименьшей — $Y_{0,33}\text{Ba}_{0,67}\text{CoO}_{3-\delta}$.

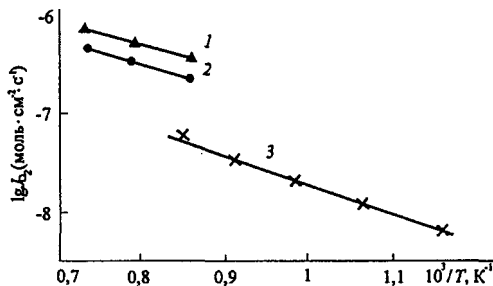


Рис. 2.5. Температурная зависимость кислородопроницаемости:

- 1 — $Y_{0,05}\text{BaCo}_{0,95}\text{O}_{3-\delta}$;
2 — $Y_{0,1}\text{Ba}_{0,9}\text{CoO}_{3-\delta}$;
3 — $Y_{0,33}\text{Ba}_{0,67}\text{Co}_{0,95}\text{O}_{3-\delta}$ [8]

2.3. КОБАЛЬТИТЫ ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ, ДОПИРОВАННЫЕ ПО ПОДРЕШЕТКЕ В

2.3.1. Кислородопроницаемость $\text{SrCo}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Me} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cu}$)

Влияние на кислородопроницаемость $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ замещения кобальта на хром и марганец исследовано в работе [9]. Температурная зависимость кислородопроницаемости $\text{SrCo}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Me} = \text{Cr}, \text{Mn}$) представлена на рис. 2.6 [9]. Видно, что в области высоких температур (более 1070 К) введение хрома и марганца в подрешетку кобальта приводит к увеличению проницаемости кобальтита стронция в 2—4 раза. Результаты измерений обсчитаны по формулам [10]:

$$J_{\text{O}_2} = (RT/16F^2) [t_{\text{O}}(1 - t_{\text{O}})]\chi, \quad (2.7)$$

$$J = J_{\text{O}_2}(S/d) (\ln P_1/P_2), \quad (2.8)$$

где J_{O_2} — удельная кислородопроницаемость, $\text{моль} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$; J — поток кислорода через образец, $\text{моль} \cdot \text{с}^{-1}$; P_1 и P_2 — парциальное давление кислорода с входной и выходной стороны мембраны соответственно; t_{O} — число переноса по кислороду; χ — среднее значение удельной электропроводности образца в исследуемом интервале давлений кислорода; d — толщина образца; S — его площадь. Кислородопроницаемость измерялась в области температур 950...1200 К при разнице парциальных давлений кислорода от $2 \cdot 10^4$ до $1 \cdot 10^3$ Па.

В работе [9] установлено, что кислородопроницаемость значительно понижается после ресурсных испытаний материалов

(отжиг до 600 ч при температурах 670...900 К на воздухе и термоциклирование). Для выяснения такого ее уменьшения требуется провести дополнительные исследования.

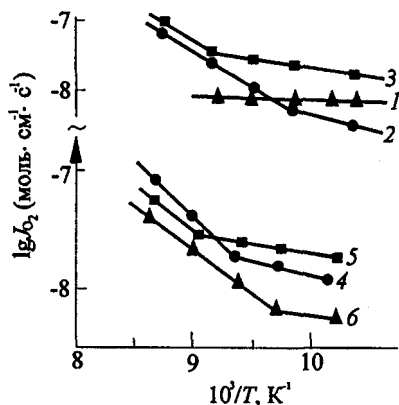


Рис. 2.6. Температурная зависимость кислородопроницаемости $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ (1), $\text{SrCo}_{0,95}\text{Cr}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ (2), $\text{SrCo}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (3), $\text{SrCo}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (4), $\text{SrCo}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$ (5) и $\text{SrCo}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ после ресурсного обжига в течение 600 ч при 900 К на воздухе (6) [9]

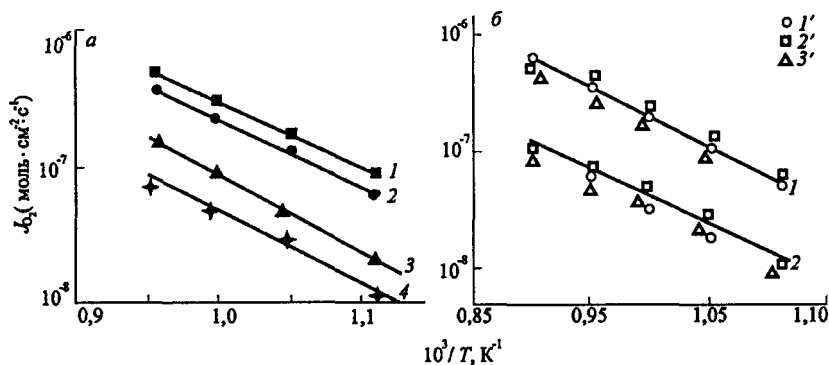


Рис. 2.7. Температурная зависимость кислородопроницаемости $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$: а — при различных давлениях кислорода с входной стороны мембраны ($L = 5$ мм, $D = 8$ мм, с выходной стороны — гелий), Па: 1 — $0.9 \cdot 10^5$; 2 — $0.5 \cdot 10^5$; 3 — $0.1 \cdot 10^5$ и 4 — $0.4 \cdot 10^4$ Па; б — при различных толщинах мембраны ($D = 8$ мм), мм: 1' — 1; 2' — 2.7; 3' — 5.5; 1 — перепад $0.5 \cdot 10^5$ Па/гелий; 2 — $0.4 \cdot 10^4$ Па/гелий [11]

Кислородопроницаемость $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ изучалась в работах [7, 11] на дискообразных мембранах и пробирках. На рис. 2.7 представлена кислородопроницаемость в зависимости от температуры, давления кислорода с входной стороны и толщины мембраны [11]. Видно, что между кислородопроницаемостью и $1000/T$ (К) наблюдается линейная зависимость и удельный поток не зависит от толщины при фиксированной температуре. Авторы [11] пришли к выводу, что кислородопроницаемость контролируется скоростью обмена кислорода газовой фазы с поверхностью образца.

Результаты исследования кислородопроницаемости $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ на пробирках в работе [7] приведены в табл. 2.3. Кинетические параметры D_a и k_{10} получены при обработке экспериментальных кривых соотношением (2.5). В данной работе также определена толщина мембраны (соотношение (2.6)), больше которой кислородопроницаемость контролируется диффузией кислорода в объеме мембраны.

В работе [12] при обработке экспериментальных данных по соотношению кислородопроницаемости $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$

$$J_{O_2} = \beta/L[(P_1)^n - (P_2)^n], \quad (2.9)$$

где $\beta = (D_v \delta^0)/(4nV_m)$; P_1 и P_2 — парциальное давление кислорода с входной и выходной стороны мембраны соответственно;

Таблица 2.3

Кинетические параметры для трубок $\text{SrCo}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (α — экстраполяция)

$t, ^\circ\text{C}$	$D_0, \text{см}^2\cdot\text{с}^{-1}$	$k_{10}, \text{см}\cdot\text{с}^{-1}$	$L_{d0}, \text{см}$	$\delta, 10^5 \text{ Па}$	$\delta, 10^3 \text{ Па}$
$\text{SrCo}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, пробирка 1, $r_1 = 0,55 \text{ см}$, $r_2 = 0,30 \text{ см}$, длина $0,93 \text{ см}$					
797	$2,11\cdot 10^{-6}$	$3,6\cdot 10^{-5}$	0,059	0,42	0,52
840	$2,26\cdot 10^{-6}$	$7,0\cdot 10^{-5}$	0,032	0,43	0,51
890	$3,02\cdot 10^{-6}$	$9,2\cdot 10^{-5}$	0,033	0,44 ^a	0,50 ^a
$\text{SrCo}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, пробирка 2, $r_1 = 0,61 \text{ см}$, $r_2 = 0,41 \text{ см}$, длина $1,92 \text{ см}$					
797	$3,96\cdot 10^{-6}$	$0,9\cdot 10^{-4}$	0,044	0,42	0,52
840	$5,20\cdot 10^{-6}$	$1,4\cdot 10^{-4}$	0,037	0,43	0,51
890	$9,31\cdot 10^{-6}$	$2,1\cdot 10^{-4}$	0,040	0,44 ^a	0,50 ^a

V_m — молярный объем перовскита; δ^0 — нестехиометрия при $P_{\text{O}_2} = 10^5 \text{ Па}$, получены следующие параметры: $L_{d0} = 0,20 \text{ см}$; $t = 750 ^\circ\text{C}$; $\beta = (619 \pm 13)10^7, \text{ моль}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}\cdot\text{Па}^{-n}$; $n = 0,50 \pm 0,04$.

Влияние замещения кобальта на железо, медь и хром в $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ на кислородопроницаемость исследовано в работах [13—18].

Измерения кислородопроницаемости проводили с помощью электрохимической ячейки, снабженной кислородным насосом и датчиком, при стационарном состоянии (равенстве потоков кислорода, удаляемого из ячейки кислородным насосом и поступающего в ячейку за счет проницаемости образца по кислороду). Результаты измерений обчислены также по формулам (2.7) и (2.8). Кислородопроницаемость определяли в области температур $950\ldots 1200 \text{ К}$ при разнице давлений кислорода от $2\cdot 10^4$ до $1\cdot 10^3 \text{ Па}$.

На рис. 2.8, а [15] представлены температурные зависимости кислородопроницаемости и кислородно-ионной проводимости твердых растворов $\text{SrCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$. В работе проведено сравнение данных с одним из наиболее проводящих твердых электролитов $\text{Bi}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{O}_{1,5}$. Видно, что кислородно-ионная проводимость $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ больше, чем у этого электролита. Легирование медью приводит к незначительному уменьшению кислородопроницаемости. Число переноса по кислороду составляет $0,010\text{—}0,027$ в температурном интервале $900\ldots 1200 \text{ К}$. Величина кислородно-ионной проводимости составляет $0,20\text{—}0,65 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при $970\ldots 1170 \text{ К}$.

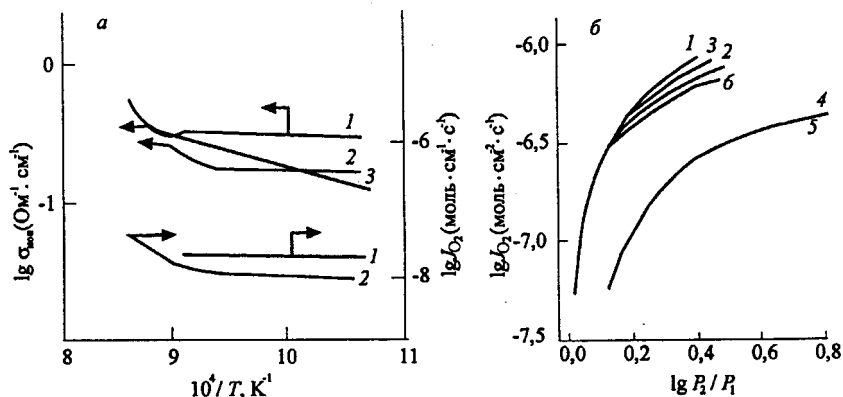


Рис. 2.8. Зависимость ионной проводимости и кислородопроницаемости $\text{SrCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$, x:

1 — 0; 2 — 0,2 и $\text{Bi}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{O}_{1,5}$ (3) от температуры (а) зависимость кислородопроницаемости от перепада давления кислорода на мембране при давлении кислорода $P_2 = 0,21 \cdot 10^5$ Па, 1153 ± 3 К и толщине мембраны $1,00 \pm 0,02$ мм (б) [15]: 1 — SCFCU-O; 2 — SCFCU-O с нанесенной платиной со стороны с P_{O_2} ; 3 — SCFCU-50; 4 — SCFCU-100; 5 — SCFCU-100 с нанесенной платиной со стороны с P_{O_2} = $0,21 \cdot 10^5$ Па; 6 — SCFCU—Ag. Здесь и на рис. 2.9 названия (составы см. табл. 2.5) [18]

Параметры кислородного переноса $\text{SrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$, усредненные в интервале парциальных давлений кислорода $1 \cdot 10^2$ — $0,21 \cdot 10^5$ Па при 1105 ± 7 К приведены в табл. 2.4 [16]. Рассчитанные числа переноса по ионам кислорода t_{O} находятся в пределах 0,005—0,03.

В работе [18] исследована кислородопроницаемость мембран $\text{SrCo}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Cr}_y\text{Cu}_z\text{O}_{3-\delta}$. На рис. 2.8, б и 2.9 [18] представлена зависимость кислородопроницаемости от $\lg P_2/P_1$ ($P_2 = 0,21 \cdot 10^5$ Па) для мембран разных составов, приготовленных различными методами. В табл. 2.5 [18] приведены сокращения названий для мембран.

Из рис. 2.8, б видно, что кислородопроницаемость зависит от парциального давления кислорода с выходной стороны мембраны (P_1) и метода получения мембраны и в меньшей степени от нанесения платины со стороны с давлением P_1 .

Для анализа кислородопроницаемости использовали плотность тока j ($\text{моль} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$) и удельную кислородопроницаемость J_{O_2} ($\text{моль} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$):

$$J_{\text{O}_2} = RTd/4F(j/E), \quad (2.10)$$

где d — толщина образца; E — эдс электрохимического датчика кислорода, определяемая соотношением (2.4).

Таблица 2.4

**Параметры кислородно-ионного переноса $\text{SrCo}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$
при $1105 \pm 7 \text{ K}$ [16]**

x	y	$\sigma_0, \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	t_0	$J_{\text{O}_2} \cdot 10^8, \text{ моль}\cdot\text{с}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	$E_a, \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$
0	0	0,35	0,011	2,13	**
0,1	0	1,55	0,006	9,56	**
0,2	0	1,86	0,029	10,93	95 ± 12
0,3	0	1,95	0,027	11,41	76 ± 6
0,4	0	1,26	0,022	7,54	61 ± 8
0,5	0	1,05	0,017	6,35	80 ± 8
0	0,2	0,31	0,015	1,85	—
0	0,3	0,59	0,030	3,47	79 ± 12
0	0,4	0,27	0,013	2,00	68 ± 4
0,2	0,2	0,88	0,009	5,51	80 ± 14
0,3	0,2	0,91	0,010	4,87	84 ± 9
0,3	0,3	0,68	0,014	4,22	91 ± 15
0,3	0,4	0,22	0,013	1,37	75 ± 11
0,4	0,2	0,71	0,010	4,30	57 ± 8
0,4	0,3	0,21	0,006	1,25	51 ± 4

* E_a — эффективные значения энергии активации кислородно-ионной проводимости в интервале 970...1200 К. ** — температурные зависимости кислородно-ионной проводимости не аппроксимировались уравнением Аррениуса.

Таблица 2.5

**Сокращения названий для мембран различных составов,
приготовленных разными методами [18]**

Состав образца	Сокращение	Технология приготовления
$\text{SrCo}_{0,60}\text{Fe}_{0,20}\text{Cu}_{0,20}\text{O}_{3-\delta}$	22SCFCU	Спечена из порошков, приготовленных по стандартной керамической технологии (метод 1)
$\text{SrCo}_{0,60}\text{Fe}_{0,25}\text{Cu}_{0,15}\text{O}_{3-\delta}$	SCFCU-0	Метод 1
$\text{SrCo}_{0,60}\text{Fe}_{0,25}\text{Cu}_{0,15}\text{O}_{3-\delta}$	SCFCU-100	Спечена из порошков, полученных с применением солей, содержащих целлюлоид (метод 2)
$\text{SrCo}_{0,60}\text{Fe}_{0,25}\text{Cu}_{0,15}\text{O}_{3-\delta}$	SCFCU-50	Спечена из смеси порошков, приготовленных методами 1 и 2
$\text{SrCo}_{0,60}\text{Fe}_{0,25}\text{Cu}_{0,15}\text{O}_{3-\delta} + 0,2 \text{ мас. \% Ag}$	SCFCU-Ag	Спекание пористой мембраны SCFCU-0 с пропиткой раствором серебра
$\text{SrCo}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{O}_{3-\delta}$	10SCF	Метод 1
$\text{SrCo}_{0,89}\text{Fe}_{0,10}\text{Cr}_{0,01}\text{O}_{3-\delta}$	1SCFCR	—"
$\text{SrCo}_{0,87}\text{Fe}_{0,10}\text{Cr}_{0,03}\text{O}_{3-\delta}$	3SCFCR	—"
$\text{SrCo}_{0,85}\text{Fe}_{0,10}\text{Cr}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$	5SCFCR	—"

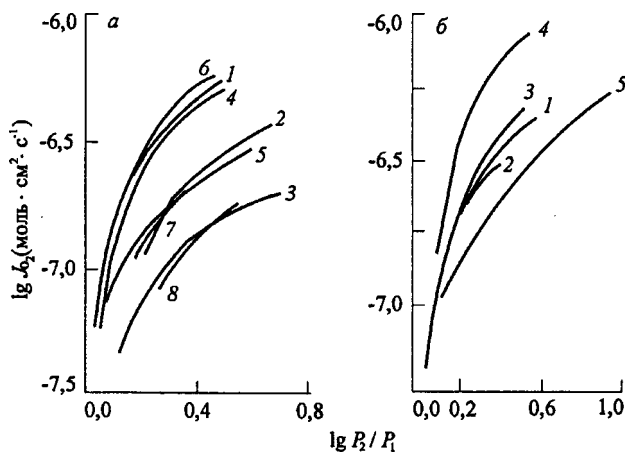


Рис. 2.9. Зависимость кислородопроницаемости от перепада давления кислорода на мембране при $P_2 = 0,21 \cdot 10^5$ Па (а), $T = 1107 \pm 7$ К (б), толщине мембраны $1,40 \pm 0,02$ мм [18].

T, K : 1SCFCR — 1 — 1153, 2 — 1042, 3 — 967; 3SCFCR 4 — 1153, 5 — 1042; 5SCFCR 6 — 1153, 7 — 1042, 8 — 967 (а); 1 — 1SCFCR, 2 — 3SCFCR, 3 — 5SCFCR, 4 — $SrCo_{0,95}Cr_{0,05}O_{3-\delta}$

Увеличение концентрации меди в системе $SrCo_{1-x-y}Fe_xCu_yO_{3-\delta}$ приводит к уменьшению ионной проводимости по кислороду.

Из рис. 2.9 видно, что кислородопроницаемость увеличивается с уменьшением P_1 . В работе показано что наибольшую проницаемость имеют составы $SrCo_{0,85}Fe_{0,10}Cr_{0,05}O_{3-\delta}$ и $SrCo_{0,9}Fe_{0,1}O_{3-\delta}$. Уменьшение размера исходных частиц порошков при изготовлении мембраны снижает кислородопроницаемость. Введение серебра в состав мембраны также приводит к уменьшению кислородопроницаемости.

Кислородопроницаемость не зависит от содержания хрома в пределах $x = 0,01—0,05$. Она контролируется как объемной кислородно-ионной проводимостью, так и скоростью обмена кислорода с поверхностью. Влияние выходной стороны мембраны выражено сильнее на лимитирующую стадию по сравнению с входной стороной. Нанесение Pt-слоя приводит к слабому уменьшению кислородопроницаемости.

2.3.2. Коэффициент химической диффузии кислорода в $SrCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$

В работе [19] измерен коэффициент химической диффузии кислорода $SrCo_{0,5}Fe_{0,5}O_{3-\delta}$ двумя методами: электрохимической импеданс спектроскопией и скачкообразным изменением по-

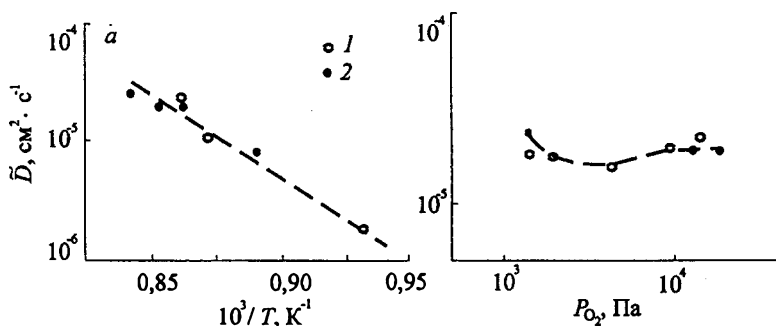


Рис. 2.10. Зависимости коэффициента химической диффузии кислорода в $\text{SrCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ от температуры (а) и парциального давления кислорода при 900°C (б), определенные электрохимической импеданс-спектроскопией (2) и скачкообразным изменением потенциала на ячейке (1) при P_{O_2} , близкой к окружающей среде [19]

тенциала электрохимической ячейки. На рис. 2.10 представлены результаты исследования зависимости коэффициента химической диффузии кислорода $\text{SrCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ от парциального давления кислорода и температуры, определенные обоими методами.

Как следует из рис. 2.10, оба метода дают в пределах ошибки измерений близкие результаты в температурном интервале $850 \dots 915^\circ\text{C}$ и $P_{\text{O}_2} = 0,21(10^5 \text{—} 10^{-3} \text{ Па})$. Коэффициент химической диффузии кислорода не зависит от P_{O_2} в интервале давлений кислорода $2 \cdot 10^4 \text{—} 2 \cdot 10^3 \text{ Па}$ и резко увеличивается при уменьшении P_{O_2} от $2 \cdot 10^3$ до $8 \cdot 10^2 \text{ Па}$.

В работе [20] исследован коэффициент химической диффузии кислорода в $\text{SrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ с помощью электрохимической ячейки

$$P_{\text{O}_2}(\text{воздух}), \text{Pt}|\text{YSZ}|\text{SrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}|\text{Au}|\text{Pt}. \quad (2.11)$$

Коэффициенты химической диффузии кислорода вычислены по соотношению, полученному в работе [20]:

$$I = 2Q\tilde{D}/L^2 \exp(-\pi^2 Dt/4L^2) \quad (t \gg L^2/\tilde{D}), \quad (2.12)$$

где I — ток, проходящий через ячейку в момент t ; \tilde{D} — коэффициент химической диффузии; L — толщина образца; F — константа Фарадея; Q — величина заряда, прошедшего через электрохимическую ячейку в течение потенциостатического скачка.

Коэффициенты химической диффузии $\text{SrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ на воздухе при скачке потенциала на ячейке (2.11) 20 мВ

$t, ^\circ\text{C}$	$\bar{D}, \text{см}^2\cdot\text{с}^{-1}$		
	$\text{SrCo}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{SrCo}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{SrCo}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$
670			$3,6\cdot 10^{-8}$
675		$7,9\cdot 10^{-8}$	
730		$2,9\cdot 10^{-7}$	
750			$1,6\cdot 10^{-7}$
790	$1,1\cdot 10^{-7}$	$8,0\cdot 10^{-7}$	
850	$6,4\cdot 10^{-7}$	$1,6\cdot 10^{-6}$	$7,4\cdot 10^{-7}$
930	$9,7\cdot 10^{-7}$		
1005			$3,2\cdot 10^{-6}$
1025	$3,5\cdot 10^{-6}$		

В табл. 2.6 приведены значения коэффициентов химической диффузии кислорода в $\text{SrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0,2; 0,5; 0,8$) в температурном интервале 670...1025 °С на воздухе при скачке потенциала относительно воздушного электрода сравнения 20 мВ [20].

Видно, что наименьшую величину коэффициента диффузии кислорода имеет $\text{SrCo}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, а наибольшую \bar{D} — $\text{SrCo}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$. Энергия активации, определенная в работе [20], находится в пределах 210—125 кДж/моль и зависит от соотношения Co/Fe.

2.4. КИСЛОРОДНО-ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ, КИСЛОРОДОПРОНИЦАЕМОСТЬ И КОЭФФИЦИЕНТ САМОДИФФУЗИИ КИСЛОРОДА $\text{LaCoO}_{3-\delta}$

2.4.1. Недопированный кобальтит лантана

Кислородопроницаемость LaCoO_3 исследована в работе [21]. На входную сторону мембраны подавали газовую смесь кислорода с азотом, а на выходную сторону — гелий ($P_{\text{O}_2} = 4\cdot 10^{-6}$ Па). На рис. 2.11 представлена зависимость кислородопроницаемости LaCoO_3 от температуры и давления кислорода с входной и выходной стороны мембраны. Видно, что три прямые в координатах $\log j_{\text{O}_2}$ — $1/T$ имеют одинаковый наклон.

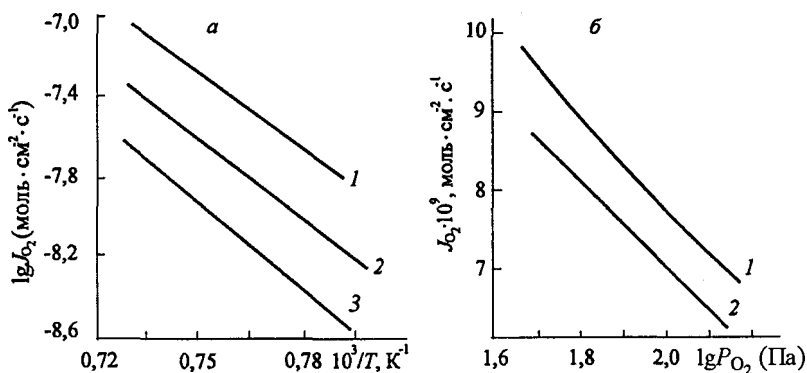


Рис. 2.11. Зависимости кислородопроницаемости LaCoO_3 от температуры (а) и давления P_{O_2} на выходе мембраны при 1000°C (б) [21].

а	d, см	$P_{O_2} \cdot 10^{-5}$, Па	$P_{O_2} \cdot 10^{-3}$, Па	б	d, см	$P_{O_2} \cdot 10^{-5}$, Па
1	0,41	0,21	0,4	1	0,16	1,01
2	0,098	0,21	0,17	2	0,16	0,21
3	0,233	0,21	0,11			

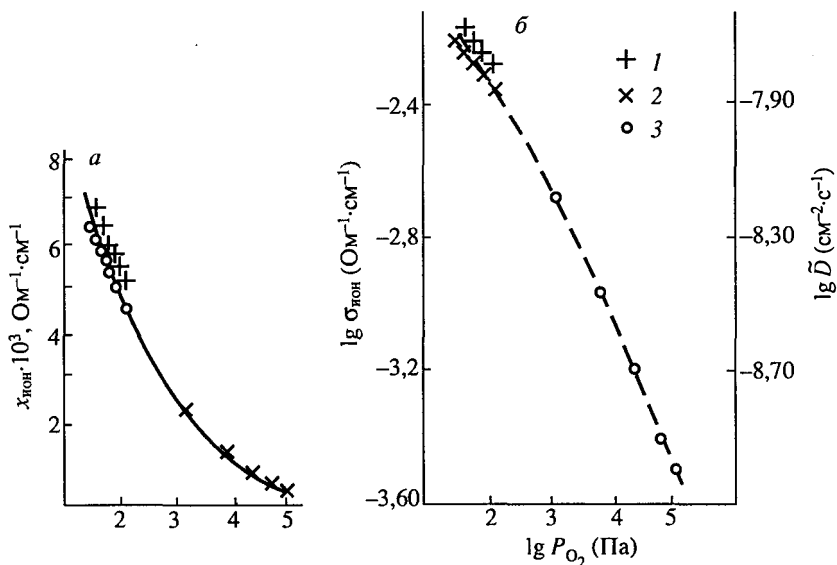


Рис. 2.12. Зависимость кислородно-ионной проводимости LaCoO_3 (а) и ионной проводимости и коэффициента диффузии кислорода (б) от давления кислорода P' (на входе) и P'' (на выходе) при 1000°C [21].

P' , Па: 1 — $1,01 \cdot 10^5$; 2 — $0,21 \cdot 10^5$; 3 — $P'' = 0,445 \cdot 10^5$ Па

Кислородопроницаемость зависела от толщины мембраны обратно пропорционально. При толщине мембраны больше чем 0,041 см кислородопроницаемость контролировалась чисто диффузией кислорода в объеме. Кислородопроницаемость зависит от P_1 в третьей степени, а от P_2 — во второй степени.

Зависимость кислородно-ионной проводимости LaCoO_3 , рассчитанной по соотношению [21], представлена на рис. 2.12:

$$\sigma_{\text{амб}}(P_1) = \frac{4^2 F^2 L}{RT} \left[\frac{\partial j_{\text{O}_2}}{\partial \ln P_2} \right]_{P_2 = \text{const}}, \quad (2.13)$$

где

$$j_{\text{O}_2} = \frac{RT}{4^2 F^2 L} \int_{\ln P_2}^{\ln P_1} \sigma_{\text{амб}}(P) d \ln P, \quad (2.14)$$

так как $\sigma_{\text{ион}} \ll \sigma_{\text{эл}}$, $t_{\text{эл}} \approx 1$ и $\sigma_{\text{амб}} = t_{\text{ион}} \cdot t_{\text{эл}} \cdot \sigma_{\Sigma}$, то $\sigma_{\text{амб}} = \sigma_{\text{ион}}$; $\sigma_{\text{амб}} \approx 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, что значительно меньше электронной проводимости LaCoO_3 — $\sigma_{\text{эл}} = 10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [23].

Кривая зависимости ионной проводимости от $\lg P$ может быть описана полиномом в диапазоне давлений $10^{1,6}$ — $1,01 \cdot 10^5$ Па:

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{ион}}(P_{\text{O}_2}) = & (2,904 - 3,495 \lg P + 1,770 \lg^2 P - \\ & - 0,807 \lg^3 P) 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}. \end{aligned} \quad (2.15).$$

С учетом соотношения Нернста—Эйнштейна в [21] вычислен коэффициент самодиффузии кислорода D_0 в LaCoO_3 . Зависимость ионной проводимости и коэффициента самодиффузии кислорода в LaCoO_3 от P_{O_2} представлена на рис. 2.12, б. $\sigma_{\text{ион}}$ (или D) $\propto P^{-0,46}$, что совпадает с результатами измерения нестехиометрии LaCoO_3 : $\delta \propto P^{-0,5}$ термогравиметрическими измерениями [24] и методом кулонометрического титрования [25]. Это подразумевает, что все кислородные вакансии полностью ионизированы и доминируют в ионном переносе. Порядок величины D_0 находится в хорошем соответствии с величиной, полученной при изотопном обмене газа с монокристаллом

LaCoO_3 [26] для случая, когда коэффициент диффузии определяется диффузией в объеме:

$$\sigma_{\text{ion}}(\text{или } D_O) \propto P^{-0,46} \text{ в интервале } P = 10^5\text{—}10^3 \text{ Па,} \quad (2.16)$$

$$\sigma_{\text{ion}}(\text{или } D_O) \propto P^{-0,31} \text{ в области } P = 10^{2,2}\text{—}10^{1,6} \text{ Па.} \quad (2.17)$$

2.5. КОБАЛЬТИТЫ ЛАНТАНОИДОВ, ДОПИРОВАННЫЕ ПО ПОДРЕШЕТКЕ А

2.5.1. Кислородопроницаемость и кислородно-ионная проводимость $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$

В работе [12] исследована кислородопроницаемость $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_{3-\delta}$. Она измерялась при подаче кислородно-азотной газовой смеси на вход мембраны и гелия на выходную сторону. Экспериментальные данные обрабатывались соотношением (2.9). В табл. 2.7 приведены константы кислородопроницаемости, полученные по данному соотношению для $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_{3-\delta}$ при различных температурах [12].

Кислородопроницаемость $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_{3-\delta}$ исследована в работе [22] с помощью электрохимической ячейки. Из кислородопроницаемости определяли кислородно-ионную проводимость по соотношению [22]:

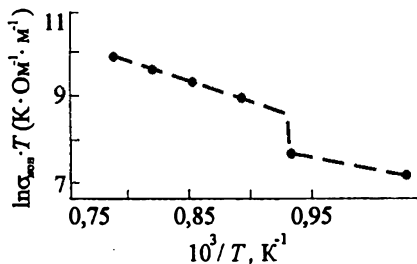
$$\sigma_{i, \text{срав.}} = (L/S)/(\partial I/\partial V_0)_{V_0 \rightarrow 0} = a_1. \quad (2.18)$$

Температурная зависимость кислородно-ионной проводимости представлена на рис. 2.13. Видно, что она уменьшается скачкообразно с температурой при 850 °С. Авторы работы [22] по аналогии с работой [27] связывают это с эффектом перехода типа порядок — беспорядок.

Таблица 2.7
Параметры кислородопроницаемости $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_{3-\delta}$,
полученных по соотношению (2.9) [12]

Перовскит	L_{dO} , см	t , °С	$\beta \cdot 10^7$, моль·см ⁻¹ ·с ⁻¹ Па ⁻ⁿ	n
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_{3-\delta}$	0,05	750	$-5,3 \pm 0,3$	$-0,12 \pm 0,01$
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_{3-\delta}$	0,05	1000	-330 ± 6	$-0,12 \pm 0,03$
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_{3-\delta}$	0,20	1000	-180 ± 19	$-0,22 \pm 0,01$

Рис. 2.13. Зависимость кислородно-ионной проводимости $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_{3-\delta}$ на воздухе, полученная из расчета электрохимической проницаемости по соотношению (2.18) [22] от температуры



В работе [28] по изменению массы $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{CoO}_{3-\delta}$ при смене газовой атмосферы от чистого кислорода к гелию и наоборот вычислено значение кислородопроницаемости, так как при проницаемости кислорода через мембрану и при стадиях окисления и восстановления оксида кислород проходит одинаковые стадии $\text{O}_2 \rightarrow \text{He} \rightarrow \text{O}_2$.

Кислородопроницаемость вычисляли по соотношению

$$J_{\text{O}_2} = [(k_a \cdot k_d) / (k_a + k_d)] [C_{\text{v(равн. } P_{\text{низ.}})} - C_{\text{v(равн. } P_{\text{выс.}})}], \quad (2.19)$$

где k_a и k_d — константы скорости реакции с поверхностью кислорода газовой фазы при адсорбции и десорбции соответственно; $C_{\text{v(равн. } P_{\text{низ.}})} - C_{\text{v(равн. } P_{\text{выс.}})}$ — равновесные концентрации кислородных вакансий при низком и высоком давлении кислорода соответственно.

Соотношение применимо для тонких мембран при условии, что проницаемость определяется скоростями реакций адсорбции и десорбции кислорода с поверхностью.

В табл. 2.8 представлены результаты вычисления кислородопроницаемости для мембраны $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{CoO}_{3-\delta}$ [28] в сравнении с данными, полученными для других перовскитов непосредственно методом кислородопроницаемости в работах [29—31].

Таблица 2.8

Параметры кислородопроницаемости мембран $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ при $P_{\text{O}_2} = 10^5 \text{ Па}$ и $P_{\text{O}_2} (\text{He}) = 1 \text{ Па}$ [29, 31]

Состав образца	Толщина, см	$J_{\text{O}_2} \cdot 10^8, \text{ моль} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	$E_a^{**}, \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$	2	10,0	110
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$	1	37,2	220
$\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{CoO}_{3-\delta}$	0,05	64,4	304

* Данные оценены по [29—31].

** Величины рассчитаны по данным по кислородопроницаемости.

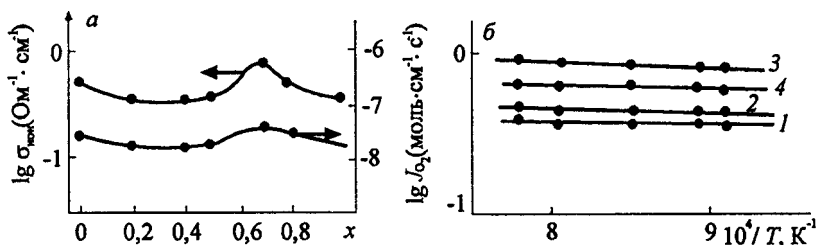


Рис. 2.14. Зависимость ионной проводимости и кислородопроницаемости в системе $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ при 1100 К [32] от концентрации (а) и ионной проводимости от температуры (б).
 x : 1 — 0,2; 2 — 0,4; 3 — 0,7; 4 — 0,8

Видно, что поток кислородопроницаемости, оцененный по данным термогравиметрии, в 2—6 раз больше проницаемости толстых мембран. Авторы [28] считают эти расхождения вполне разумными, так как данные о кислородопроницаемости при лимитировании процесса скоростями обмена кислорода с поверхностью являются верхним пределом для потока кислородопроницаемости. Значения энергии активации кислородопроницаемости, вычисленные по данным термогравиметрии, больше значений, полученных для метода кислородопроницаемости при использовании толстых мембран.

Кислородопроницаемость и кислородно-ионная проводимость $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3\pm\delta}$ ($0 \leq x \leq 1,0$) изучалась в работах [32, 33] в температурном интервале 1100...1300 К при разности парциальных давлений кислорода от $2 \cdot 10^4$ до $1 \cdot 10^3$ Па. Кислородопроницаемость измеряли с помощью электрохимической твердоэлектродной ячейки, снабженной кислородными насосом и датчиком. Результаты измерений обсчитывали по формулам (2.7) и (2.8). По результатам измерений кислородопроницаемости и удельной электропроводности рассчитывали величины кислородно-ионной проводимости и числа переноса исследованных материалов. На рис. 2.14 представлены зависимости кислородопроницаемости и ионной проводимости в системе $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3\pm\delta}$ от состава [32].

Уменьшение величины проводимости по кислороду (σ_i) с ростом значения в интервале $0 < x < 0,2$, как считают авторы [32], связано с преобладанием механизма компенсации заряда через образование ионов Co^{4+} и уменьшением концентрации кислородных вакансий. При увеличении количества стронция ($x > 0,5$) концентра-

ция кислородных вакансий значительно повышается и величина σ_0 возрастает. Нарушение однофазности при $x > 0,7$ и появление кобальтита стронция в виде отдельной фазы приводит к понижению кислородно-ионной проводимости в данном интервале концентраций стронция. Рассчитанные числа переноса по кислороду в температурном интервале 1100...1250 К не превышают 0,005.

Независимость величин энергии активации кислородно-ионной проводимости авторы объясняют одинаковым механизмом переноса ионов кислорода для всех изученных твердых растворов. В исследованном интервале температур наибольшей величиной кислородопроницаемости обладает состав $\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{CoO}_3$, ионная проводимость которого превышает проводимость твердых электролитов $\text{ZrO}_2 + 7,5 \text{ мол. \% Sc}_2\text{O}_3$ и $\text{Bi}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{O}_{1,5}$.

В работе [34] для определения кислородноионной проводимости $\text{La}_{0,8}\text{Me}_{0,2}\text{CoO}_3$ ($\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$) использован микроэлектрод из стабилизированного иттрием диоксида циркония. Его преимуществом является малая эффективная длина диффузии, благодаря чему время установления стационарного состояния мало. Ионная проводимость в смешанном проводнике в микроконтакте определялась по уравнению

$$\sigma_{\text{O}^{2-}}(P_{\text{O}_2}^{\text{микро.конт}}) = \frac{1}{2\pi a} \cdot \frac{dI}{dU}, \quad (2.20)$$

где a — радиус контакта микроэлектрода с образцом; I — стационарный ток; $\sigma_{\text{O}^{2-}}(P_{\text{O}_2}^{\text{микро.конт.}})$ — локальное значение ионной проводимости в смешанном проводнике в микроконтакте, которое вычисляется по уравнению Нернста

$$U = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_2}{P_{\text{O}_2}^{\text{микро.конт}}}, \quad (2.21)$$

где P_2 — парциальное давление кислорода в окружающей газовой атмосфере.

В стационарном состоянии в образце обычно имеется градиент ионной проводимости, и уравнение (2.20) подразумевает, что наклон кривой ток—напряжение дает информацию о функциональной зависимости ионной проводимости от парциального давления кислорода в окружающей газовой атмосфере.

На рис. 2.15, а представлены результаты исследования кислородно-ионной проводимости $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}; x = 0,2$

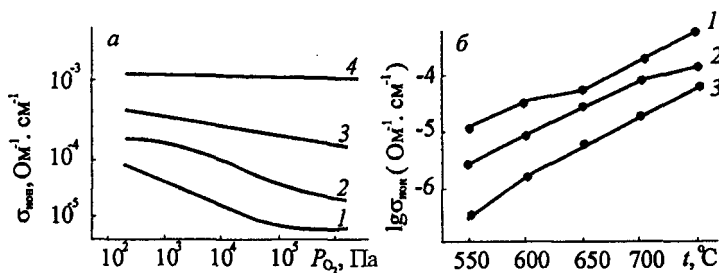


Рис. 2.15. Зависимость кислородно-ионной проводимости $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ от P_{O_2} при 700 °С (а) и $\text{La}_{0.8}\text{Me}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ на воздухе (б):
а: Me = Ca (2, 3), Sr (1, 4), $x = 0,2$ (1, 2), 0,5 (3, 4); б — Me = Mg (1), Ca (2), Sr (3) на воздухе [34]

и 0,5) с помощью микроэлектрода при 700 °С в зависимости от P_{O_2} . Видно, что при малых концентрациях допирующего элемента ($x = 0,2$), кислородно-ионная проводимость увеличивается с уменьшением парциального давления кислорода, как это ожидается для вакансионного ионного транспорта. Увеличение ионной проводимости с повышением парциального давления кислорода при больших значениях P_{O_2} для двух кривых с $x = 0,2$ может быть обусловлено выходом газообразного кислорода (электродная реакция), что неминуемо при таких больших его давлениях кислорода. Из рис. 2.15, б видно, что кислородопроницаемость среди составов $\text{La}_{0.8}\text{Me}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ (Me = Mg, Ca, Sr) уменьшается с увеличением порядкового номера щелочно-земельного элемента:

$$\chi_{\text{O}^{2-}}(\text{Mg}) < \chi_{\text{O}^{2-}}(\text{Ca}) < \chi_{\text{O}^{2-}}(\text{Sr}).$$

В табл. 2.9 [34] проведено сравнение значений кислородно-ионной проводимости для перовскитов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ и серебра, полученные разными авторами [31, 35, 36].

Таблица 2.9

Кислородно-ионная проводимость, измеренная с помощью микроэлектрода (контакт с иттрийстабилизированным оксидом циркония) другими методами [31, 34—36]

Состав образца	t , °С	$\sigma_{\text{O}^{2-}}$, (Ом·см) ⁻¹ [34]	$\sigma_{\text{O}^{2-}}$, (Ом·см) ⁻¹
$\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$	700	$6,3 \cdot 10^{-4}$	$7,6 \cdot 10^{-3}$ [31]
$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$	700	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$ [31]
Ag	600	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$ [35]
Ag	700	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$ [36]

Таблица 2.10

**Значения кислородно-ионной проводимости $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_{3-\delta}$,
полученные различными методами [34, 37, 38]**

$\sigma_{\text{O}^{2-}}$, (Ом·см) ⁻¹	t , °C	Отн. плотн., %	Метод
$2,4 \cdot 10^{-5}$	700	~ 95	mc
$2,0 \cdot 10^{-4}$	700	93—99	p
$4,0 \cdot 10^{-3}$	700	> 90	SIMS
$3,0 \cdot 10^{-1}$	830	85	p
$8,3 \cdot 10^{-3}$	900	—	tg
$5,0 \cdot 10^{-3}$	1000	~ 95	mc
$3,7 \cdot 10^{-3}$	1000	93—99	p

Примечание. mc — микроконтактный метод, tg — термогравиметрия, p — по проницаемости, SIMS — метод масс-спектропии вторичных ионов.

В табл. 2.10 представлено более детальное сравнение кислородно-ионной проводимости наиболее часто исследуемого $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_{3-\delta}$.

Видно, что большие значения коэффициентов диффузии кислородно-ионной проводимости найдены в образцах с низкой плотностью (≤ 90 % от теоретической). Исследования образцов с плотностью ≥ 95 % дают значительно меньшие значения коэффициентов диффузии кислорода и кислородно-ионной проводимости.

2.5.2. Разложение $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ при длительном процессе кислородопроницаемости

При переносе кислорода через мембраны из кобальтитов стронция и РЗЭ при температурах 900...1100 °C и перепаде давления кислорода на них происходят изменения состава оксида с выходной стороны мембраны.

Кислородопроницаемость $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_{3-\delta}$ при 900 °C и перепаде давления кислорода на мембране воздух/1,4 % O_2 увеличивается первые 30 ч и далее остается постоянным в течение 100 ч [39]. Изменение кислородопроницаемости при этом авторы связывают с переносом стронция к выходной стороне мембраны (с меньшим P_{O_2}) и образованием слоев, обогащенных оксидом стронция, вплоть до фазы SrO [39]. Разложение кобальтитов при отсутствии перепада давления кислорода в данном диапазоне P_{O_2} и температур не происходит [40, 41].

2.5.3. Коэффициенты диффузии кислорода и кислородных вакансий в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$

Коэффициент диффузии кислорода в $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{CoO}_{3-\delta}$ с помощью меченых атомов исследовался в работе [3], по анализу кислорода ^{18}O как в газовой фазе, так и в толщине профиля образца. Для определения коэффициента диффузии кислорода и коэффициентов обмена поверхности с газовой фазой использованы следующие соотношения:

при анализе газовой фазы

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha M^2(1+\alpha)}{\alpha^2 q_n^4 + AM\{\alpha(m-1)-6\}q_n^2} + 9(1+\alpha)M^2 \exp\left(-\frac{D_0^* q_n^2 t}{a^2}\right); \quad (2.22)$$

$$\tan q_n = \frac{3Mq_n - \alpha q_n^3}{\alpha q_n^2(M-1) + 3M}, \quad (2.23)$$

где $M = ka/D_0^*$; k — константа скорости реакции обмена поверхности; α — отношение числа атомов в газовой фазе к числу атомов в твердой фазе; a — радиус сферических образцов; q_n — ненулевые корни соотношения (2.23);

при анализе глубины профиля образца

$$\frac{C(x) - C_0}{C_r - C_0} = \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_0^* t}}\right) - \exp(hx + h^2 D_0^* t) \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_0^* t}} + h\sqrt{D_0^* t}\right); \quad (2.24)$$

$$h = k/D_0^*, \quad (2.25)$$

где $c(x)$ — концентрация изотопа ^{18}O в твердой фазе на расстоянии x от поверхности для диффузионного времени t , $C_0 = 0,204\%$ — естественное содержание ^{18}O .

Таблица 2.11

**Коэффициенты диффузии ионов и вакансий кислорода,
определенные при анализе газовой фазы [3]**

$t, ^\circ\text{C}$	$D_O^*, \text{см}^2\cdot\text{с}^{-1}$	$k, \text{см}\cdot\text{с}^{-1}$	$C_V^*, \text{моль}$	$D_V\cdot 10^{-6}, \text{см}^2\cdot\text{с}^{-1}$
$\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{CoO}_{3-\delta}, P_{\text{O}_2} = 4,5 \text{ кПа}$				
1000	$2,05\cdot 10^{-8}$	$2,31\cdot 10^{-6}$	$9,12\cdot 10^{-3}$	9,76
950	$7,60\cdot 10^{-9}$	$2,39\cdot 10^{-6}$	$4,37\cdot 10^{-3}$	7,56
900	$2,61\cdot 10^{-9}$	$1,18\cdot 10^{-6}$	$2,04\cdot 10^{-3}$	5,55
850	$8,99\cdot 10^{-10}$	$7,81\cdot 10^{-7}$	$9,12\cdot 10^{-4}$	4,28

* Определено методом термогравиметрий [43].

Таблица 2.12

**Коэффициенты диффузии ионов и вакансий кислорода, определенные
при анализе глубины профиля образца $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{CoO}_{3-\delta}$ [3]**

$t, ^\circ\text{C}$	$D_O^*, \text{см}^2\cdot\text{с}^{-1}$	$k, \text{см}\cdot\text{с}^{-1}$	$C_V^*, \text{моль}$	$D_V, \text{см}^2\cdot\text{с}^{-1}$
850	$4,34\cdot 10^{-10}$	$1,55\cdot 10^{-7}$	$9,2\cdot 10^{-4}$	$2,07\cdot 10^{-6}$
800	$1,99\cdot 10^{-10}$	$1,54\cdot 10^{-8}$	$3,55\cdot 10^{-4}$	$2,43\cdot 10^{-6}$

Примечание. $P_{\text{O}_2} = 4,5 \text{ кПа}$; время отжига = 10 мин; величина C_V определена методом термогравиметрий [43].

Коэффициенты диффузии D_O^* $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{CoO}_{3-\delta}$, определенные обоими методами, хорошо согласуются между собой.

Температурная зависимость коэффициента диффузии $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{CoO}_{3-\delta}$ при $P_{\text{O}_2} = 4,5 \text{ кПа}$ характеризуется следующим соотношением:

$$D_O^* = 1,77\cdot 10^3 \exp[-(270\pm 38) \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}/RT] \text{ см}^2\cdot\text{с}^{-1}. \quad (2.26)$$

Коэффициент диффузии, определенный методом меченых атомов, связан с коэффициентом диффузии вакансий кислорода:

$$D_O^* = f(C_V/C_O)D_V = f(\delta/(3-\delta))D_V. \quad (2.27)$$

В работе [3] рассчитан коэффициент диффузии при $f = 0,69$, полученный по методике работы [42], при этом стехиометрические коэффициенты взяты из [43]. Результаты расчетов D_V и значения k , D_O^* и C_V приведены в табл. 2.11 и 2.12.

Температурная зависимость коэффициента диффузии кислородных вакансий $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ описывается следующими выражениями:

при $x = 0$

$$D_V = 2,3 \cdot 10^{-2} \exp(-77 \pm 21 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}/RT) \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}; \quad (2.28)$$

при $x = 0,1$

$$D_V = 3,92 \cdot 10^{-2} \exp(-79 \pm 25 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}/RT) \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}. \quad (2.29)$$

Коэффициент диффузии кислорода $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_{3-\delta}$ исследован в работе [44] методом изотопного обмена по анализу газовой среды при использовании решения в терминах модели, разработанной авторами [45]:

$$C_{32}(t) = (1 - \alpha)^2 + y/2; \quad (2.30)$$

$$C_{34}(t) = 2\alpha(1 - \alpha) - y; \quad (2.31)$$

$$C_{36}(t) = \alpha^2 + y/2, \quad (2.32)$$

где

$$\alpha(t) = \alpha_\infty + (\alpha_0 - v_0) \sum_{n=1}^{\infty} B_{v_n}^{-1} \exp[-R^{-2} D \alpha_{v_n}^2 t]; \quad (2.33)$$

$$\begin{aligned} y(t) = y_0 \exp\left[-\frac{S}{M_g} K t\right] + \frac{8K_3}{H^2} \frac{M_g}{S} (\alpha_0 - v_0)^2 \frac{D^2}{R^4} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \alpha_{v_n}^2 \alpha_{v_m}^2 B_{v_n}^{-1} B_{v_m}^{-1} \times \\ \times \left[\frac{SK}{M_g} - R^{-2} D (\alpha_{v_n}^2 + \alpha_{v_m}^2) \right]^{-1} \left[\exp\left[-R^{-2} D (\alpha_{v_n}^2 + \alpha_{v_m}^2) t\right] - \right. \\ \left. - \exp\left[-\frac{S}{M_g} K t\right] \right], \end{aligned} \quad (2.34)$$

где $K = K_1 + K_2 + K_3$; $H = K_2 + 2K_3$ (K_i ($i = 1, 2, 3$); 1 — тип обмена без участия кислорода оксида; 2 — тип обмена с участием атома кислорода; 3 — тип обмена с участием двух атомов кислорода

Таблица 2.13

Коэффициенты диффузии D и скорости обмена кислорода третьего типа K_3 для $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_{3-\delta}$, определенные [44], и скорости гетерообмена и D кислорода, рассчитанные по [46]

$t, ^\circ\text{C}$	$D_0 \cdot 10^7, \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	$K_3 \cdot 10^{16}, \text{моль} \cdot \text{O}_2 \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	$D_0 \cdot 10^8, \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ [46]	$R \cdot 10^{16}, \text{моль} \cdot \text{O}_2 \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ [46]
786	1,1	5,89	0,7	7,15
834	1,54	6,94	10,3	8,12
854	2,02	7,43	15,9	8,48
875	2,34	7,70	15,2	8,82

Таблица 2.14

Коэффициенты диффузии и скорости гетерообмена кислорода $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_{3-\delta}$ [47] и $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{CoO}_{3-\delta}$ [48], вычисленные по формулам (2.30)—(2.34) [44]

$t, ^\circ\text{C}$	$D_0, \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ при $P_{\text{O}_2}, \text{кПа}$			$R, \text{моль} \cdot \text{O}_2 \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ при $P_{\text{O}_2}, \text{кПа}$		
	4,53 [48]	70,13 [47]	[44]	4,53 [48]	70,13 [47]	[44]
700		$1 \cdot 10^{-8}$	$4,6 \cdot 10^{-8}$		$5,2 \cdot 10^{16}$	$4,6 \cdot 10^{16}$
800		$2 \cdot 10^{-8}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$		$8,7 \cdot 10^{16}$	$6,5 \cdot 10^{16}$
900	$1 \cdot 10^{-9}$	$4 \cdot 10^{-8}$	$2,9 \cdot 10^{-7}$	$3,5 \cdot 10^{19}$	$3,5 \cdot 10^{17}$	$8,8 \cdot 10^{16}$
1000	$2 \cdot 10^{-8}$		$5,7 \cdot 10^{-7}$	$1,75 \cdot 10^{20}$		$1,1 \cdot 10^{17}$

да; D — коэффициент диффузии изотопа кислорода; M_g — число молекул кислорода в газовой фазе; R — половина толщины пластины; S — поверхность обмена пластины; α_0 и ν_0 — доля изотопа в газе и образце при времени $t = 0$ соответственно; α_{ν_n} и β_{ν_n} — определение коэффициентов α_ν и β_ν зависит от D , K_i и др. (см. [45]). Значения коэффициентов диффузии и обмена кислорода приведены в табл. 2.13 и 2.14 [44].

Температурные зависимости коэффициентов диффузии и обмена кислорода K_3 $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_{3-\delta}$ аппроксимируются в 786...875 $^\circ\text{C}$ следующими выражениями:

$$D = 2,1 \cdot 10^{-3} \exp(-0,50 \text{ эВ}/kT) \text{ см}^2/\text{с}, \quad (2.35)$$

$$K_3 = 2,08 \cdot 10^{18} \exp(-0,32 \text{ эВ}/kT) \text{ молекул O}_2 \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}. \quad (2.36)$$

Коэффициент диффузии кислорода в $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_{3-\delta}$ исследовался в работе [46] методом изотопного обмена ^{18}O по анализу газовой фазы.

Таблица 2.15

Значения скорости обмена R и коэффициента диффузии кислорода D в $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_{3-\delta}$ [46]

T, K	$P, \text{кПа}$	$R \cdot 10^{16}, \text{молекул} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$		$D \cdot 10^7, \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$
		1	2	
1107	0,878	3,8	6,6	0,99
1107	1,224	5,4	8,4	1,0
1107	1,596	6,0	9,1	1,1
1107	1,277	5,4	8,1	1,0
1127	1,277	6,0	8,5	1,4
1148	1,277	6,2	8,8	1,5
1059	1,277	4,7	7,1	8,0
955	1,277	3,0	5,16	3,0
		$E = 0,26 \pm 0,07 \text{ эВ}$		$E = 0,83 \pm 0,21 \text{ эВ}$

Примечание. 1 — значения R , полученные в результате обработки начального участка, 2 — всей кинетической кривой.

Коэффициенты обмена и диффузии определяли по уравнению

$$\alpha(\tau) = \alpha_{\infty} + (\alpha^0 - \alpha_s^0) \sum_{n=1}^{\infty} B_n^{-1} \exp[-B_n^2 \tau], \quad (2.37)$$

где $\alpha_{\infty} \equiv \alpha(\tau = \infty)$; $\alpha^0 \equiv \alpha(\tau = 0)$, α_s^0 доля изотопа в образце в начальный момент, а β_n и B_n определяются через решение трансцендентных уравнений и сложным образом зависят от величин скорости обмена R и коэффициента диффузии D . Последние для каждого опыта подбирали по специально разработанной программе на ЭВМ, так чтобы среднеквадратичное отклонение рассчитанных зависимостей $\alpha(\tau)$ от экспериментальных данных было минимальным. Кроме указанного, скорость обмена R в работе [46] оценивали по соотношению

$$R = (N/S) [(\alpha^0 - \gamma)/(\alpha^0 - \alpha_s^0)] (d \ln H / d \tau)_{\tau=0}, \quad (2.38)$$

где N — количество молекул кислорода в газовой фазе; S — поверхность образца; γ — параметр, линеаризующий начальный участок кинетической кривой:

$$H = (\alpha - \gamma)/(\alpha^0 - \gamma). \quad (2.39)$$

В табл. 2.15 приведены значения скоростей обмена кислорода по соотношениям (2.37) и (2.38) и коэффициенты диффузии кислорода по соотношению (2.38).

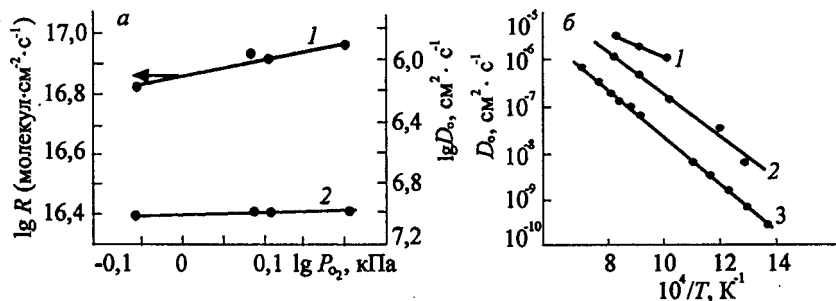


Рис. 2.16. Зависимость скорости обмена (1) и коэффициента диффузии кислорода (2) La $_{0.7}$ Sr $_{0.3}$ CoO $_{3-\delta}$ от давления кислорода при 1107 K [46] (а) и коэффициентов самодиффузии кислорода (1—3 соответственно) La $_{0.7}$ Sr $_{0.3}$ CoO $_{3-\delta}$ [50], La $_{0.8}$ Sr $_{0.2}$ Ga $_{0.8}$ Mg $_{0.2}$ O $_{3-\delta}$ [51] и Zr $_{0.81}$ Y $_{0.19}$ O $_{2-x}$ [52] от температуры (б)

Исследования зависимости скорости обмена и коэффициента диффузии кислорода La $_{0.7}$ Sr $_{0.3}$ CoO $_{3-\delta}$ от давления кислорода в газовой фазе показали, что скорость обмена кислорода оксида зависит от P_{O_2} в степени 1/2, а коэффициент диффузии кислорода не зависит от P_{O_2} (рис. 2.16, а).

Сравнение значений коэффициентов самодиффузии кислорода в ионных проводниках типа флюорита (Zr $_{0.81}$ Y $_{0.19}$ O $_{2-x}$) и перовскита (La $_{0.8}$ Sr $_{0.2}$ Ga $_{0.8}$ Mg $_{0.2}$ O $_{3-\delta}$) и смешанного проводника La $_{0.3}$ Sr $_{0.7}$ CoO $_{3-\delta}$ (рис. 2.16, б) в работе [49] показали, что в последнем случае оно значительно больше.

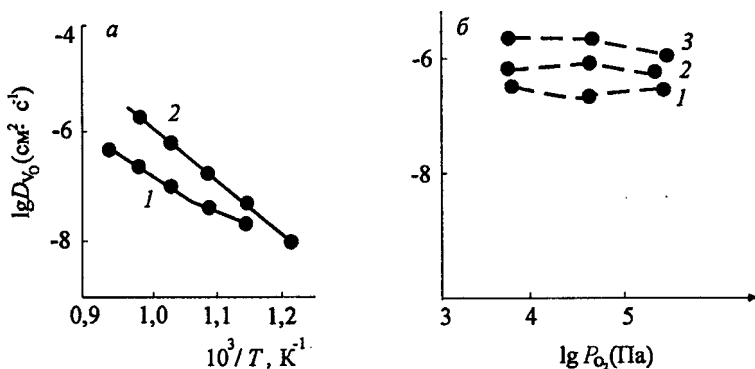


Рис. 2.17. Зависимость коэффициента диффузии кислородных вакансий La $_{1-x}$ Sr $_x$ CoO $_{3-\delta}$ от температуры (а) и P_{O_2} (б) [54].
x: 1 — 0,2; 2 — 0,4 (а), 1 — 0,2; 2 — 0,3; 3 — 0,4 (б)

В работах [52, 53] заметили интересную закономерность, что диффузия кислорода в перовскитах с лантаном контролируется концентрацией кислородных вакансий и D_V изменяется слабо при переходе от одного материала к другому.

Коэффициенты диффузии кислородных вакансий $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0,2; 0,3; 0,4$) исследованы с помощью импедансометрии в работе [54] в зависимости от температуры и P_{O_2} (рис. 2.17). Видно, что коэффициент кислородных вакансий увеличивается с ростом значений x для интервала $P_{\text{O}_2} = 10^5\text{—}10^3$ Па, энергия активации увеличивается от 135 до 170 кДж/моль при изменении величины x от 0,2 до 0,4.

В [55] исследован коэффициент диффузии кислорода электрохимическим методом для пористых (шарообразных) окатышей $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-y}$ в температурном интервале 20...100 °С в электролите КОН. Температурная зависимость описывается аррениусовым соотношением

$$\lg D_{\text{O}^{2-}} = -(2,3 \pm 0,2)10^3/T - (6,6 \pm 0,6) \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}. \quad (2.40)$$

2.5.4. Кислородопроницаемость и кислородно-ионная проводимость $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$)

В работе [56] исследована кислородопроницаемость $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) в температурном интервале 950...1370 К при перепаде давления кислорода на мембране $1 \cdot 10^4\text{—}1 \cdot 10^3$ Па. Стационарное состояние достигалось через 0,5—6 ч. Кислородопроницаемость рассчитывали по соотношениям (2.4) и (2.7).

Ионную проводимость определяли по соотношениям

$$t_0(1 - t_0)\sigma = (d/S) (dl/dE), \quad (2.41)$$

$$\sigma_0 = t_0 \cdot \sigma, \quad (2.42)$$

где t_0 — число переноса ионов кислорода; σ_0 — средняя удельная электропроводность в интервале P_{O_2} от P_1 до P_2 (P_2 и P_1 — давления кислорода на входной и на выходной стороне мембраны); d и S — толщина и площадь образца; I — плотность тока, протекающего через кислородный насос; E — эдс электрохимического датчика кислорода.

Зависимости кислородопроницаемости $\text{Ln}(\text{Sr})\text{CoO}_{3-\delta}$ от перепада давления кислорода на мембране и кислородно-ионной проводимости от содержания стронция в $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) представлены на рис. 2.18 [56]. Видно, что кислородопрони-

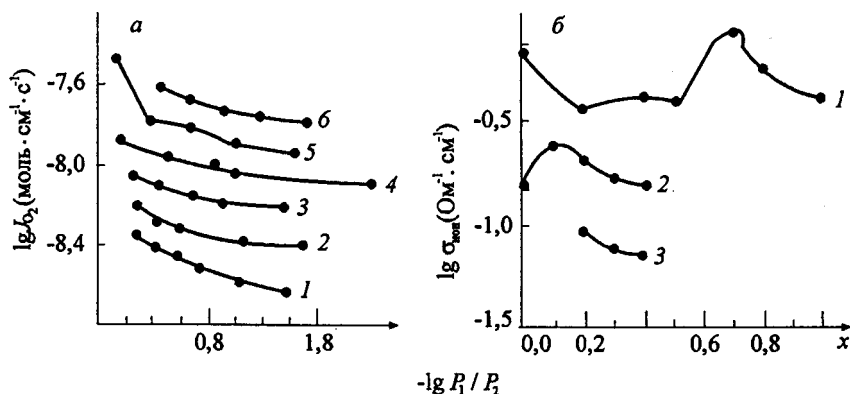


Рис. 2.18. Зависимость кислородопроницаемости от перепада давления кислорода на мембране ($P_2 = 0,21 \cdot 10^5$ Па) $\text{Pr}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{CoO}_{3-\delta}$ (1—3) и $\text{Nd}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_{3-\delta}$ (4—6) (а) и кислородно-ионной проводимости $\text{Me}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ от x (б). Ме: 1 — Sr, 1105 К; 2 — Pr, 1115 К, 3 — Nd, 1115 К [56] (б)

цаемость $\text{Pr}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{CoO}_{3-\delta}$ выше, чем проницаемость $\text{Nd}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_{3-\delta}$ во всем интервале исследованного перепада давления кислорода на мембране. Состав $\text{Sr}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$ имеет наибольшую кислородно-ионную проводимость среди составов $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) (рис. 2.18, б).

Результаты исследования кислородопроницаемости в работе [56] обработаны по соотношению

$$j_{\text{O}_2} = \frac{k_1}{d} \left[\frac{x}{3} \left(2 - \frac{x}{3} \right) \ln \frac{2c_2 + \frac{x}{3} - 2}{2c_1 + \frac{x}{3} - 2} - 2(c_2^2 - c_1^2) + 2 \left(\frac{x}{3} + 1 \right) (c_2 - c_1) \right] + k_3, \quad (2.43)$$

где $c_i = (k_2^2 \cdot P_i^m) / (1 + k_2^2 \cdot P_i^m)$; $k_1 = K_0^* \cdot N \cdot d$; $K_0^* = \gamma \times v_0 \times \frac{r^2}{4d} \exp \left[-\frac{U_0}{RT} \right]$;

γ — геометрический фактор; v_0 и r — частота осцилляции и длина

Таблица 2.16

Параметры регрессионной модели {уравнение (2.43)} для плотности кислородного потока керамики $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ [56]

Ln	x	T, K	$k_1 \cdot 10^6$	k_2	$k_3 \cdot 10^7$	m	ρ	S, %
La	0,2	1102	16±1	1,8±0,1	*	0,80	0,9997	2,37
La	0,5	1176	20,9±0,6	1,38±0,08	*	1,0	0,9998	0,50
La	0,7	1103	25±1	2,38±0,09	15±3	1,20	0,9991	0,83
La	0,7	1175	32±2	1,8±0,1	*	1,0	0,998	1,20
La	0,8	1102	9,78±0,01	10,42±0,01	2,78±0,01	2,7	0,9999	0,01
Pr	0,9	971	13,6±0,4	0,76±0,02	*	0,40	0,9999	0,35
Pr	0,9	1112	18±3	0,85±0,23	*	0,50	0,996	1,79
Pr	0,7	970	7,64±0,07	0,87±0,01	*	0,30	0,9999	0,24
Pr	0,7	1116	8,0±0,3	4,2±0,2	3,4±0,3	1,00	0,998	1,06
Pr	0,6	970	12±1	0,94±0,08	*	0,20	0,997	1,97
Pr	0,6	1116	20±2	0,7±0,2	*	0,25	0,991	3,41
Nd	0,6	1105	6,5±0,7	0,7±0,2		0,30	0,9991	0,88

Примечание. ρ — корреляционный коэффициент, S — относительная ошибка модели, * — параметр несуществен.

элементарного прыжка иона кислорода; U_0 — энергия свободной миграции; $k_2 = \sqrt{K_{\text{сорб}}}$; k_i и m — параметры регрессионного анализа; k_3 соответствует ошибке измерения кислородопроницаемости.

Рассчитанные параметры приведены в табл. 2.16 [56].

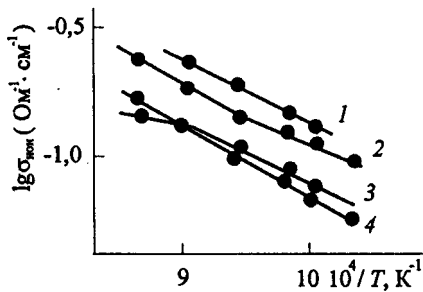
Кислородно-ионную проводимость и коэффициент сопряженной диффузии кислорода $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ исследовали в работе [57] при x в интервале $0 \leq x \leq 0,3$. Проводимость по ионам кислорода определяли по данным измерений кислородопроницаемости в температурном диапазоне 950...1200 К при разности парциальных давлений кислорода $\Delta P = P_1 - P_2$ от $2 \cdot 10^4$ до $1 \cdot 10^3$ Па по формулам (2.4), (2.7), (2.41) и (2.42).

Коэффициент сопряженной диффузии кислорода определяли по соотношению

$$D_{\text{Oe}} = J_{\text{O}_2} = \frac{\nabla \mu_{\text{O}_2}}{\nabla P}, \quad (2.44)$$

где $D_{\text{Oe}} = t_0 D_e + t_e D_0$ — эффективный коэффициент сопряженной диффузии анионов кислорода и электронных носителей заряда [58]; D_e и D_0 — соответствующие коэффициенты химичес-

Рис. 2.19. Температурные зависимости кислородно-ионной проводимости $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$.
 x : 1 — 0,0; 2 — 0,2; 3 — 0,3; 4 — 0,4 [57]



кой диффузии электронов и ионов кислорода; t_e и t_o , соответствующие числа их переноса; $\bar{V}\mu_{\text{O}_2}$ — разность химических потенциалов кислорода снаружи и внутри измерительной ячейки.

На рис. 2.19 представлены температурные зависимости кислородно-ионной проводимости (σ_o) твердых растворов $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$. С увеличением количества стронция от $x = 0,00$ до $x = 0,4$ проводимость по кислороду убывает, что авторы связывают с преобладанием механизма образования ионов Co^{4+} и уменьшением концентрации кислородных вакансий.

В табл. 2.17 приведены величины энергии активации кислородно-ионной проводимости и эффективные коэффициенты сопряженной диффузии ионов O^{2-} и электронов.

Энергии активации ионной проводимости для различных составов достаточно близки между собой, что авторы объясняют одинаковым механизмом проводимости. Числа переноса ионов кислорода в температурном интервале 950...1200 К не превышают 0,0005 и увеличиваются с ростом температуры.

Величина ионной проводимости кобальтитов РЗЭ в изученном температурном интервале уменьшается с возрастанием порядкового номера лантанида: в частности, для твердых растворов $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ при 1100 К значение ионной проводимости в 1,5—2,5 раза ниже по сравнению с $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ при равной концентрации стронция.

Таблица 2.17

Параметры ионного переноса $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ [57]

x	t_o при $1110 \pm 5\text{K}$	$D_{\text{O}_2} \cdot 10^8, \text{cm}^2 \cdot \text{c}^{-1}$ при $1100 \pm 5\text{K}$	$E_a, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ при 970...1200 К
0,0	0,0004	3,04	52 ± 4
0,2	0,0002	1,48	47 ± 4
0,3	0,0001	1,35	54 ± 3
0,4	0,0001	1,03	51 ± 5

2.6. КОБАЛЬТИТЫ ЛАНТАНОИДОВ, ДОПИРОВАННЫЕ ПО ПОДРЕШЕТКЕ В

2.6.1. Кислородопроницаемость $\text{LaCo}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{3\delta}$ ($\text{Me} = \text{Cr}, \text{Ni}$)

Влияние на кислородопроницаемость LaCoO_3 замещения кобальта на хром и никель исследовано в работе [59] в температурном интервале 960...1300 К. Давление кислорода P_1 с выходной стороны мембраны изменялось в пределах от $6 \cdot 10^{-7}$ до $2 \cdot 10^{-4}$ Па. С входной стороны мембраны P_2 поддерживалось постоянным и равным $0,21 \cdot 10^5$ Па. Кислородопроницаемость определялась с помощью электрохимического насоса и вычислялась по соотношениям (2.7), (2.8).

На рис. 2.20 [59] представлена зависимость кислородопроницаемости $\text{LaCo}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{3\delta}$ ($\text{Me} = \text{Cr}, \text{Ni}$) в зависимости от P_1 для мембраны разной толщины. Видно, что величины кислородопроницаемости $\text{LaCo}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ и $\text{LaCo}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_3$ близки между собой.

Кислородопроницаемость уменьшается с ростом содержания хрома и никеля в кобальтите лантана. При замещении кобальта никелем она уменьшается сильнее, чем при замещении кобальта на хром.

Кислородопроницаемость $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x < 0,3$) определяется скоростью обмена кислорода с поверхностью, а для керамики $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ лимитирующим фактором является кислородно-ионная проводимость.

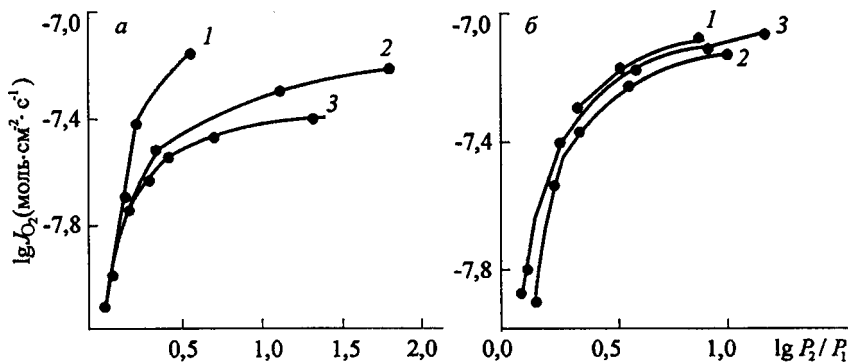


Рис. 2.20. Зависимость кислородопроницаемости от перепада давления кислорода при 1158 К и $P_2 = 0,21 \cdot 10^5$ Па [59].

a: $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$; x : 1 — 0,1; 2 — 0,3; 3 — 0,4; $d = 1,40 \pm 0,02$ мм; *б:* $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$; x : 1 — 0,1; 2 — 0,2; 3 — $\text{LaCo}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$; $d = 1,00 \pm 0,02$ мм

2.6.2. Кислородопроницаемость $\text{LaCo}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$

Влияние одновременного замещения кобальта на железо и никель в LaCoO_3 на кислородопроницаемость исследовано в работе [60]. Результаты исследования представлены в табл. 2.18.

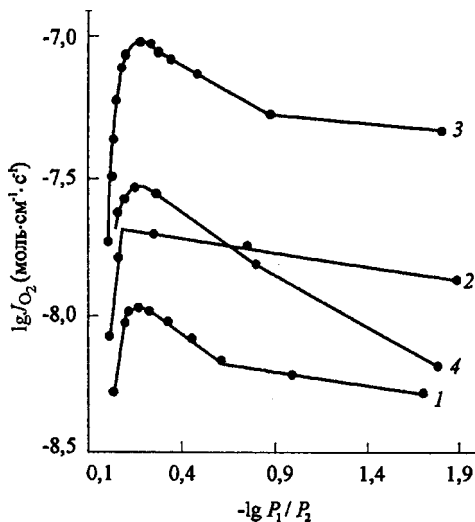
Таблица 2.18
Кислородопроницаемость мембран $\text{LaCo}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$ [60]

x	y	T, K	$d, \text{мм}$	Обработка поверхности	$E^*, \text{мВ}$	$J \cdot 10^9, \text{моль} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	$J_0 \cdot 10^{11}, \text{моль} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
0,1	0,1	1173	1,00	—	66,0	0,455	1,74
0,1	0,1	1173	1,00	—	82,2	0,673	2,06
0,1	0,1	1223	1,00	—	32,9	0,525	4,17
0,1	0,1	1223	1,00	—	50,8	1,08	5,60
0,2	0,2	1173	1,00	—	52,1	0,272	1,32
0,2	0,2	1173	1,00	—	69,0	0,458	1,66
0,2	0,2	1223	1,00	—	31,7	0,567	4,71
0,2	0,2	1223	1,00	—	49,6	1,17	6,24
0,2	0,2	1173	0,60	—	49,1	0,429	1,32
0,2	0,2	1173	0,60	—	68,6	0,741	1,63
0,2	0,2	1223	0,60	—	19,6	0,360	2,90
0,2	0,2	1223	0,60	—	32,4	0,951	4,62
0,2	0,2	1173	1,00	*	50,8	0,261	1,30
0,2	0,2	1173	1,00	*	68,3	0,445	1,64
0,2	0,2	1173	1,00	*	82,0	0,603	1,86
0,1	0,2	1173	1,00	—	20,4	1,68	20,7
0,1	0,2	1173	1,00	—	39,0	3,07	19,9
0,1	0,2	1223	1,00	—	21,0	3,20	40,1
0,2	0,3	1173	1,00	—	20,2	1,57	19,6
0,2	0,3	1173	1,00	—	42,4	2,99	17,8
0,2	0,3	1223	1,00	—	21,9	2,51	30,2
0,2	0,3	1223	1,00	—	28,3	3,11	28,9
0,2	0,3	1173	0,60	—	26,4	1,64	9,44
0,2	0,3	1173	0,60	—	41,7	2,35	8,51
0,2	0,3	1173	0,60	—	54,2	2,77	7,73
0,2	0,3	1273	0,60	—	25,5	2,77	17,1
0,2	0,3	1273	0,60	—	35,5	3,68	16,4
0,2	0,3	1173	1,00	*	40,0	1,16	7,28
0,2	0,3	1173	1,00	*	55,1	1,78	8,15
0,2	0,3	1173	1,00	*	34,3	2,05	15,5
0,2	0,3	1173	1,00	*	48,8	3,17	16,9
0,2	0,3	1173	1,00	**	2,69	0,70	6,82
0,2	0,3	1173	1,00	**	51,0	1,16	5,95

* Нанесен Pt-слой; ** — нанесены Pt и PtO_2 на мембрану со стороны с высоким P_{O_2} ; E^* — эдс электрохимического кислородного сенсора при $P_1 = 0,21 \cdot 10^5 \text{ Па}$

Видно, что кислородопроницаемость мембран $\text{LaCo}_{0,7}\text{Fe}_{0,1}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ (1) и $\text{LaCo}_{0,5}\text{Fe}_{0,2}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_3$ (2) выше проницаемости керамики составов $\text{LaCo}_{0,8}\text{Fe}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ (3) и $\text{LaCo}_{0,6}\text{Fe}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ (4) в 10—15 раз. В составах (3) и (4) она определяется в значительной степени объемной кислородно-ионной проводимостью, а для составов (1) и (2) кислородный транспорт лимитируется только скоростью обмена кислорода с поверхностью мембраны.

2.6.3. Кислородопроницаемость $\text{Ce}_{0,9-x}\text{Co}_x\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$



Кислородопроницаемость $\text{Ce}_{0,9-x}\text{Co}_x\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ исследована в работе [61] электрохимическим методом по формулам (2.7) и (2.8).

На рис. 2.21 представлены результаты измерения кислородопроницаемости керамики $\text{Ce}_{0,9-x}\text{Co}_x\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ [61]. Видно, что проницаемость керамики возрастает при увеличении концентрации кобальта. Уменьшение значения J_{O_2} при $x > 0,1$ связано, как отмечают авторы, с нарушением однофазности керамики.

Рис. 2.21. Зависимость кислородопроницаемости $\text{Ce}_{0,9-x}\text{Co}_x\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ от перепада давления кислорода на мембране при 1130 ± 3 К, $P_2 = 0,21 \cdot 10^5$ Па.

x : 1 — 0; 2 — 0,05; 3 — 0,10; 4 — 0,30 [61]

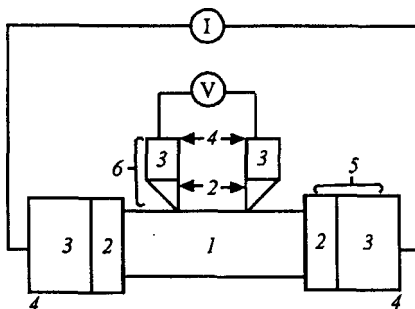
2.7. КОБАЛЬТИТЫ ЛАНТАНОИДОВ, ДОПИРОВАННЫЕ ПО ПОДРЕШЕТКАМ А и В

2.7.1. Кислородно-ионная проводимость $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Co}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{A} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{B} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$)

Кислородно-ионная проводимость $\text{La}_{0,6}\text{A}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{A} = \text{La}, \text{Ca}, \text{Sr}$) и $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{B}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{B} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$). Кислородно-ионная проводимость $\text{La}_{0,6}\text{A}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{A} = \text{La},$

Рис. 2.22. Схема 4-х зондовой ячейки на постоянном токе (метод с блокирующими электродами):

1 — образец, 2 — твердый электролит ($\text{YO}_{1.5}$), 3 — смешанный проводник $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, 4 — платиновая пластинка, 5 — электрод ионного тока, 6 — ионный зонд [62]



Ca, Sr) и $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{B}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{B} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) исследовалась на воздухе четырехзондовым методом на постоянном токе с применением кислородно-ионных зондов [62]. Схема использованной ячейки приведена на рис. 2.22 [62].

Ионную проводимость определяли по соотношению

$$\sigma_i = (Id)/(VS), \quad (2.45)$$

где d — расстояние между ионными зондами; S — поперечное сечение образца.

Ток I регулировался в пределах $1\text{--}10^{-2}$ мА, что приводило к разнице напряжения $1\text{--}10$ мВ при стационарных условиях. Результаты исследования кислородно-ионной проводимости на воздухе $\text{La}_{0.6}\text{A}'_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{A}' = \text{La}, \text{Ca}, \text{Sr}$) и $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{B}'_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{B}' = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) в зависимости от температуры приведены на рис. 2.23. Видно, что $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ имеет несколько большую кислородно-ионную проводимость по сравнению с составом $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. При замещении Co на Ni, Cu и Fe в $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{B}'_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{B}' = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) наибольшее ее значение имеет состав $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ и наименьшее $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$.

Кислородно-ионная проводимость $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ в различных газовых средах. Кислородно-ионная проводимость $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ исследована в различных газовых средах (гелии, воздухе и кислороде) в работах [63—65]. Ее измеряли четырехзондовым методом на постоянном токе (см. рис. 2.22) и определяли по соотношению (2.45).

На рис. 2.24, а представлена температурная зависимость σ_i $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ в газовых средах — гелии, воздухе и кислороде [63]. Видно, что ионная проводимость с уменьшением P_{O_2} растет, что в этом случае связано с увеличением концентрации кислородных вакансий.

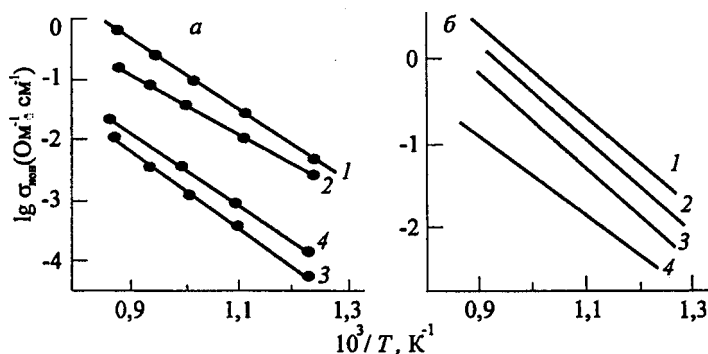


Рис. 2.23. Зависимость кислородно-ионной проводимости $\text{La}_{0.6}\text{A}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (a) и $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{B}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (б) на воздухе от температуры:

A = 1 — Ca, 2 — Sr, 3 — La; 4 — диоксид циркония, стабилизированный иттрием; B = 1 — Ni, 2 — Cu, 3 — Co, 4 — Fe [62]

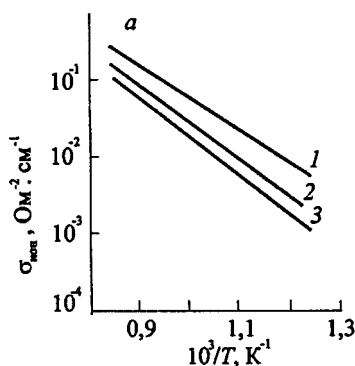


Рис. 2.24. Зависимости кислородно-ионной электропроводности $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ от температуры (a) и электропроводности $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ от x (I) и y (II) при 1073 К.

I — гелий; 2 — воздух; 3 — кислород [63]

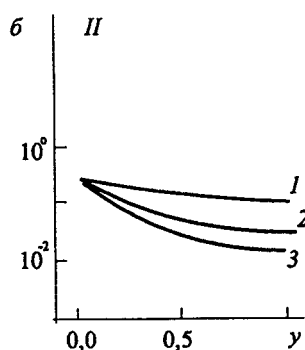
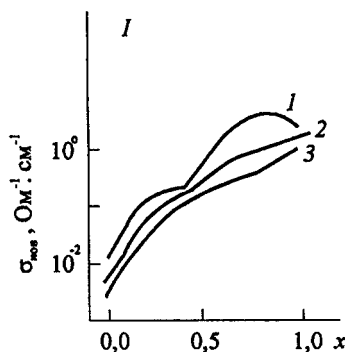
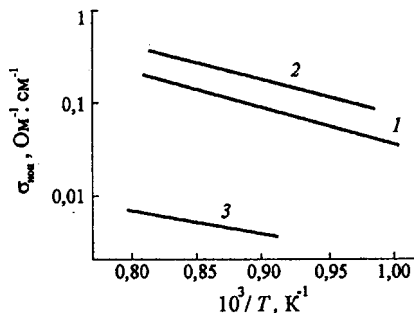


Рис. 2.25. Зависимость кислородно-ионной проводимости $\text{Sr}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{MeO}_{3-\delta}$ от температуры.

Me = Fe (1), Co (2), $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (3) [66]



Кислородно-ионная проводимость $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ увеличивается с ростом x и уменьшается с увеличением y (рис. 2.24, б) для всех трех газовых сред. Числа переноса ионов кислорода $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ при 1073 К находятся в пределах 10^{-2} — 10^{-4} .

Кислородно-ионная проводимость $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{Sr}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{MeO}_{3-\delta}$ (Me = Fe, Co). В работе [66] методом кислородопроницаемости определена кислородно-ионная проводимость $\text{Sr}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{FeO}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{CoO}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ по соотношению

$$J_{\text{O}_2} = \frac{\sigma_{\text{ион}}}{L} \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_1}{P_2}, \quad (2.46)$$

где J_{O_2} — плотность кислородного потока; L — толщина мембраны; T — рабочая температура.

Результаты исследования температурной зависимости ионной проводимости приведены на рис. 2.25. Видно, что наи-

Таблица 2.19
Ионная проводимость $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ при 900 °С [67]

№ п. п.	Состав образца	Ионная провод., (Ом·см) ⁻¹	Число перен. (t), кислород. ионов	E _к кислород. провод., эВ
1	$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3\pm\delta}$	0,23	$9 \cdot 10^{-4}$	1,30
2	$\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3\pm\delta}$	0,40	$2 \cdot 10^{-3}$	0,95
3	$\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3\pm\delta}$	0,62	$5 \cdot 10^{-3}$	0,85
4	$\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3\pm\delta}$	0,87	$3 \cdot 10^{-3}$	0,66
5	$\text{La}_{0,4}\text{Ca}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3\pm\delta}$	0,03	$6 \cdot 10^{-4}$	0,70
6	$\text{La}_{0,4}\text{Ca}_{0,6}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3\pm\delta}$	0,01	$3 \cdot 10^{-5}$	1,80
7	$\text{La}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3\pm\delta}$	0,01	$8 \cdot 10^{-3}$	1,64
8	$\text{La}_{0,4}\text{Ba}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3\pm\delta}$	0,33	$6 \cdot 10^{-3}$	0,90
9	$\text{La}_{0,2}\text{Ba}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3\pm\delta}$	0,37	$2 \cdot 10^{-2}$	0,65

большее ее значение имеет $\text{Sr}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{CoO}_{3-\delta}$ и наименьшее — $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$.

Ионная проводимость $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ ($\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}$). Кислородно-ионная проводимость $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ ($\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}$) исследована методом кислородопроницаемости в работе [67]. Результаты вычисления кислородно-ионной проводимости из данных проницаемости по соотношению (2.46) и числа переноса ионов кислорода приведены в табл. 2.19.

2.7.2. Кислородопроницаемость $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Co}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{A} = \text{La}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{B} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$)

Кислородопроницаемость $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ ($\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}$). Влияние замещения La на Sr, Ca, Ba и Co на Fe в $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ на кислородопроницаемость изучалось в работе [67]. Образцы имели толщину 2,3—3,1 мм. Давление кислорода с входной стороны мембраны было равно $1 \cdot 10^5$ Па, а на выходной стороне несущим газом служил азот с P_{O_2} в пределах (2—9)10 Па.

Зависимость кислородопроницаемости от температуры для различных составов приведена на рис. 2.26 [67]. Видно, что кислородопроницаемость составов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ значительно выше, чем в $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3\pm\delta}$. Наименьшее ее значение имеют составы $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3\pm\delta}$.

Кислородопроницаемость $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_{3\pm\delta}$ исследована в работах [64—65] в зависимости от величины x . Мембраны имели

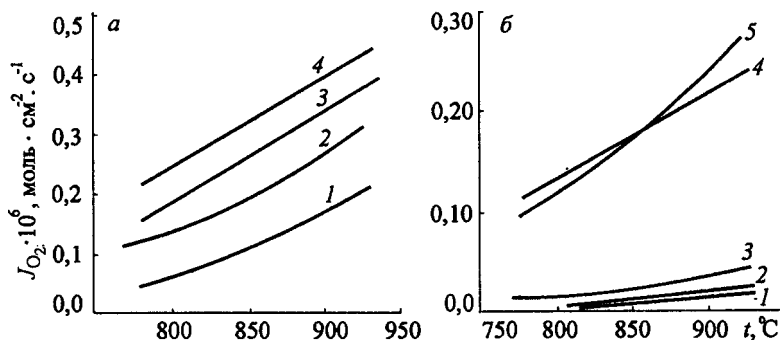


Рис. 2.26. Температурная зависимость кислородопроницаемости мембран при перепаде давлений O_2/N_2 .

а: 1 — $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$; 2 — $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$; 3 — $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$; 4 — $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$; б: 1 — $\text{La}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$; 2 — $\text{La}_{0,4}\text{Ca}_{0,6}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$; 3 — $\text{La}_{0,4}\text{Ca}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$; 4 — $\text{La}_{0,2}\text{Ba}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$; 5 — $\text{La}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ [67]

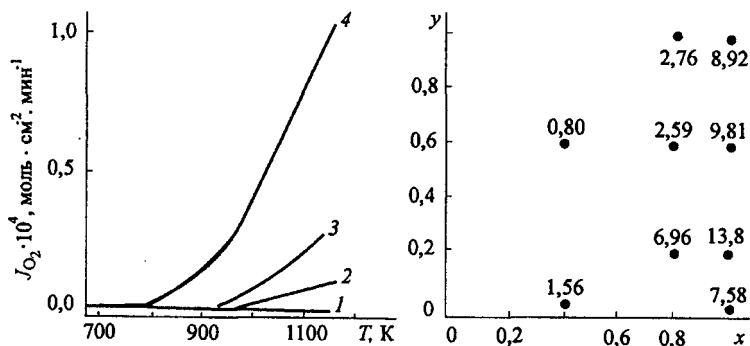


Рис. 2.27. Зависимость кислородопроницаемости $La_{1-x}Sr_xCo_{0.4}Fe_{0.6}O_{3-\delta}$ при перепаде давления кислорода на мембране воздух/гелий от температуры (а) и от состава при 1123 К (б) [64].

x : 1 — 0,0; 2 — 0,4; 3 — 0,8; 4 — 1,0 и $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$. Толщина мембраны 0,1 см

диаметр 10 мм и толщину ~ 1 мм. На одну сторону мембраны подавали воздух, а на другую — гелий. На рис. 2.27 представлена температурная зависимость кислородопроницаемости $La_{1-x}Sr_xCo_{0.4}Fe_{0.6}O_{3-\delta}$ ($x = 0,0; 0,4; 0,8$ и $1,0$) и зависимость последней от состава $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$. Видно, что кислородопроницаемость увеличивается с температурой выше 800 °С.

Увеличение кислородопроницаемости $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{2-\delta}$ при перепаде давления кислорода на мембране воздух/аргон + O_2 с повышением температуры наблюдали в [68] начиная с 750 °С. Проницаемость по отношению к кислороду наибольшая при $x = 1,0$ и наименьшая при $x = 0,0$, она снижается при замещении кобальта на железо (рис. 2.27, б).

Исследования кислородопроницаемости $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ в зависимости от толщины мембраны при перепаде давления кислорода ($P_1 = 0,21 \cdot 10^5$ Па, $P_2 =$ аргон) показали, что наклон кривых в координатах $\lg l - \lg d$ равен 1 для температурного интервала 750...850 °С [69]. Это говорит о том, что проницаемость определяется диффузией ионов кислорода в объеме мембраны.

В работе [70] показано, что кислородопроницаемость $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ лучше описывается следующим модифицированным уравнением Вагнера:

$$J_{O_2} = \frac{RT}{16F^2 [L + L_{d_0}(P_1) + L_{d_0}(P_2)]} \int_{P_2}^{P_1} \sigma_{амб} d \ln P_{O_2}, \quad (2.47)$$

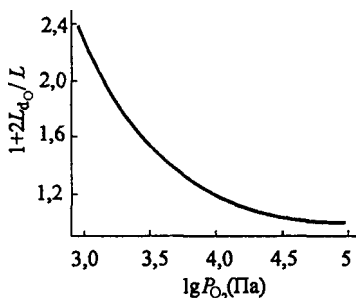


Рис. 2.28. Зависимость фактора уменьшения кислородопроницаемости $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ $[1 + 2L_{d_0}(P_{\text{O}_2})/L]$ от P_{O_2} при 800 °С [70]

где $L_{d_0}(P_1)$ и $L_{d_0}(P_2)$ определяются по соотношению (2.6) для P_1 и P_2 соответственно.

Соотношение (2.47) включает в себя как стадию диффузии кислорода в объеме, так и стадию обмена кислорода на обеих поверхностях мембраны при определении кислородопроницаемости. Видно, что диффузионный поток через

мембрану уменьшается на величину $\frac{L}{L + L_{d_0}(P_1) + L_{d_0}(P_2)}$ по срав-

нению с потоком при отсутствии лимитирования процессами обмена кислорода на поверхностях мембраны. На рис. 2.28 представлена зависимость соотношения $1 + 2L_{d_0}(P_{\text{O}_2})/L$ от парциального давления кислорода при температуре 800 °С, что с его уменьшением скорость обмена кислорода с поверхностью мембраны становится определяющей в процессе кислородопроницаемости. При больших давлениях кислорода кислородопроницаемость определяется только его диффузией в объеме мембраны. Кислородопроницаемость $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ определяется диффузией кислорода в объеме при толщинах $L > 1,8$ мм [71] и температуре 1123 К для перепада давления кислорода на мембране $0,21 \cdot 10^5 / 10^2$ Па.

Кислородопроницаемость $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{B}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{B} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$). Влияние замещения кобальта железом, никелем и медью в $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{B}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ на кислородопроницаемость изучалось в работе [62]. На входную сторону мембраны подавался воздух, а на выходную — гелий. На рис. 2.29

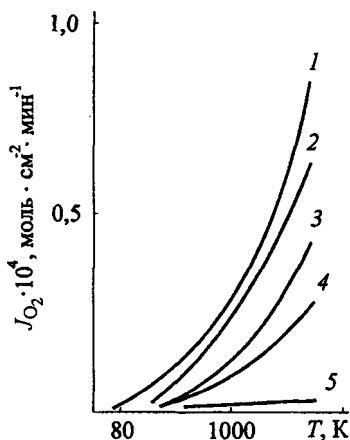


Рис. 2.29. Зависимость кислородопроницаемости $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{B}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ от температуры: В: 1 — Cu, 2 — Ni, 3 — Co, 4 — Fe, 5 — $\text{LaCo}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ [62]

представлена температурная зависимость кислородопроницаемости $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{B}'_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{B}' = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) и $\text{LaCo}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$. Видно, что поток увеличивается с температурой.

Среди оксидов с составами $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{B}'_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ величина кислородного потока имеет последовательность $\text{Fe} < \text{Co} < \text{Ni} < \text{Cu}$. Кислородопроницаемость увеличивается с ростом кислородно-ионной проводимости.

2.7.3. Коэффициенты диффузии кислорода, кислородных вакансий и химической диффузии кислорода $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Co}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{A} = \text{La}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{B} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$)

Коэффициенты диффузии кислорода $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Co}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{B} = \text{Fe}, \text{Ni}$). Коэффициенты самодиффузии кислорода D^* и обмена с поверхностью k кобальтита лантана исследовались в работах [12, 47, 72—76] при одновременном замещении в позициях А и В, когда лантан замещался на стронций, кальций и барий, а кобальт — на железо и никель. Результаты исследования приведены в табл. 2.20, 2.21 и на рис. 2.30.

Видно, что коэффициент диффузии кислорода в $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,98}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ при высоких температурах близок к коэффициенту в $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$. Однако из-за разницы в энергии активации диффузии кислорода в $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,98}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ при низких температурах D^* на два порядка выше коэффициента диффузии в $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ [74].

Коэффициенты диффузии кислородных вакансий $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ ($\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}$). Подвижность и коэффициент диффузии кислородных вакансий в $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ при замещении лантана на стронций, кальций и барий вычислены в работе [67] по данным о кислородопроницаемости и нестехиометрии по кислороду. Полученные результаты приведены в табл. 2.22. Из нее следует, что наибольшие коэффициенты диффузии кислородных вакансий имеют соединения $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3\pm\delta}$.

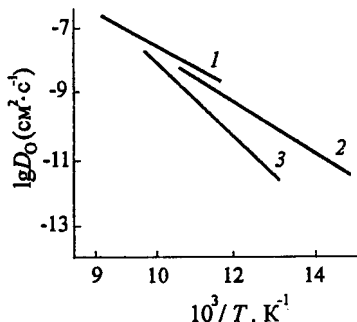


Рис. 2.30. Зависимость коэффициента самодиффузии кислорода от температуры.
1 — $\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ (10^5 Па) [73]; 2 — $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,98}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ ($2 \cdot 10^4$ Па) [72]; 3 — $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ (10^5 Па) [74]

Таблица 2.20

Коэффициент самодиффузии кислорода и коэффициент обмена кислорода с поверхностью $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,98}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ [72]

$t, ^\circ\text{C}$	$D^*, \text{см}^2/\text{с}$	$k, \text{см}/\text{с}$
394	$5,2 \cdot 10^{-12}$	$3,7 \cdot 10^{-9}$
469	$3,9 \cdot 10^{-11}$	$3,5 \cdot 10^{-8}$
589	$5,6 \cdot 10^{-10}$	$5,7 \cdot 10^{-8}$
698	$1,2 \cdot 10^{-8}$	$8,5 \cdot 10^{-7}$

Таблица 2.21

Коэффициенты диффузии меченого кислорода D^* , скоростей обмена поверхностью с газовой фазой k и характеристическая толщина L_{d_0}
 $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Co}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{B} = \text{Fe}, \text{Ni}$) [12, 47, 75—76]

Состав образца	$t, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{O}_2}, \text{кПа}$	$D^*, \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	$k, \text{см} \cdot \text{с}^{-1}$	$L_{d_0}, \text{см}$ (расчет по (2,6))
$\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	700	70	$2 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-1}$
$\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	800	70	$1 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-3}$
$\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	900	70	$3 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-3}$
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	700	70	$3 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-2}$
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	800	70	$1 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-2}$
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	900	70	$4 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-1}$
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$	700	70	$2 \cdot 10^{-9}$	$7 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-3}$
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$	800	70	$6 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-2}$
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$	900	70	$3 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-1}$
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Ni}_{0,6}\text{O}_{3-\delta}$	700	70	$1 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-2}$
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Ni}_{0,6}\text{O}_{3-\delta}$	800	70	$7 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-2}$
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Ni}_{0,6}\text{O}_{3-\delta}$	900	70	$6 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-1}$
$\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{CoO}_{3-\delta}$	900	4,5	$3 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-3}$
$\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{CoO}_{3-\delta}$	1000	4,5	$2 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-2}$

Таблица 2.22

Энергии активации, подвижности и коэффициенты диффузии кислородных вакансий в $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ ($\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}$) на воздухе [67]

Состав*	$E_a, \text{эВ}$	Подвижность, $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	Коэффициент диффузии, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$
1	0,55	$(209/T) \exp(-0,55/kT)$	$0,009 \exp(-0,55/kT)$
2	0,63	$(269/T) \exp(-0,63/kT)$	$0,012 \exp(-0,63/kT)$
3	0,69	$(436/T) \exp(-0,69/kT)$	$0,020 \exp(-0,69/kT)$
4	0,56	$(129/T) \exp(-0,56/kT)$	$0,005 \exp(-0,56/kT)$
7	1,36	$(10700/T) \exp(-1,36/kT)$	$0,462 \exp(-1,36/kT)$
8	0,77	$(551/T) \exp(-0,77/kT)$	$0,024 \exp(-0,77/kT)$
9	0,59	$(78/T) \exp(-0,59/kT)$	$0,003 \exp(-0,59/kT)$

* Соответствует № состава в табл. 2.19.

Таблица 2.23

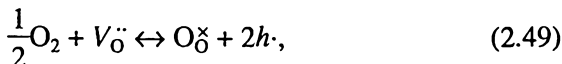
Предэкспоненциальные коэффициенты и энергии активации D_V , $k_{\text{прям}}$ и $k_{\text{обр}}$ в интервале 750...950 °С, $P_1 = 0,21 \cdot 10^5$ — 10^5 Па и $P_2 = 4,6 \cdot 10^{-2}$, $3 \cdot 10^{-2}$ Па

Выражение	Предэкспоненциальный коэффициент		E_a , эВ
	Ед. измер.	Значение	
$D_V = D_V^0 \exp(-E_D/RT)$	см ² /с	$(1,58 \pm 0,01) 10^2$	$0,763 \pm 0,002$
$k_{\text{прям}} = k_n^0 \exp\left(-\frac{E_n}{RT}\right)$	см/(Па ^{0,5} ·с)	$(1,9 \pm 0,025) 10^9$	$2,354 \pm 0,002$
$k_{\text{обр}} = k_O^0 \exp\left(-\frac{E_O}{RT}\right)$	моль/(см ² ·с)	$(2,07 \pm 0,02) 10^4$	$2,503 \pm 0,001$

Более высокие значения коэффициентов диффузии кислорода получены для $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3\pm\delta}$ (состав 1 табл. 2.19) в работе [77] при исследовании кислородопроницаемости мембраны толщиной 3,99 мм и другой обработке экспериментальных данных по формуле

$$J_{\text{O}_2} = \frac{\frac{k_{\text{обр}}}{k_{\text{прям}}} \left[(P_1)^{-0,5} - (P_2)^{-0,5} \right]}{\frac{1}{k'_{\text{обм}}} + \frac{2L}{D_V} + \frac{1}{k''_{\text{обм}}}}, \quad (2.48)$$

где L — толщина мембраны, см; D_V — коэффициент диффузии кислородных вакансий; $k_{\text{прям}}$ и $k_{\text{обр}}$ — константы скоростей прямой и обратной реакции:



$$k'_{\text{обм}} = k_{\text{прям}} (P_1)^{0,5}, \quad k''_{\text{обм}} = k_{\text{прям}} (P_2)^{0,5}.$$

Результаты такой обработки представлены в табл. 2.23 [77].

Коэффициент химической диффузии кислорода $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Co}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{A} = \text{La}, \text{Sr}$; $\text{B} = \text{Fe}$). Коэффициент химической диффузии кислорода $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Co}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_{3-\delta}$ исследован гравиметрическим методом в работе [78]. Изменение массы оксида со временем наблюдали после перехода от атмосферы воздуха к CO_2 с примесью CO (10^{-4} %).

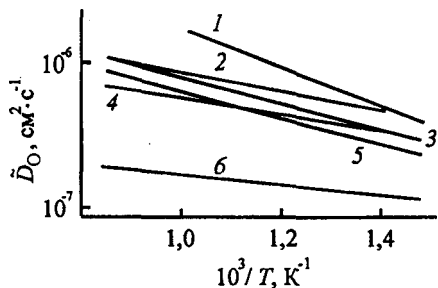


Рис. 2.31. Зависимость коэффициента химической диффузии кислорода $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ от температуры:

1 — $\text{SrFeO}_{3-\delta}$; 2 — $\text{La}_{0,35}\text{Sr}_{0,65}\text{CoO}_{3-\delta}$; 3 — $\text{La}_{0,35}\text{Sr}_{0,65}\text{Co}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$; 4 — $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$; 5 — $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_{3-\delta}$; 6 — $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_{3-\delta}$ [78]

Кривая изменения массы оксида со временем обрабатывалась по соотношению

$$[W(t) - W(0)] / [W(\infty) - W(0)] = 8/\pi^2 \exp(\pi^2 D t / L^2), \quad (2.50)$$

где D — коэффициент химической диффузии кислорода; L — толщина образца.

На рис. 2.31 представлена температурная зависимость коэффициентов химической диффузии кислорода $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ при различных значениях x и y . Видно, что наибольший коэффициент диффузии имеет состав $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ и наименьший — $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_{3-\delta}$. Коэффициенты составов $\text{La}_{0,35}\text{Sr}_{0,65}\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0,35}\text{Sr}_{0,65}\text{Co}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_{3-\delta}$ находятся между этими значениями.

2.8. ПЕРЕНОС КИСЛОРОДА ЧЕРЕЗ ГРАНИЦУ КОБАЛЬТИТА И ТВЕРДОГО КИСЛОРОДНО-ИОННОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

В работе [79] исследован транспорт кислорода в тонкой пленке $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$, нанесенной лазерным испарением на монокристалл $\text{ZrO}_2 + 9,5 \text{ мол. \% } \text{Y}_2\text{O}_3$. Пленки исследовали в обогащенном ^{18}O при $P_{\text{O}_2} = 20 \text{ кПа}$ и температурном интервале $300 \dots 400^\circ\text{C}$ методом вторичной ионной спектроскопии глубины профиля. В результате вычислений получены следующие параметры: коэффициент обмена кислорода на границе $k_{\text{пленка/газ}} = 7,6 \cdot 10^{-10} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ и на границе твердый электролит/пленка $k_{\text{объем/пленка}} = 7,5 \cdot 10^{-9} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$; коэффициент диффузии кислорода в пленке $D_{\text{пленка}} = 3,0 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ и в электролите $D_{\text{объем}} = 1,6 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

Сопротивление барьера на границе кобальтита и твердого электролита меньше сопротивления реакции на границе газ — пленка. Энергия активации барьера в интервале температур $300 \dots 400^\circ\text{C}$ ($\sim 1,6 \text{ эВ}$), значительно больше, чем энергия активации коэффициента диффузии кислорода ($\sim 1 \text{ эВ}$) [79].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ветрова Т. И., Шишань Ц., Вишняков А. В. Диффузия кислорода в феррате и кобальтите стронция // Журнал физ. химии. 1998. Т. 72, № 2. С. 253—258.
2. Crank J. The mathematics of diffusion. Oxford Univ. Press. L., 1975.
3. Ishigaki T., Yamauchi Sh., Kishio K. et al. Diffusion of oxide ion vacancies in perovskite-type oxides // J. Solid State Chem. 1988. Vol. 73, N 2. P. 179—187.
4. Хартон В. В., Скилков С. А., Николаев А. В. и др. Ионный перенос в твердых растворах $\text{Sr}(\text{Ba})\text{CoO}_{3-\delta}$ // Неорган. мат-лы, 1994. Т. 30, № 7. С. 967—971.
5. Ващук В. В., Зинкевич М. В. Химическая диффузия кислорода в перовскитоподобном оксиде стронция-кобальта (SrCoO_x) // Тез.докл. XI Совещ. по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле. Минск, 1992. С. 24—25.
6. Miura N., Murae H., Kusaba H. et al. Oxygen permeability and phase transformation of $\text{Sr}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{CoO}_{2.5+\delta}$ // J. Electrochem. Soc. 1999. Vol. 146, N 7. P. 2581—2586.
7. Kim S., Yang Y. L., Jacobson A. J., Abeles B. Diffusion and surface exchange coefficients in mixed ionic electronic conducting oxides from the pressure dependence of oxygen permeation // Solid State Ionics. 1998. Vol. 106, N 3—4. P. 189—195.
8. Brinkman H. W., Kruidhof H., Burggraaf A. J. Mixed conducting yttrium-barium-cobalt-oxide for high oxygen permeation // Solid State Ionics. 1994. Vol. 68, N 3—4. P. 173—176.
9. Хартон В. В., Асташко В. В., Жук П. П. и др. Кислородопроницаемые материалы $\text{SrCo}(\text{Me})\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Me} = \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Ni}$) // Бецзі. АН Беларусі. Сяр. хім. навук. 1992. N 3—4. С. 70—75.
10. Mobius H. H. Oxygen current density coefficient of oxidic materials as a parameter for selection in development of electrodes with solid electrolytes // Int. Soc. Electrochem. 37 Meet. Vilnius, Aug. 24—31, 1986. Extend. Abstr. Vol. S. 1. P. 136—139.
11. Qiu L., Lee T. H., Liu L.-M., Yang Y. L., Jacobson A. J. Oxygen permeation studies of $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ // Solid State Ionics. 1995. Vol. 76, N 3—4. P. 321—329.
12. Bouwmeester H. J. M., Kruidhof H., Burggraaf A. J. Importance of the surface exchange kinetics as rate limiting step in oxygen permeation through mixed-conducting oxides // Solid State Ionics. 1994. Vol. 72, Pt. 2. P. 185—194.
13. Хартон В. В., Наумович Е. Н. Зависимость кислородопроницаемости перовскитоподобных оксидов $\text{SrCo}(\text{M})\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}$) от парциального давления кислорода // ДАН Беларусі. 1993. Т. 37, № 5. С. 57—60.
14. Зинкевич М. В., Ващук В. В. Исследование кислородионной проводимости в перовскитоподобном оксиде стронция-кобальта // Электрохимия. 1992. Т. 28, № 12. С. 1800—1805.
15. Хартон В. В., Асташко В. В., Жук П. П. и др. Физико-химические свойства твердых растворов $\text{SrCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$ // Изв. АН Беларусі. 1992. № 1. С. 47—50.

16. Хартон В. В., Николаев А. В., Наумович Е. Н., Самохвал В. В. Электронная и кислородионная проводимость твердых растворов $\text{SrCo}(\text{Fe}, \text{Cu})\text{O}_{3-\delta}$ // Неорган. мат-лы. 1994. Т. 30, № 4. С. 525—529.
17. Хартон В. В., Наумович Е. Н., Николаев А. В. и др. Электрохимические свойства смешанных проводников $\text{SrCo}(\text{Fe}, \text{Cu})\text{O}_{3-\delta}$ // Электрохимия, 1993. Т. 29, № 10. С. 1201—1209.
18. Kharton V. V., Tikhonovich V. N., Shuangbao L. et al. Ceramic Microstructure and Oxygen Permeability of $\text{SrCo}(\text{Fe}, \text{M})\text{O}_{3-\delta}$ M = Cu, Cr) Perovskite Membranes // J. Electrochem. Soc. 1998. V. 145, N 4. P. 1363—1373.
19. Diethelm S., Closset A., Vanherle J. et al. Study of oxygen exchange and transport in mixed conducting cobaltates by electro-chemical impedance spectroscopy // Solid State Ionics. 2000. Vol. 135, N 1—4. P. 613—618.
20. Nisancioglu K., Gur T. M. Potentiostatic step technique to study ionic transport in mixed conductors // Solid State Ionics. 1994. Vol. 72. Pt. 2. P. 199—203.
21. Chen C. H., Kruidhof H., Bouwmeester H. J. M., Burggraaf A. J. Ionic conductivity of perovskite LaCoO_3 measured by oxygen permeation technique // J. Appl. Electrochem. 1997. Vol. 27, N 1. P. 71—75.
22. Figueiredo F. M., Marques F. M. B., Frade J. R. Electrochemical permeability of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ materials // Solid State Ionics. 1998. Vol. 111, N 3—4. P. 273—281.
23. Yamamoto O., Takeda Y., Kanno R., Noda M. Perovskite-type oxides as oxygen electrodes for high temperature oxide fuel cells // Solid State Ionics. 1987. Vol. 22, N 2—3. P. 241—246.
24. Mizusaki J., Mima Y., Yamauchi S., Fueki K. Nonstoichiometry of the perovskite-type Oxides $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ // J. Solid State Chem. 1989. Vol. 80, N 1. P. 102—107.
25. Seppanen M., Kyto M., Taskinen P. Defect structure and nonstoichiometry of lanthanum cobaltate (LaCoO_3) // Scand. J. Metall. 1980. Vol. 9, N 1. P. 3—11.
26. Ishigaki T., Yamauchi S., Mizusaki J. et al. Tracer diffusion coefficient of oxide ions in LaCoO_3 single crystals // J. Solid State Chem. 1984. Vol. 54, N 1. P. 100—107.
27. Kruidhof H., Bouwmeester H. J. M., Doorn R. H. E., Burggraaf A. J. Influence of order-disorder transitions on oxygen permeability through selected nonstoichiometric perovskite-type oxides // Solid State Ionics. 1993. Vol. 63—65, N 1—4. P. 816—822.
28. Zeng Y., Lin Y. S. A transient TGA study on oxygen permeation properties of perovskite-type ceramic membrane // Solid State Ionics. 1998. Vol. 110, N 3—4. P. 209—221.
29. Bouwmeester H. J. M., Brikman H. W., Doorn P. H. E. et al. // Proc. 3rd Inter. conf. on inorganic membranes. WPI / Ed. M. A. Worcester. 1994. P. 509—515.
30. Teraoka Y., Zhang H.-M., Furukawa S., Yamazoe N. Oxygen permeation through perovskite-type oxides // Chemistry Letts. 1985. N 11. P. 1743—1746.
31. Itoh N., Kato T., Uchida K., Haraya K. Preparation of pore-free disk of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ mixed conductor and its oxygen permeability // J. Membr. Sci. 1994. Vol. 92, N 3. P. 239—246.
32. Хартон В. В., Наумович Е. Н., Жук П. П. и др. Физико-химические и электрохимические свойства электродных материалов $\text{Ln}(\text{Sr})\text{CoO}_3$ // Электрохимия. 1992. Т. 28, № 11. С. 1693—1702.

33. Хартон В. В., Жук П. П., Демин А. К. и др. Физико-химические свойства $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Gd}$) // Ионика твердого тела. Екатеринбург, 1993. С. 3—13.
34. Zipprich W., Wiemhofer H.-D. Measurement of ionic conductivity in mixed conductivity in mixed conducting compounds using solid electrolyte microcontacts // Solid State Ionics. 2000. Vol. 135, N 1—4. P. 699—707.
35. Kontoulis I., Steele B. C. H. Determination of oxygen diffusion in solid Ag by electrochemical technique // Solid State Ionics. 1991. Vol. 47, N 3—4. P. 317—324.
36. Ramanarayanan T. A., Rapp R. The diffusivity and solubility of oxygen in liquid tin and solid silver and the diffusivity of oxygen in solid nickel // Metallurg. Trans. 1972. Vol. 3, N 12. P. 3239—3246.
37. Carter S., Selcuk A., Chater J. et al. Oxygen transport in selected nonstoichiometric perovskite-structure oxides // Solid State Ionics. 1992. Vol. 53—56, Pt 1. P. 597—605.
38. Kharton V. V., Naumovich E. N., Vecher A. A., Nikolaev A. V. Oxide ion conduction in solid solutions $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd}$) // J. Solid State Chem. 1995. Vol. 120, N 1. P. 128—136.
39. Van Doorn R. H. E., Bouwmeester H. J. M., Burggraaf A. J. Kinetic decomposition of $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CoO}_{3-\delta}$ perovskite membranes during oxygen permeation // Solid State Ionics. 1998. Vol. 111, N 3—4. P. 263—272.
40. Petrov A. N., Cherepanov V. A., Kononchuk O. F., Gavrilova L. Ya. Oxygen nonstoichiometry of $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0 < x < 0.6$) // J. Solid State Chem. 1990. Vol. 87, N 1. P. 69—76.
41. Petrov A. N., Cherepanov V. A., Zuyev A. Yu., Zhukovsky V. M. Thermo-dynamic stability of ternary oxides in $\text{Ln}-\text{M}-\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd}$; $\text{M} = \text{Co, Ni, Cu}$) systems // J. Solid State Chem. 1988. Vol. 77, N 1. P. 1—14.
42. Compaan K., Haven Y. Correlation factors for diffusion in solids // Trans. Faraday Soc. 1956. Vol. 52, N 6. P. 786—801.
43. Mizusaki J., Yoshihiro M., Yamauchi S., Fueki K. Nonstoichiometry and defect structure of the perovskite-type oxides $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ // J. Solid State Chem. 1985. Vol. 58, N 2. P. 257—266.
44. Ezin A. N., Kurumchin E. Kh., Murygin I. V. et al. The types of surface exchange and diffusion of oxygen in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_{3-\delta}$ // Solid State Ionics. 1998. Vol. 112, N 1—2. P. 117—122.
45. Ezin A. N., Tsidilkovski V. I., Kurumchin E. Kh. Isotopic exchange and diffusion of oxygen in oxides with different bulk and subsurface diffusivities // Solid State Ionics. 1996. Vol. 84, N 1—2. P. 105—112.
46. Курумчин Э. Х., Вдовин Г. К., Цидильковский В. И. и др. Изотопный обмен и диффузия кислорода в $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{SrO}_{3-\delta}$ // Электрохимия. 1997. Т. 33, N 3. С. 293—297.
47. Carter S., Selcuk A., Chater K. J., Kajda J. et al. Oxygen transport in selected nonstoichiometric perovskite-structure oxides // Solid State Ionics. 1992. Vol. 53—56, pt. 1. P. 597—605.
48. Ishigaki T., Yamauchi S., Kishio K. et al. Diffusion of oxide ion vacancies in perovskite-type oxides // J. Solid State Chem. 1988. Vol. 73, N 1. P. 179—189.
49. Kilner J. A. Fast oxygen transport in acceptor doped oxides // Solid State Ionics. 2000. Vol. 129, N 1—4. P. 13—23.
50. Van Doorn R. H. E., Fullarton I. C., de Souza R. A. et al. Surface oxygen exchange of $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CoO}_{3-\delta}$ // Solid State Ionics. 1997. Vol. 96, N 1—2. P. 1—7.

51. Ishihara T., Kilner J. A., Honda M. et al. Oxygen surface exchange and diffusion in LaGaO_3 based perovskite type oxides // *Solid State Ionics*. 1998. Vol. 113—115, pt. 1. P. 593—600.
52. Kilner J. A., Sirman J. D., Manning P. S. Oxygen exchange and diffusion in materials with the fluorite structure // *Proc. Electrochem. Soc.* 1998. Vol. 97, N 24. (Ionic and Mixed Conducting Ceramics). P. 560—571.
53. Mizusaki J., Yasuda I., Shimayama J. et al. Electrical conductivity, defect equilibrium and oxygen vacancy diffusion coefficient of lanthanum calcium aluminum oxide ($\text{La}_{1-x}\text{Ga}_x\text{AlO}_{3-\delta}$) single crystals // *J. Electrochem. Soc.* 1993. Vol. 140, N 2. P. 467—471.
54. Adler S. B. Mechanism and kinetics of oxygen reduction on porous $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ // *Solid State Ionics*. 1998. Vol. 111, N 1—2. P. 125—134.
55. Van Buren F. R., Broers G. H. J., Bouman A. J., Boesveld C. The electrochemical determination of oxygen ion diffusion coefficients in $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-y}$. Experimental results and related properties // *J. Electroanal. Chem.* 1978. Vol. 88, N 3. P. 353—361.
56. Kharton V. V., Naumovich E. N., Vecher A. A., Nikolaev A. V. Oxide ion conduction in solid solutions $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ (Ln = La, Pr, Nd) // *J. Solid State Chem.* 1995. Vol. 120, N 1. P. 128—136.
57. Хартон В. В., Демян А. К. Свойства твердых растворов $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($0 < x < 0,5$) // *Неорган. мат-лы*. 1993. Т. 29, № 2. С. 278—281.
58. Чеботин В. Н. Химическая диффузия в твердых телах. М.: Наука, 1989. 208 с.
59. Kharton V. V., Kovalevsky A. V., Tikhonovich V. N. et al. Mixed electronic and ionic conductivity of LaCo(M)O_3 (M = Ga, Cr, Fe or Ni). II. Oxygen permeation through Cr and Ni-substituted LaCoO_3 // *Solid State Ionics*. 1998. Vol. 110, N 1—2. P. 53—60.
60. Kharton V. V., Viskup A. P., Bochkov D. M. et al. Mixed electronic and ionic conductivity of LaCo(M)O_3 (M = Ga, Cr, Fe or Ni). III. Diffusion of oxygen through $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ni}_y\text{O}_{3+\delta}$ ceramics // *Solid State Ionics*. 1998. Vol. 110, N 1—2. P. 61—68.
61. Ковалевский А. В., Хартон В. В., Наумович Е. Н. Ионная и электронная проводимость керамики Ce (Gd, Co) $\text{O}_{2-\delta}$ // *Неорган. мат-лы*. 1996. Т. 32, № 11. С. 1401—1405.
62. Teraoka Y., Nobunaga T., Okamoto. et al. Influence of constituent metal cations in substituted LaCoO_3 on mixed conductivity and oxygen permeability // *Solid State Ionics*. 1991. Vol. 48, N 3—4. P. 207—212.
63. Teraoka Y., Zhang H.-M., Okamoto K., Yamazoe N. Mixed ionicelectronic conductivity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ perovskite-type oxides // *Mat. Res. Bull.* 1998. Vol. 23, N 1. P. 51—58.
64. Teraoka Y., Zhang H.-M., Fukurawa S., Yamazoe N. Oxygen permeation through perovskite-type oxides // *Chem. Lett. Chem. Soc. Jap.* 1985, N 11. P. 1743—1746.
65. Teraoka Y., Furukawa S., Zhang H.-M., Yamazoe N. Oxygen permeability of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ perovskite-type oxides // *J. Chem. Soc. Japan*. 1988. N 7. P. 1084—1089.
66. Ullmann H., Trofimenko N. Composition, structure and transport properties of perovskite-type oxides // *Solid State Ionics*. 1999. Vol. 119, N 1—4. P. 1—8.
67. Stevenson J. W., Armstrong T. R., Carneim R. D. et al. Electrical properties of mixed conducting perovskites $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (M = Sr, Ba, Ca) // *J. Electrochem. Soc.* 1996. Vol. 143, N 9. P. 2722—2729.

68. Олейников Н. Н., Кецко В. А., Олейников П. Н. и др. Синтез и транспортные свойства кислородсодержащей керамики на основе замещенных кобальтитов лантана // Докл. РАН. 1999. Т. 369, № 2. С. 207—209.
69. Miura N., Okamoto Y., Tamaki J. et al. Oxygen semipermeability of mixed-conductive oxide thick-film prepared by slip casting // Solid State Ionics. 1995. Vol. 79, N 3—4. P. 195—200.
70. Lane J. A., Benson S. J., Waller D., Kilner J. A. Oxygen transport in $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ // Solid State Ionics. 1999. Vol. 121, N 1—4. P. 201—208.
71. Li Sh., Jin W., Xu N., Shi J. Synthesis and oxygen permeation properties of $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ membranes // Solid State Ionics. 1999. Vol. 124, N 1—2. P. 161—170.
72. Shaw C. K. M., Kilner J. A., Skinner S. J. Mixed cobalt and nickel containing perovskite oxide for intermediate temperature electrochemical applications // Solid State Ionics. 2000. Vol. 135, N 1—4. P. 765—769.
73. De Souza R. A., Kilner J. A. Oxygen transport in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ perovskites. Pt. 1. Oxygen tracer diffusion // Solid State Ionics. 1998. Vol. 106, N 3—4. P. 175—187.
74. Benson S. J., Waller D., Kilner J. A. Degradation of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ in carbon dioxide and water atmospheres // J. Electrochem. Soc. 1999. Vol. 146, N 4. P. 1305—1309.
75. Ftikos Ch., Carter S., Steele B. C. H. Mixed electronic/ionic conductivity of the solid solution lanthanum strontium cobalt nickel oxide ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$) ($x = 0.4; 0.5; 0.6$ and $y = 0.2; 0.4; 0.6$) // J. Eur. Ceram. Soc. 1993. Vol. 12, N 1. P. 79—86.
76. Ishigaki T., Yamauchi S., Kishio K. et al. Diffusion of oxide ion vacancies in perovskite-type oxides // J. Solid State Chem. 1988. Vol. 73, N 1. P. 179—187.
77. Xu S. J., Thomson W. J. Oxygen permeation rates through ion-conducting perovskite membranes // Chem. Eng. Sci. 1998. Vol. 54, N 20. P. 3839—3850.
78. Sekido S., Tachibana H., Yamamura Y., Kambara I. Electric-ionic conductivity in perovskite-type oxides $\text{Sr}_x\text{La}_{1-x}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ // Solid State Ionics. 1990. Vol. 37, N 4. P. 253—259.
79. Mims C. A., Joos N. I., Heide P. A. W. et al. Oxygen transport in oxide thin film structures. Oriented $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-x}$ on single-crystal yttria-stabilized zirconia // Electrochem. Sol. State Lett. 2000. Vol. 3, N 1. P. 59—61.

3.1. МАНГАНИТЫ ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

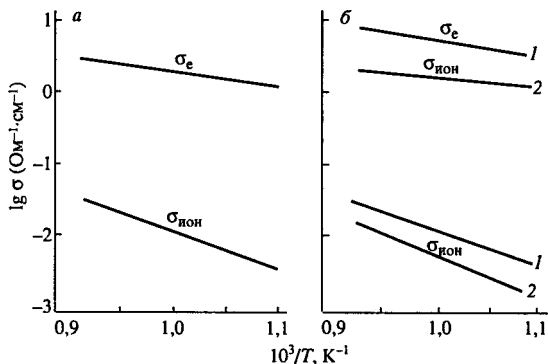
3.1.1. Кислородно-ионная проводимость $\text{SrMnO}_{3-\delta}$, $\text{SrMn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{Sr}_{0,8}\text{Na}_{0,2}\text{MnO}_{3-\delta}$

В работе [1] исследована кислородно-ионная проводимость $\text{SrMnO}_{3-\delta}$, $\text{SrMn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{Sr}_{0,8}\text{Na}_{0,2}\text{MnO}_{3-\delta}$ с помощью следующей электрохимической ячейки:

$$-P_{\text{O}_2}(1), \text{Ag} | \text{образец} | \text{т. э.} | \text{Ag}, P_{\text{O}_2}(2) +, \quad (3.1)$$

где т. э. — твердый электролит; $P_{\text{O}_2}(1)$ — аргон с $P_{\text{O}_2} = 10$ Па и $P_{\text{O}_2}(2) = 0,21 \cdot 10^5$ Па (воздух). В качестве твердого электролита использован состав из системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3$.

Полученные значения кислородно-ионной и электронной проводимостей $\text{SrMnO}_{3-\delta}$, $\text{SrMn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{Sr}_{0,8}\text{Na}_{0,2}\text{MnO}_{3-\delta}$ приведены на рис. 3.1. Энергия активации кислородно-ионной проводимости составляет 96,2 кДж/моль для $\text{SrMnO}_{3-\delta}$. Видно, что замещение марганца кобальтом увеличивает в основном электронную проводимость, а не кислородно-ионную.



Концентрация кислородно-ионных вакансий в $\text{SrMn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ в общем не изменяется по сравнению с

Рис. 3.1. Кислородно-ионная и электронная проводимости $\text{SrMnO}_{3-\delta}$ (воздух) (а) и $\text{SrMn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (1) и $\text{Sr}_{0,8}\text{Na}_{0,2}\text{MnO}_{3-\delta}$ (2) (воздух) (б) [1]

$\text{SrMnO}_{3-\delta}$. Замещение стронция на натрий не эффективно для повышения кислородно-ионной проводимости, так как уменьшает последнюю. Кроме того, замещение стронция натрием приводит к увеличению концентрации Mn^{4+} и снижает общую концентрацию кислородных вакансий в кристалле.

3.2. КОЭФФИЦИЕНТЫ ДИФФУЗИИ КИСЛОРОДА В СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОМ $\text{LaMnO}_{3\pm\delta}$ И С ДЕФИЦИТОМ ЛАНТАНА В А-ПОЗИЦИЯХ $\text{La}_{0,9}\text{MnO}_{3\pm\delta}$

Коэффициент диффузии кислорода в стехиометрическом $\text{LaMnO}_{3\pm\delta}$ и с дефицитом лантана в А-позициях, $\text{La}_{0,9}\text{MnO}_{3\pm\delta}$ исследован в работе [2] методом изотопного обмена ^{18}O газовой фазы с образцом при анализе профиля поверхности вторичной ионной масс-спектрометрией. Образцы плотностью больше 95 % обжигали в атмосфере $^{16}\text{O}_2$ (99,996 %) при тех же условиях, при которых проводился изотопный обмен. Длительность обжига была примерно в 10 раз больше времени последующего изотопного обмена. Изотопный обмен проводили в атмосфере, обогащенной ^{18}O (73,7 %), при нормальном давлении $1 \cdot 10^5$ Па в температурном интервале 700...1000 °С. Длительность обжига находилась в пределах 5—24 ч.

Коэффициенты определяли по соотношению, полученному Кренком при решении уравнения для диффузии в полубесконечную среду [3]:

$$C'(x, t) = \frac{C(x, t) - C_0}{C_{\text{газ}} - C_0} = \text{erfc} \left[\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}} \right] - \quad (3.2)$$

$$- \left[\exp \left(\frac{kx}{D^*} + \frac{k^2 t}{D^*} \right) \text{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D^* \cdot t}} + k \sqrt{\frac{t}{D^*}} \right) \right], \quad (3.2)$$

где $C'(x, t)$ — нормализованная концентрация ^{18}O ; $C(x, t)$ — концентрация кислорода ^{18}O в зависимости от глубины (x) и диффузионного времени (t); C_0 — естественная концентрация ^{18}O (0,20 %); C — концентрация ^{18}O в газе (73,7 %); D^* — коэффициент диффузии меченого атома кислорода, k — коэффициент обмена кислорода с поверхностью.

Для определения коэффициента диффузии кислорода по границам зерен вдоль изолированной, планарной и изотропной границ зерна в работе [4] предложено следующее соотношение:

$$D'_{\text{гp}} \delta = D^{*3/2} \tau^{1/2} \left[10^A \left(-\frac{\partial \ln C(x, \tau)}{\partial \eta^{6/5}} \right)^B \right], \quad (3.3)$$

где $\eta = \frac{x}{\sqrt{D \cdot t}}$; $D'_{\text{гp}}$ — коэффициент диффузии вдоль границы;

δ — ширина границы зерна; τ — время диффузии; параметры A и B зависят от экспериментальных значений наклона зависимости $\ln C(x, \tau)$ от $\eta^{6/5}$. Только данные в пределах $6 < \eta < 10$ можно использовать при вычислении коэффициента диффузии кислорода по границам зерен в соответствии с уравнением (3.3). Относительная величина $D'_{\text{гp}}$ и D^* определяется безразмерным параметром

$$\beta = \frac{D_{\text{гp}} \delta}{D^{*3/2} \tau^{1/2}}. \quad (3.4)$$

Результаты полученных значений D^* и k по соотношению (3.2) для $\text{La}_{0,9}\text{MnO}_{3\pm\delta}$ и $\text{LaMnO}_{3\pm\delta}$ приведены в табл. 3.1 и 3.2 соответственно.

Таблица 3.1

Рассчитанные параметры диффузии ^{18}O в $\text{La}_{0,9}\text{MnO}_3$ при 10^5 Па [2]

Условие обмена ^{18}O	D^* , $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	k , $\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$	$D_{\text{гp}} \delta$, $\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$	β
706 °C, 24 ч	$(7,3 \pm 0,1) 10^{-16}$	$(2,3 \pm 0,1) 10^{-9}$	$(1,1 \pm 0,2) 10^{-20}$	1,7
801 °C, 11 ч	$(1,3 \pm 0,2) 10^{-14}$	$(1,2 \pm 0,3) 10^{-8}$	$(5,5 \pm 0,6) 10^{-18}$	4,4
897 °C, 5 ч 40 мин	$(2,0 \pm 0,3) 10^{-13}$	$(7,7 \pm 1,6) 10^{-8}$	$(2,9 \pm 0,4) 10^{-17}$	1,1
978 °C, 13 ч	$(1,9 \pm 0,2) 10^{-12}$	$(1,5 \pm 0,3) 10^{-7}$		

Таблица 3.2

Рассчитанные параметры диффузии кислорода ^{18}O $\text{LaMnO}_{3\pm\delta}$ при 10^5 Па [2]

Условие обмена ^{18}O	D^* , $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	k , $\text{см} \cdot \text{с}^{-1}$
706 °C, 24 ч	$(8,7 \pm 3,4) 10^{-16}$	$(2,6 \pm 0,5) 10^{-9}$
796 °C, 16 ч	$(7,7 \pm 2,2) 10^{-15}$	$(9,2 \pm 1,6) 10^{-9}$
896 °C, 8,5 ч	$(1,2 \pm 0,1) 10^{-13}$	$(4,8 \pm 0,3) 10^{-8}$

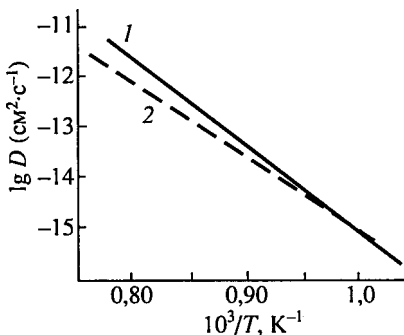


Рис. 3.2. Зависимость коэффициента диффузии кислорода $\text{LaMnO}_{3\pm\delta}$ (1) и $\text{La}_{0.9}\text{MnO}_{3\pm\delta}$ (2) от температуры [2]

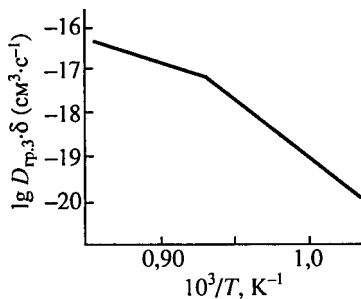


Рис. 3.3. Зависимость произведения коэффициента диффузии кислорода по границам зерен на ширину границы зерна в $\text{La}_{0.9}\text{MnO}_3$ от температуры [2]

Температурная зависимость диффузии кислорода (рис. 3.2) говорит о том, что коэффициенты диффузии кислорода в $\text{LaMnO}_{3\pm\delta}$ и $\text{La}_{0.9}\text{MnO}_{3\pm\delta}$ сравнимы между собой.

На рис. 3.3 представлена температурная зависимость произведения коэффициента диффузии кислорода по границам зерен на ширину границы зерна в $\text{La}_{0.9}\text{MnO}_3$, показывающая термически активированную зависимость.

Величины коэффициента диффузии по границам зерен на три порядка выше коэффициента диффузии в объеме $\text{La}_{0.9}\text{MnO}_3$ при предположении, что ширина границы зерна составляет порядка $\approx 1\text{ нм}$.

3.3. МАНГАНИТЫ ЛАНТАНОИДОВ, ДОПИРОВАННЫЕ ПО ПОДРЕШЕТКЕ A

3.3.1. Кислородно-ионная проводимость $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$

Кислородно-ионная проводимость $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ вычислена в работах [5, 6] по коэффициентам диффузии меченого кислорода D^* :

$$\sigma_{\text{ион}} = \frac{D^* N q_{\text{ион}}^2}{f \cdot kT}, \quad (3.5)$$

Таблица 3.3

Кислородно-ионная [5] и суммарная [8, 9] проводимости $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ при 900°C и $P_{\text{O}_2} = 10^5$ Па

Состав образца	σ_{O} , (Ом·см) ⁻¹	$\sigma_{\text{общ}}$, (Ом·см) ⁻¹	ι_0
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3+\delta}$	$8 \cdot 10^{-8}$	200	$4 \cdot 10^{-10}$
$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_{3-\delta}$	$5 \cdot 10^{-7}$	300	$2 \cdot 10^{-9}$
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_{3-\delta}$	$4 \cdot 10^{-3}$	1200	$4 \cdot 10^{-6}$
$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$	$1 \cdot 10^{-1}$	800	$2 \cdot 10^{-4}$

Таблица 3.4

Величины кислородно-ионной проводимости, коэффициентов диффузии кислорода и кислородных вакансий [10]

Состав образца	t , $^\circ\text{C}$	D^* , см ² ·с ⁻¹	D_V , см ² ·с ⁻¹	V_{O} , см ³ (по (3,5))	σ_{O} , (Ом·см) ⁻¹
$\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{MnO}_{3\pm\delta}$	900	$2,44 \cdot 10^{-13}$	$9,67 \cdot 10^{-6}$	$1,80 \cdot 10^{15}$	$1,10 \cdot 10^{-7}$
$\text{La}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{MnO}_{3\pm\delta}$	1000	$4,78 \cdot 10^{-12}$	$3,02 \cdot 10^{-5}$	$1,19 \cdot 10^{16}$	$2,09 \cdot 10^{-6}$
$\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_{3\pm\delta}$	900	$1,27 \cdot 10^{-12}$	$8,06 \cdot 10^{-6}$	$1,16 \cdot 10^{16}$	$5,93 \cdot 10^{-7}$
$\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_{3\pm\delta}$	1000	$1,33 \cdot 10^{-11}$	$2,79 \cdot 10^{-5}$	$3,52 \cdot 10^{16}$	$5,76 \cdot 10^{-6}$

где $D^* = f \cdot D_V n_V$; D_V — коэффициент диффузии кислородных вакансий, f^* — фактор корреляции меченых атомов кислорода (при предположении, что он не зависит от n_V , n_V — доли кислородных вакансий в анионных узлах) и равен 0,69 [7]; N — концентрация анионных узлов.

Результаты вычислений кислородно-ионной проводимости чисел переноса ионов кислорода и концентрации кислородных вакансий приведены в табл. 3.3 и 3.4. Концентрации вычисляли по соотношению

$$[V_{\text{O}}] = \frac{[V_{\text{O}}^*] D^*}{f D_V} \quad (3.6)$$

Из табл. 3.3 следует, что кислородно-ионная проводимость манганитов на 9—10 порядков меньше общей электронной проводимости, а у $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3+\delta}$ меньше ионной проводимости, а у $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_{3-\delta}$ в $5 \cdot 10^4$ раза. Согласно табл. 3.4, коэффициент самодиффузии кислорода увеличивается в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ с увеличением значения x , а кислородно-ионная проводимость при $P_{\text{O}_2} =$

$= 1,33 \cdot 10^4$ Па меньше $10^{-7}—10^{-6}$ (Ом·см) $^{-1}$ в температурном интервале 900...1000 °С.

Кислородно-ионная проводимость $\text{La}_{0,81}\text{Sr}_{0,09}\text{MnO}_3$ исследована в работе [11] методом Хебба—Вагнера. Пленки этого соединения получены лазерным напылением на монокристалл цирконий-иттриевого твердого электролита. Условия напыления следующие:

Лазер.....	KrF
Длина волны, нм	248
Частота, Гц	10
Плотность энергии, Дж/см ²	~ 10
Давление кислорода, Па.....	~ $1,33 \cdot 10^{-2}$
Мишень	Синтезированная пластина ($\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}$) _{0,9} MnO_3
Подложка.....	Монокристалл цирконий-иттриевого твердого электролита
Температура подложки, °С.....	800

Измерениями импеданса в зависимости от толщины пленки в интервале значений от 0,1 до 3 мкм показано, что пленка не содержит пор и трещин и сопротивление пленки прямо пропорционально толщине:

$$R = k \cdot l. \quad (3.7)$$

На рис. 3.4 представлена зависимость кислородно-ионной проводимости $\text{La}_{0,81}\text{Sr}_{0,09}\text{MnO}_{3-\delta}$ от активности кислорода, определенная методом Хебба—Вагнера по соотношению

$$\sigma_{\text{ион}} = L(\partial I / \partial E)_{\chi=L}, \quad (3.8)$$

где I — катодный ток; L — толщина пленки; E — электродный потенциал относительно кислородного электрода $P_{\text{O}_2} = 10^5$ Па. Видно, что σ_i зависит от активности кислорода в степени $-1/2$ ($\sigma_{\text{ион}} = \sigma_0 \times a^{-1/2}$), для $\text{La}_{0,81}\text{Sr}_{0,09}\text{MnO}_3$ она равна $5,9 \cdot 10^{-8}$ (Ом·см) $^{-1}$ при 800 °С.

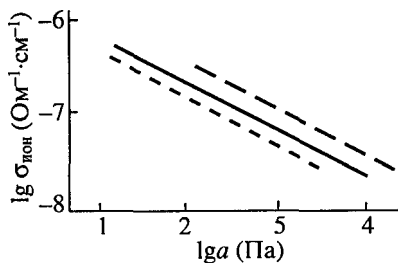


Рис. 3.4. Зависимость кислородно-ионной проводимости $\text{La}_{0,81}\text{Sr}_{0,09}\text{MnO}_{3-\delta}$ от активности кислорода, вычисленной по поляризационному методу Хебба—Вагнера [6]

3.3.2. Кислородопроницаемость $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$

В работах [12—16] исследована кислородопроницаемость $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ в температурном интервале 960...1200 К при перепаде давлений кислорода между $2 \cdot 10^4$ и $1 \cdot 10^3$ Па с внешней и внутренней стороны измерительной ячейки. Исследования проводили с помощью электрохимической ячейки, оснащенной электрохимическим насосом и датчиком кислорода [17] при условии эквивалентности потока кислорода, удаляемого из ячейки насосом, потоку кислорода, проникающему через герметично присоединенный образец из-за ионного транспорта. Время достижения стационарного состояния в ячейке составляло от 1 до 6 ч.

Значения кислородопроницаемости вычисляли по формуле [18]:

$$J_{\text{O}_2} = \frac{RT}{16F^2} \frac{d}{S} \frac{I}{E}, \quad (3.9)$$

где J_{O_2} — кислородопроницаемость, моль·с⁻¹·см⁻¹; I — ток, проходящий через кислородно-ионную электрохимическую ячейку; d — толщина образца; S — эффективная площадь поверхности керамики из манганита; E — эдс электрохимического кислородного сенсора, определяемая соотношением

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_1}{P_2}, \quad (3.10)$$

где P_1 и P_2 — значения парциальных давлений кислорода с различных сторон керамического образца (P_1 равно атмосферному давлению $0,21 \cdot 10^5$ Па). Результаты исследования кислородопроницаемости представлены на рис. 3.5 и 3.6.

Зависимость J_{O_2} от парциального давления кислорода имеет типично нелинейную форму в координатах $\lg J_{\text{O}_2} - \lg P_{\text{O}_2}$ (рис. 3.5, а). Авторы [12] считают, что соотношение, полученное для плотности потока ионов кислорода j_0 (моль·с⁻¹·см⁻²) из (3.9) и (3.10)

$$j_0 = \frac{2J_{\text{O}_2}}{d} \ln \frac{P_1}{P_2}, \quad (3.11)$$

где P_1 и P_2 — парциальные давления кислорода снаружи и внутри ячейки соответственно, атм, может быть применено только для определенных значений парциальных давлений кислорода.

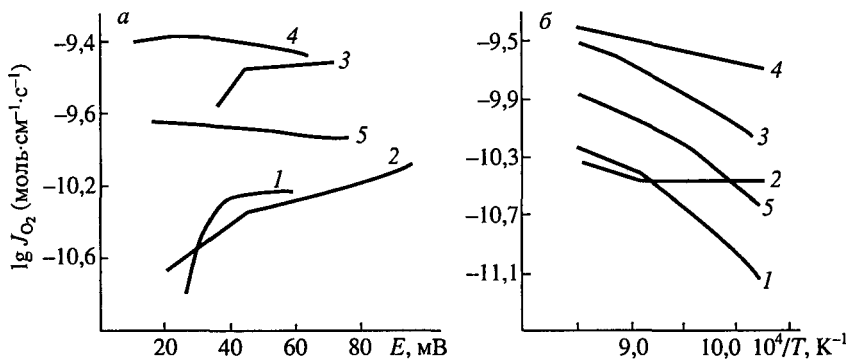


Рис. 3.5. Зависимость кислородопроницаемости $\text{La}_x\text{Sr}_y\text{MnO}_3$ от эдс кислородно-го датчика относительно воздушного электрода сравнения при 1170 ± 2 К (а) и от температуры $E = 50$ мВ (б), 4 — керамика со слоем платины [12]:

Кривая	1	2	3	4	5
x	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5
y	0,4	0,5	0,4	0,4	0,3

В работе [12] проведен анализ экспериментальных данных по кислородопроницаемости по следующим регрессионным моделям:

$$j_{\text{O}}(P_2) = k_1 \ln(P_1/P_2) + k_2; \quad (3.12)$$

$$j_{\text{O}}(P_2) = k_1 (P_1^m - P_2^m) + k_2; \quad (3.13)$$

$$j_{\text{O}}(P_2) = k_1 (P_1^{1/2} - P_2^{1/2}) + k_2; \quad (3.14)$$

$$j_{\text{O}}(P_2) = k_1 - (k_2/2) \ln(P_2) + (k_3/4) \ln^2(P_2), \quad (3.15)$$

где k_i , m — параметры регрессии; P_1 подразумевается постоянным.

Рис. 3.6. Зависимость кислородопроницаемости мембран от перепада давления кислорода ($P_1 = 0,21 \cdot 10^5$ Па): 1, 2, 3 — для $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ (LSM-6) при 1170 ± 2 К без обработки поверхности, с нанесенной платиной и слоем оксида празеодима, соответственно; 4, 5 — для $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ (LSM-5) при 1170 ± 2 К без обработки поверхности, с нанесенным слоем платины, соответственно; 6 — для керамики LSM-6 при 978 ± 2 К без обработки поверхности; 7, 8 — для керамики LSM-5 при 978 ± 2 К без обработки поверхности и с нанесенным платиновым слоем, соответственно; толщина мембраны $1,20 \pm 0,1$ мм [13]

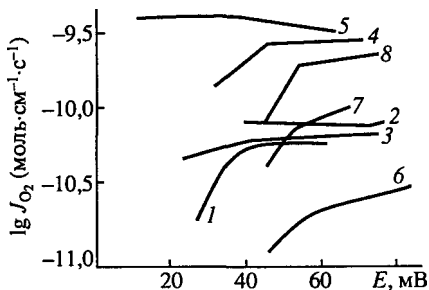


Таблица 3.5

**Параметры регрессионных моделей плотности кислородного потока
через манганиты в зависимости от парциального давления кислорода [12]**

Состав образца	T, K	Модель	Коэффициент, моль·с ⁻¹ ·см ⁻¹	$\delta \cdot 10^{-10}$	S, %	ρ
La _{0,6} Sr _{0,4} MnO ₃	980	(3.12)	$k_1 = (2,0 \pm 0,1)10^{-8}$ $k_2 = (-1,7 \pm 0,2)10^{-8}$	5,7	3,1	0,989
La _{0,6} Sr _{0,4} MnO ₃	980	(3.14)	$k_1 = (2,1 \pm 0,2)10^{-7}$ $k_2 = (-6,5 \pm 0,8)10^{-8}$	6,7	4,0	0,987
La _{0,6} Sr _{0,4} MnO ₃	980	(3.15)	$k_1 = (-8,1 \pm 0,8)10^{-8}$ $k_2 = (6,1 \pm 0,1)10^{-8}$ $k_3 = (-1,0 \pm 0,1)10^{-8}$	4,2	1,4	0,998
La _{0,6} Sr _{0,4} MnO ₃	1100	(3.14)	$k_1 = (1,8 \pm 0,1)10^{-7}$ $k_2 = (-3,8 \pm 0,3)10^{-8}$	5,8	2,0	0,996
La _{0,6} Sr _{0,4} MnO ₃	1100	(3.15)	$k_1 = (-9,2 \pm 0,8)10^{-8}$ $k_2 = (8,8 \pm 0,1)10^{-8}$ $k_3 = (-1,6 \pm 0,3)10^{-8}$	3,9	1,3	0,999
La _{0,6} Sr _{0,4} MnO ₃	1170	(3.15)	$k_1 = (-1,6 \pm 0,2)10^{-7}$ $k_2 = (1,8 \pm 0,2)10^{-7}$ $k_3 = (-4,5 \pm 0,4)10^{-8}$	3,4	1,3	0,998
La _{0,5} Sr _{0,5} MnO ₃	980	(3.12)	$k_1 = (1,7 \pm 0,5)10^{-8}$ $k_2 = (-3,2 \pm 2)10^{-9}$	3,9	13,8	0,94
La _{0,5} Sr _{0,5} MnO ₃	980	(3.13)	$k_1 = (2,1 \pm 0,7)10^{-7}$ $m = 0,56 \pm 0,09$ $k_3 = (-4,3 \pm 0,3)10^{-8}$	6,3	2,1	0,997
La _{0,5} Sr _{0,5} MnO ₃	980	(3.15)	$k_1 = (1,2 \pm 0,5)10^{-8}$ $k_2 = (-2,1 \pm 0,1)10^{-8}$ $k_3 = (1,1 \pm 0,2)10^{-8}$	7,6	4,4	0,998

Примечание. δ — адекватность дисперсии; S — относительная ошибка модели; ρ — корреляционный коэффициент.

Модель (3.12) соответствует соотношению (3.11). Модели (3.13) и (3.14) получены авторами в предположении, что поток ионов пропорционален градиенту концентрации O^{2-} и что концентрация O^{2-} в слоях поверхности керамики C_1 и C_2 зависит линейно от P_1^m и P_2^m . Для модели (3.14) $m \equiv 1/2$. При получении модели (3.15) сделано предположение, что концентрация ионов кислорода в слоях поверхности манганита можно выразить адсорбционной изотермой Темкина [19]:

$$C_i = k_i \ln P_i + k_s. \quad (3.16)$$

Определенные в работе [12] результаты регрессионного анализа в соответствии с моделями (3.12)—(3.15) представлены в табл. 3.5.

Авторы [12] считают, что модель (3.15) наиболее адекватна процессу кислородопроницаемости манганитов среди использованных моделей.

Согласно полученным результатам, транспорт кислорода через керамику на основе манганита линейно лимитируется адсорбцией его на поверхности керамики. Нанесение платиновых слоев (5 мг/см^2) с обеих сторон манганитовой керамики, использованное для подтверждения предположения, что адсорбция кислорода является лимитирующей стадией транспорта кислорода, привело к значительному увеличению кислородопроницаемости и к изменению характера зависимости J_{O_2} от парциального давления кислорода. Нанесение слоев платины и оксида празеодима толщиной $\sim 5 \text{ мг·см}^2$ на керамики $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ приводит к повышению кислородопроницаемости мембраны (рис. 3.6).

Адсорбция препятствует транспорту кислорода в меньшей степени с ростом температуры. Так как, при $T > 1100 \text{ К}$ проницаемость керамических образцов, покрытых платиной, становится близкой к таковой керамических образцов без платинового покрытия (см. рис. 3.5, б).

Максимальную J_{O_2} кислородопроницаемость при $E = 50 \text{ мВ}$ датчика кислорода относительно воздушного электрода и 1170 К имеет керамика состава $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ (рис. 3.5, б). Кислородопроницаемости других исследованных манганитов близки между собой, а манганитов в $100\text{—}1000$ раз меньше, чем у кобальтитов лантана-стронция. В табл. 3.6 приведены значения кислородопроницаемости мембран $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$ [14].

Видно, что значения удельной кислородопроницаемости $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$ близки между собой, т. е. в данном случае справедливо соотношение (3.11).

Таблица 3.6

Кислородопроницаемость $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$ при $P_2 = 2,1 \cdot 10^4 \text{ Па}$ и $T = 1223 \text{ К}$ [14]

Толщина d , мм	$P_1 \cdot 10^{-4}$, Па	$J_{O_2} \cdot 10^{11}$, моль·см ⁻² ·с ⁻¹	$\lg J_{O_2}$, моль·см ⁻¹ ·с ⁻¹
0,5	0,42	4	-11,87
0,6	0,33	5	-11,84
0,6	1,1	3	-11,61

3.3.3. Коэффициенты самодиффузии кислорода в $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ (Me = Ca, Sr и Pr)

Коэффициенты самодиффузии кислорода D^* в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ исследованы в работах [2, 6, 20—23] при изменении величины x от 0,0 до 0,5 в температурном интервале 800...1000 °С диапазоне парциального давления кислорода $3,33 \cdot 10^3$ — $5,32 \cdot 10^4$ Па. Образцы вначале обжигали в кислороде, не содержащем ^{18}O , в течение 12 ч. Затем обжигали в атмосфере кислорода, обогащенного ^{18}O (содержание 20, 22,5 и 99,5 атм. % ^{18}O). Концентрационный профиль определяли вторичной масс-ионной спектроскопией, используя пучок ионов Cs^+ , ускоренных до 10 кВ. Интенсивность отрицательных ионов ^{16}O и ^{18}O фиксировали в зависимости от времени распыления. Глубину кратера после вторичной масс-ионной спектроскопии измеряли профилометром.

Глубина проникновения ^{18}O увеличивалась с повышением температуры обжига (рис. 3.7, а), следовательно, концентрация ^{18}O в газовой фазе соответствовала таковой на поверхности образца. То есть изотопный обмен между газом и твердой фазой был более быстрым по сравнению с диффузией ионов кислорода в объеме и поверхность образца приходила в равновесие с окружающим газом почти мгновенно.

Поскольку толщина образца была значительно больше, чем глубина проникновения ^{18}O , то результаты были проанализированы в работе [6] моделью диффузии в полубесконечную среду.

Коэффициент самодиффузии кислорода D^* определяли обработкой экспериментальных кривых методом наименьших квадратов по соотношению, полученному в работе [3]:

$$\frac{C - C_0}{C_r - C_0} = \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}}\right), \quad (3.17)$$

где C — концентрация ^{18}O в зависимости от глубины профиля (x) и времени диффузии (t); C_0 — естественная концентрация ^{18}O в кислороде; C_r — концентрация ^{18}O в газе.

Глубина проникновения ^{18}O (рис. 3.7, б) увеличивалась с уменьшением P_{O_2} , за исключением данных при $P_{\text{O}_2} = 6,65 \cdot 10^3$ Па, т. е. коэффициент диффузии ^{18}O D^* увеличивался с уменьшением P_{O_2} . Отклонение данных при $P_{\text{O}_2} = 6,65 \cdot 10^3$ Па от отмеченной выше закономерности объясняется тем, что скорость поверхно-

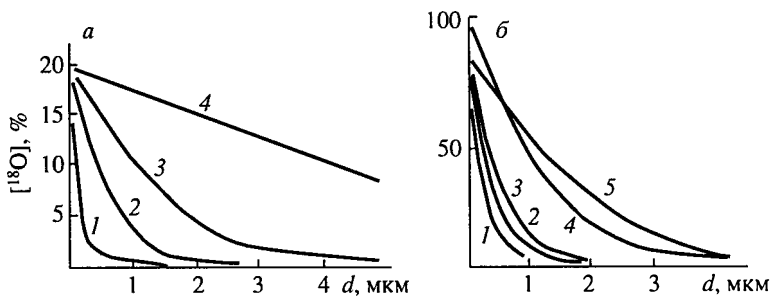


Рис. 3.7. Зависимости концентрации ^{18}O от глубины профиля проникновения ^{18}O в $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ при различных температурах обжига образца ($P_{\text{O}_2} = 1,33 \cdot 10^4$ Па, $C_r(^{18}\text{O}) = 20\%$, $t_{\text{обж}} = 1200$ с — а) и давления ($t = 1000$ °С, $C_r(^{18}\text{O}) = 99,5\%$, $t_{\text{обж}} = 600$ с — б) [6].
 т, °С: 1 — 800, 2 — 900, 3 — 1000, 4 — 1100 (а); P_{O_2} , Па: 1 — $6,65 \cdot 10^3$, 2 — $5,32 \cdot 10^4$, 3 — $2,66 \cdot 10^4$, 4 — $1,33 \cdot 10^5$, 5 — $3,33 \cdot 10^5$ (б)

стной реакции частично лимитирует общую скорость кислородного транспорта и поверхность образца находится не в равновесии с газовой фазой. Коэффициент диффузии D^* и коэффициент обмена кислорода с поверхностью в этом случае определяли обработкой экспериментальных кривых методом наименьших квадратов по соотношению (3.2).

Зависимость коэффициента самодиффузии кислорода в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ при $P_{\text{O}_2} = 1,33 \cdot 10^4$ Па от температуры представлена на рис. 3.8, а при изменении значения x от 0,05 до 0,5.

Величина коэффициента диффузии при 1000 °С находится в пределах 10^{-12} — 10^{-11} см²/с, что на три порядка меньше таковой в кобальтах со структурой перовскита. Вычисленные из этих кривых энергии активации равны 265, 278, 253 и 266 кДж/моль для $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ при $x = 0,05$; 0,10; 0,15 и 0,20, соответственно. На рис. 3.8, б представлена зависимость коэффициента самодиффузии кислорода в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ от P_{O_2} .

Хотя экспериментальные данные имеют разброс (особенно при $x = 0,05$ и 0,15 и при низких давлениях P_{O_2}), заметно, что коэффициент самодиффузии кислорода уменьшается с ростом его парциального давления. Отрицательная степенная зависимость от P_{O_2} предполагает, что ионы кислорода в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ диффундируют по вакансионному механизму.

Изменение коэффициента самодиффузии кислорода в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ в зависимости от x приведено на рис. 3.9. Видно, что его значение увеличивается при $x > 0,5$.

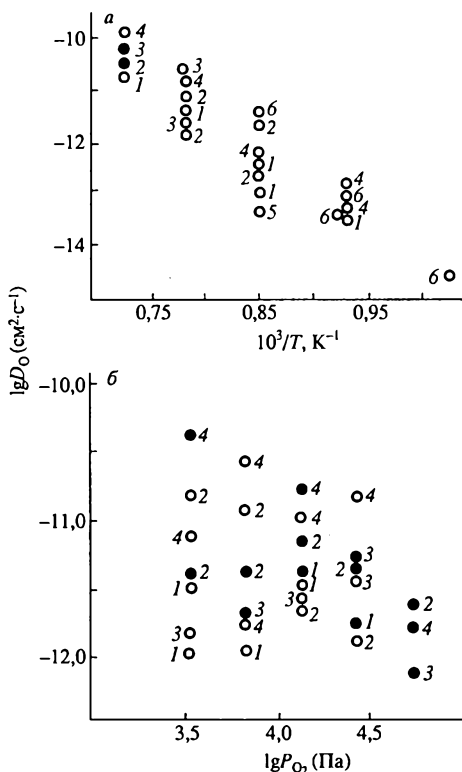


Рис. 3.8. Зависимость коэффициента диффузии ^{18}O от температуры. a — $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$; x : 1 — 0,05; 2 — 0,1; 3 — 0,15; 4 — 0,2 [6]; 5 — 0,35; $P_{\text{O}_2} = 10^5$ Па [20]; 6 — 0,5, $P_{\text{O}_2} = 10^5$ Па [20]; b : $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3,8}$; x : 1 — 0,05; 2 — 0,1; 3 — 0,15; 4 — 0,2 от P_{O_2} при 1000 °С. Светлые и темные символы — $C_8 = 20\%$ ^{18}O и $C_8 = 99,5\%$ ^{18}O , соответственно [6]

Коэффициент самодиффузии кислорода связан с диффузией кислородных вакансий следующим соотношением:

$$D^* = \frac{D_V [V_{\text{O}}^{\bullet}] f}{O_{\text{O}}^{\times}}, \quad (3.18)$$

где D_V — коэффициент диффузии кислородных вакансий, $[V_{\text{O}}^{\bullet}]$ и $[O_{\text{O}}^{\times}]$ — концентрации кислородных вакансий и ионов кислорода соответственно; f — фактор корреляции, равный 0,69 для перовскитов [3].

Вычисленные концентрации кислородных вакансий при 1100 °С приведены на рис. 3.9. При их вычислении использованы данные константы реакции образования кислородных вакансий в манганите лантана [24]:



где V_{O}^{\bullet} — кислородная вакансия, $\text{Mn}_{\text{Mn}}^{\bullet}$ и $\text{Mn}_{\text{Mn}}^{\times}$ — ионы Mn^{4+} и Mn^{3+} , соответственно; т. е.

$$[V_{\text{O}}^{\bullet}] = \frac{K_{3.19} [\text{Mn}_{\text{Mn}}^{\bullet}]^2 [O_{\text{O}}^{\times}]}{[\text{Mn}_{\text{Mn}}^{\times}]^2} P_{\text{O}_2}^{0.5}. \quad (3.20)$$

Видно, что в зависимости концентрации кислородных вакансий от величины x наблюдается минимум, т. е. изменение коэф-

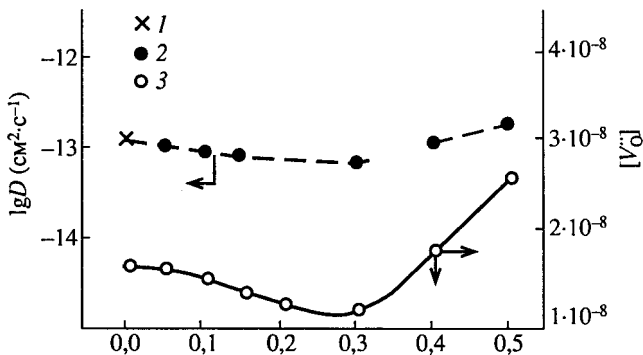


Рис. 3.9. Зависимость коэффициента самодиффузии кислорода и концентрации кислородных вакансий $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ от величины x : 1 — данные [2], 2 — температура обжига 900 °С [20], 3 — концентрация кислородных вакансий, определенная по соотношению (3.20)

фициента самодиффузии кислорода в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ от концентрации стронция обусловлено в основном различными концентрациями кислородных вакансий.

Энергия активации коэффициента самодиффузии кислорода в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ увеличивается с ростом содержания стронция в манганите лантана (рис. 3.10).

Более высокие значения коэффициентов самодиффузии кислорода получены в работе [25] при исследовании изотопного обмена кислорода $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ (LSM), нанесенного ионно-плазменным напылением на полированную поверхность цирконий-иттриевого электролита (YSZ) [26]. Подложкой служил ZrO_2 , стабилизированный 8 мол. % Y_2O_3 . Плотная пленка $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ имела толщину 0,49 мкм. Изотопный обмен кислорода ^{18}O с $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ исследовался также методом масс-спектропии вторичных ионов. Коэффициент самодиффузии кислорода в $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ равен $2,06 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, а коэффициент обмена кислорода с поверхностью равен $1,6 \cdot 10^{-9} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ при 973 К и $P_{\text{O}_2} = 0,8 \cdot 10^4 \text{ Па}$.

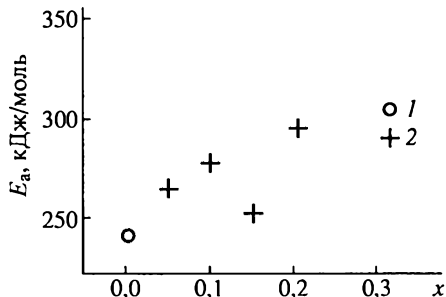


Рис. 3.10. Зависимость энергии активации коэффициента самодиффузии кислорода $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ от величины x : 1 — данные [2], 2 — [21]

В дополнение к исследованиям обнаружено, что при этой температуре на границе LSM/YSZ образуются продукты реакции. Ширина реакционной зоны составляет около 25 нм.

В [27] показано, что коэффициенты самодиффузии кислорода в $(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_{3-y}$ для составов с $x = 0,0; 0,25; 0,5; 0,75$ и 1 достаточно близки к значениям коэффициентов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. Исследования проведены на керамических образцах в виде таблеток толщиной 2 мм и диаметром 6 мм, предварительно отполированных с одной стороны. Они были подвергнуты восстановительному отжигу при 1173 К на воздухе, а затем отжигу в течение 4 ч при 1223 К с использованием кислорода, содержащего 75 % $^{18}\text{O}_2$, при давлении $1 \cdot 10^5$ Па. Математическая обработка экспериментальных профилей проводилась по соотношению (3.17).

Для всех образцов $(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_{3-y}$ с $x = 0,0; 0,25; 0,5; 0,75$ и 1 рассчитанные коэффициенты внутризеренной самодиффузии кислорода находились в интервале $(2 \pm 1) 10^{-12}$ см²/с. Концентрация кислородных вакансий, определенная в работе [27] из величины коэффициентов самодиффузии кислорода, оказалась равна 10^{-7} моль⁻¹ при давлении кислорода $1 \cdot 10^5$ Па и температуре 1223 К.

3.3.4. Коэффициенты химической диффузии кислорода и кислородных вакансий $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$

Коэффициенты химической диффузии кислорода и кислородных вакансий в $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ исследованы в работах [28—31] различными методами в зависимости от температуры, парциального давления кислорода в газовой фазе при изменении x от 0,0 до 0,2.

Методом импедансометрии измерен коэффициент химической диффузии кислорода в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ ($x = 0,0; 0,15$) [28]. Для определения коэффициентов химической диффузии кислорода в тонких пленках $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ использовали электрохимическую ячейку (рис. 3.11). Пленки изготавливали по технологии, описанной в [32, 33]. Кривые импеданса обрабатывались по соотношению [34]:

$$Z_w(j\omega) = \frac{dE}{dC} \frac{1}{zF} \frac{\tanh\left(l\sqrt{j\omega\tilde{D}}\right)}{\sqrt{j\omega/\tilde{D}}}, \quad (3.21)$$

Рис. 3.11. Модель механизма восстановления кислорода в плотной и тонкой пленке электрода $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3/\text{YSZ}$ [28]

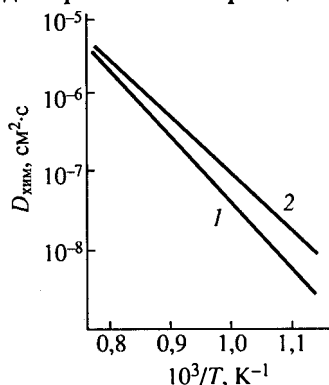
где dE/dC — изменение электродного потенциала с концентрацией диффундирующей частицы; z — валентность диффундирующей частицы; F — константа Фарадея; l — толщина пленки; $j = (-1)^{1/2}$ мнимое число, ω — угловая частота.

Подгонку экспериментальных значений к соотношению (3.21) осуществляли параметром B , определяющим коэффициент диффузии:

$$B = \frac{l}{\sqrt{D}}. \quad (3.22)$$

Коэффициент химической диффузии вычисляли с помощью уравнения (3.22) при подстановке толщины пленки l и значения параметра B .

Зависимость коэффициента химической диффузии кислорода в LaMnO_3 и $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ и от температуры представлена на рис. 3.12. Видно, что при низких температурах в манганите лантана, допированном стронцием, он существенно выше, чем в мангани-



те лантана. Энергии активации коэффициента химической диффузии кислорода LaMnO_3 и $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$, полученные из кривых рис. 3.12, равны 164 и 140 кДж/моль соответственно.

При процедуре подгонки также получено сопротивление межфазной границы R_1 , которое характеризует все межфазные реакции, проте-

Рис. 3.12. Зависимость коэффициентов химической диффузии кислорода в LaMnO_3 (1) и $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ (2) от температуры [28]

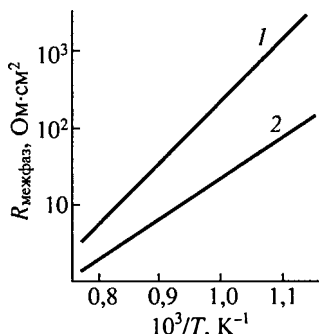


Рис. 3.13. Зависимость сопротивления межфазной границы LaMnO_3 (1) и $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ (2) с газовой фазой от температуры [28]

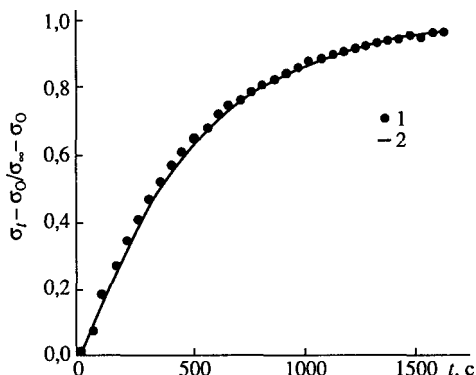
кающие на границе $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3/\text{O}_2$. Температурная зависимость сопротивления R_1 пленок электродов LaMnO_3 и $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ представлена на рис. 3.13. Видно, что в отличие от коэффициента химической диффузии кислорода, сопротивление межфазной границы значительно уменьшается при допировании LaMnO_3 стронцием. Измерения изотопного обмена между газовой фазой ^{18}O и $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ также показывают, что при допировании стронцием увеличивается скорость реакции изотопного обмена на границе $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3/\text{O}_2$ [35].

Коэффициенты химической диффузии $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ ($x = 0,05; 0,10; 0,15$ и $0,20$) определены в работе [31] по измерению электропроводности образца во времени после скачкообразного изменения парциального давления кислорода. Для определения коэффициента диффузии кислорода использовано преобразованное ими решение Кренка [3] для случая, когда изменение P_{O_2} невелико. При скачкообразном изменении давления кислорода подвижность электрических зарядов считается постоянной при релаксации электропроводности и тогда наблюдается линейная зависимость между электропроводностью и концентрацией кислородных вакансий [36]:

$$\frac{\sigma_t - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma_0} = 1 - \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2L_1^2 \exp(-\beta_i^2 D_{\text{хим}} t / h^2)}{\beta_i^2 (\beta_i^2 + L_1^2 + L_1)} \times \\ \times \frac{2L_2^2 \exp(-\gamma_m^2 D_{\text{хим}} t / w^2)}{\gamma_m^2 (\gamma_m^2 + L_2^2 + L_2)} \frac{2L_3^2 \exp(-\delta_n^2 D_{\text{хим}} t / l^2)}{\delta_n^2 (\delta_n^2 + L_3^2 + L_3)}, \quad (3.23)$$

где $L_1 = h\alpha/D_{\text{хим}}$, $L_2 = w\alpha/D_{\text{хим}}$, $L_3 = l\alpha/D_{\text{хим}}$; α — коэффициент поверхностной реакции; $2w$, $2h$ и $2l$ — ширина, толщина и длина образца соответственно; β_n , γ_n и δ_n — n корни уравнений $\beta_n \tan \beta_n = L_1$, $\gamma_n \tan \gamma_n = L_2$ и $\delta_n \tan \delta_n = L_3$ соответственно.

Рис. 3.14. Зависимость относительной электропроводности от времени после резкого изменения соотношения газовой смеси CO и CO₂ от 1/1 к 2/1 при 1000 °C для состава La_{0,85}Sr_{0,15}MnO_{3-δ}. 1, 2 — экспериментальные и вычисленные по соотношению (3.23) результаты [31]



Экспериментальные зависимости относительной электропроводности от времени La_{1-x}Sr_xMnO_{3-δ} после резкого изменения соотношения газовой смеси CO/CO₂ от 1/1 к 2/1 хорошо согласовывались с кривыми, вычисленными по соотношению (3.23) (рис. 3.14). То есть релаксационная кинетика электропроводности хорошо описывается предложенной моделью, которая предполагает как контроль по диффузии кислорода в объеме образца, так и частичный контроль реакцией обмена кислорода с поверхностью.

На рис. 3.15 представлены зависимости коэффициентов химической диффузии кислорода в La_{1-x}Sr_xMnO_{3-δ} от его парциального давления в газовой смеси, состава и температуры. Значения $D_{\text{хим}}$ находятся в пределах 10^{-5} — 10^{-4} см²/с и не зависят строго от содержания стронция в соединении (рис. 3.15, а). Коэффициент химической диффузии кислорода увеличивается с уменьшением P_{O_2} . Такая зависимость объясняется так называемым термодинамическим фактором увеличения $D_{\text{хим}}$. При постоянном P_{O_2} коэффициент химической диффузии увеличивается с температурой, вследствие того, что элементарными ступеньками химического процесса диффузии являются термически активированные перескоки между узлами решетки.

Поскольку суммарный ток вдоль направления диффузии кислорода равен нулю и число переноса электронов равно единице, при амбиполярной диффузии следует [37—39], что

$$D_{\text{хим}} = \frac{D_h D_v (4[V_{\text{O}}^{\bullet}] + p)}{4[V_{\text{O}}^{\bullet}] D_v + p D_h} = t_h D_v + t_i D_h = D_v \left(1 + \frac{4[V_{\text{O}}^{\bullet}]}{p} \right), \quad (3.24)$$

где D_v и D_h — коэффициенты диффузии кислородных вакансий и электронных дырок; t_i и t_h — числа переноса ионов и электронных

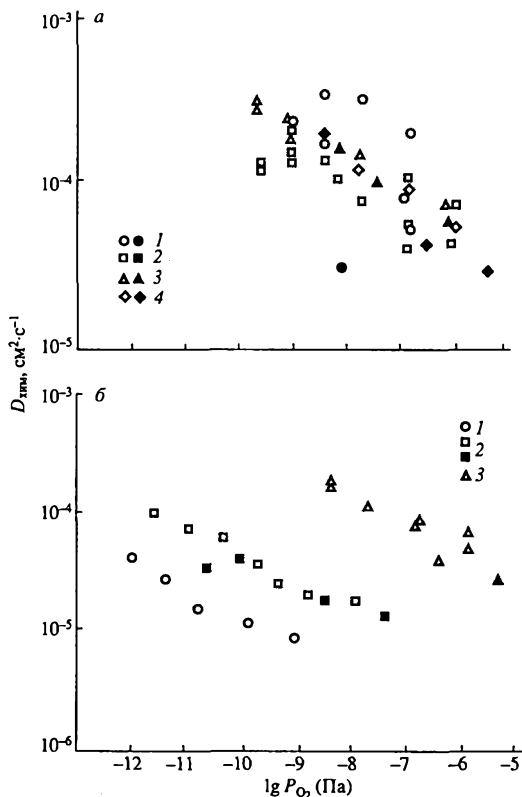


Рис. 3.15. Зависимость коэффициента химической диффузии кислорода от парциального давления кислорода в газовой смеси [31].

Светлые и темные символы — результаты, полученные при восстановлении и окислении, соответственно: а — $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ (1000 °C), x: 1 — 0,05; 2 — 0,10; 3 — 0,15; 4 — 0,20; б — $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$, t, °C: 1 — 850, 2 — 900 и 3 — 1000

дырок; $[V_{\text{O}}^{\bullet}]$ и p — концентрации кислородных вакансий и электронных дырок соответственно.

Коэффициент диффузии кислородных вакансий принимает постоянные значения независимо от концентрации дефектов, когда взаимодействием между дефектами можно пренебречь. В данном случае фактор увеличения (ф. у.) коэффициента химической диффузии кислорода определяется как отношение $D_{\text{хим}}$ к D_V :

$$\text{ф. у.} = \frac{D_{\text{хим}}}{D_V}. \quad (3.25)$$

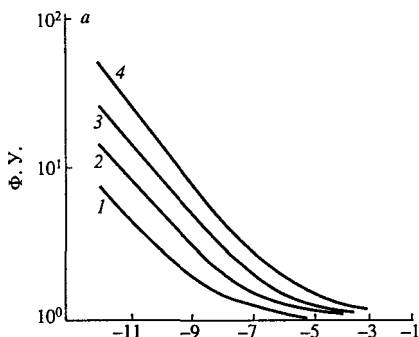
Из соотношений (3.24) и (3.25) получаем выражение

$$\text{ф. у.} = 1 + \frac{4[V_{\text{O}}^{\bullet}]}{p}. \quad (3.26)$$

Результаты вычисления, проведенные по данной формуле, представлены на рис. 3.16, б. Видно, что фактор увеличения уменьшается с повышением давления кислорода и асимптотически достигает единицы в области $\lg P_{\text{O}_2} > -6$. Большие значения

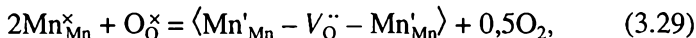
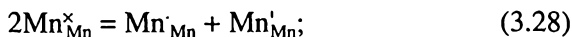
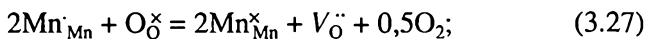
Рис. 3.16. Зависимости фактора увеличения (Φ , Y) коэффициента химической диффузии от P_{O_2} , вычисленного по соотношению (3.26) (а) и коэффициента диффузии кислородных вакансий $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3-\delta}$ от P_{O_2} при дефектных моделях (3.27), (3.28) и (3.29) (б).

t , °C: 1 — 850; 2 — 900; 3 — 950; 4 — 1000; светлые и темные символы — данные, полученные при восстановлении и окислении соответственно [31]



фактора увеличения при низких значениях давления кислорода означают, что коэффициент химической диффузии кислорода растет при уменьшении парциального давления кислорода в газовой фазе.

В работе [31] вычислены коэффициенты диффузии кислородных вакансий из данных $D_{хим}$ по соотношению (3.26). При условии, что основные дефекты при взаимодействии $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ с газовой фазой образуются в результате следующих реакций:



где $Mn_{Mn}^{\cdot} - Mn^{4+}$, $Mn_{Mn}^{\times} - Mn^{3+}$, $Mn_{Mn}^{\cdot} - Mn^{2+}$, $O_O^{\times} - O^{-2}$, $V_O^{\cdot\cdot}$ — двухзаряженная кислородная вакансия; $\langle Mn_{Mn}^{\cdot} - V_O^{\cdot\cdot} - Mn_{Mn}^{\cdot} \rangle$ — нейтральный дефектный кластер [40].

Результаты вычисления коэффициента диффузии кислородных вакансий в $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3-\delta}$ (рис. 3.14, б, табл. 3.7) свидетельствуют о том, что он не зависит от парциального давления кислорода в газовой фазе. Из этого следует, что кислородные ва-

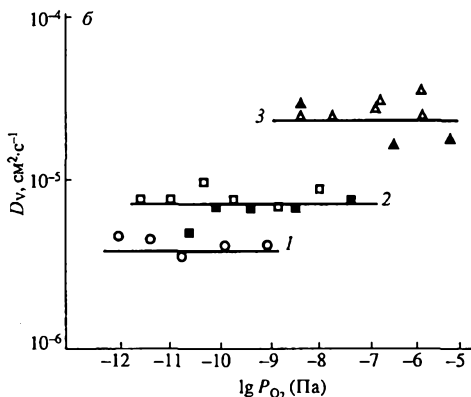


Таблица 3.7

Коэффициенты диффузии кислородных вакансий $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ [31]

x	$t, ^\circ\text{C}$	$D_v, \text{cm}^2/\text{с}$
0,05	900	$9,67 \cdot 10^{-6}$
0,1	950	$4,25 \cdot 10^{-6}$
0,1	1000	$3,02 \cdot 10^{-5}$
0,2	850	$4,28 \cdot 10^{-6}$
0,2	900	$8,06 \cdot 10^{-6}$
0,2	1000	$2,79 \cdot 10^{-5}$

кансии, не участвующие в формировании ассоциативных пар, ведут себя как свободные.

Манометрическим способом исследован коэффициент химической диффузии кислорода в $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ [29]. Для определения коэффициента диффузии служили кривые изменения давления кислорода в реакционной камере после скачкообразного изменения давления в сторону окисления или восстановления $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ (рис. 3.17).

При вычислениях коэффициентов диффузии использовано приближенное решение второго закона Фика [41] для больших времен равновесия, соответствующих большим степеням равновесия (γ):

$$\lg(1 - \gamma) = \lg\left(\frac{8}{\pi^2}\right) - \frac{\pi^2 D \tau}{4r^2 \ln 10}, \quad (3.30)$$

где D — коэффициент химической диффузии; τ — время, r — радиус сферообразного зерна.

Степень равновесия определяется как

$$\gamma = \frac{\Delta p_t}{\Delta p_\infty}, \quad (3.31)$$

где Δp_t и Δp_∞ означают P_{O_2} при времени t и времени, при котором достигается новое равновесие соответственно.

Для малых значений степени равновесия пригодно уравнение

$$\gamma^2 = \frac{Dt}{\pi} \left(2 \frac{q}{v}\right)^2, \quad (3.32)$$

где q и v обозначают площадь поверхности и объем зерна или образца.

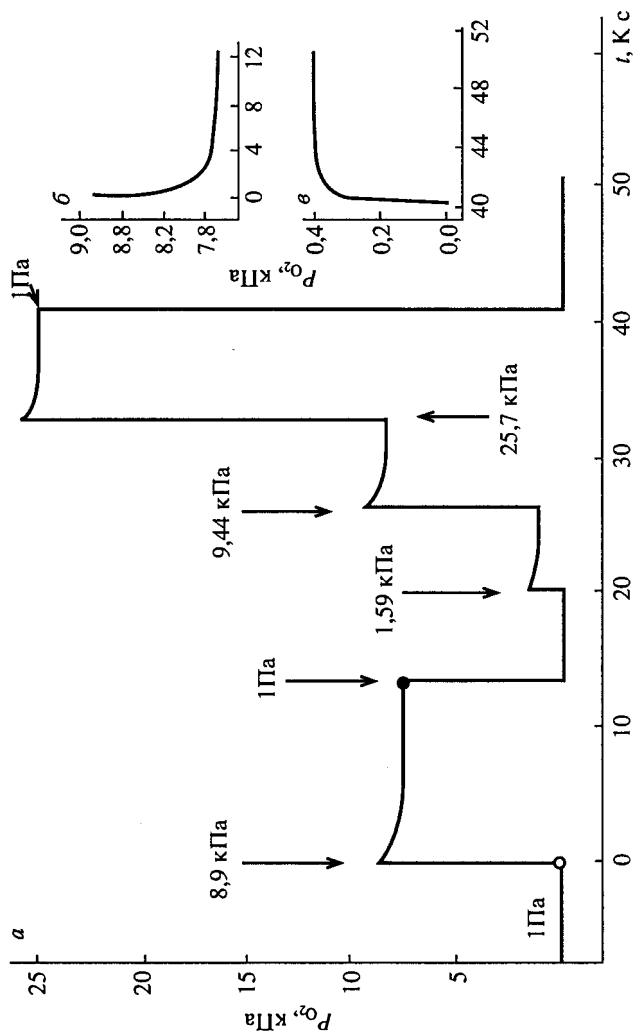


Рис. 3.17. Изменение во времени P_{O_2} в реакционной камере с $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3-\delta}$ при 1070 К в процессе последовательных экспериментов окисления и восстановления (a) и кривые изменения P_{O_2} при окислении (b) и восстановлении (c) [29]

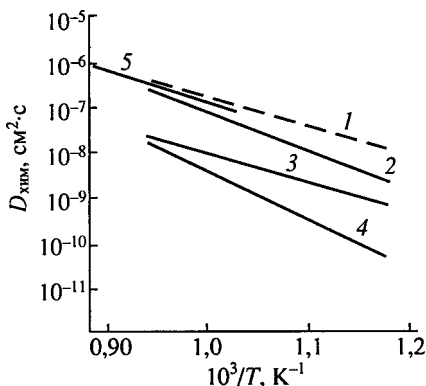


Рис. 3.18. Зависимость коэффициентов химической диффузии кислорода в $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ от температуры: 1, 3 определены при восстановлении, 2, 4 — при окислении; 1, 4 определены по (3.30); 2, 3 — по (3.32); 5 — по (3.23) [29, 31]

На рис. 3.18 приведены результаты исследования коэффициента химической диффузии кислорода $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$, полученные манометрическим способом, в сравнении с данными, полученными по релаксации электропроводности манганита после скачкообразного изменения давления кислорода. Видно, что в первом случае коэффициенты различаются и меньше значений, полученных во втором случае. Такое расхождение в значениях коэффициентов химической диффузии кислорода обусловлено различием в нестехиометрии по кислороду $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3\pm\delta}$.

Энергия активации коэффициента химической диффузии кислорода при восстановлении $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3\pm\delta}$ (116—118 кДж/моль) значительно меньше энергии активации, полученной при окислении оксида (155—196 кДж/моль).

3.4. МАНГАНИТЫ ЛАНТАНОИДОВ, ДОПИРОВАННЫЕ ПО ПОДРЕШЕТКАМ А И В

3.4.1. Коэффициенты самодиффузии кислорода $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3\pm\delta}$

Коэффициент самодиффузии кислорода в перовскитах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ исследован в работах [26, 42] методом изотопного обмена. Керамика имела плотность > 95 %. Изотопный обмен проводили в атмосфере, обогащенной ^{18}O (до 97 %). Диффузионный профиль ^{18}O исследовался масс-спектрометром вторичных ионов. Экспериментальные данные обрабатывали по соотношению (3.2). Температурная зависимость коэффициента самодиффузии кислорода $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ и $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ представлена на рис. 3.19.

Видно, что замещение марганца на кобальт приводит к увеличению коэффициента диффузии кислорода. Подобное поведение наблюдали и для коэффициента обмена кислорода k с по-

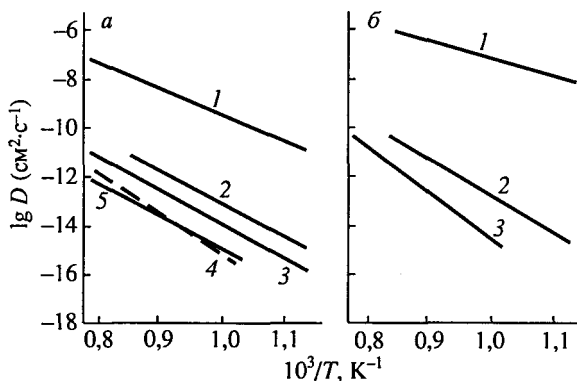


Рис. 3.19. Зависимость коэффициента самодиффузии кислорода от температуры при давлении кислорода 10^5 Па.

a — $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_x\text{O}_{3+\delta}$, *y*: 1 — 1; 2 — 0,5; 3 — 0,3; 4 — 0,2, 5 — 0; *б* — $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_x\text{O}_{3+\delta}$, *y*: 1 — 1; 2 — 0,2; 3 — 0 [42]

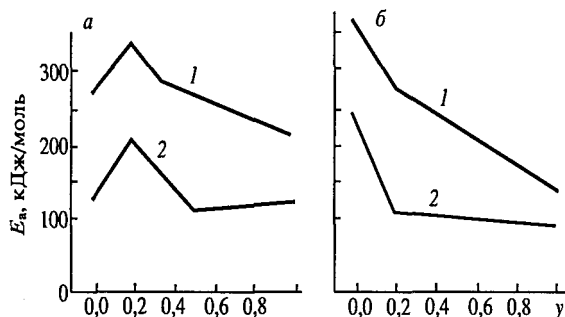
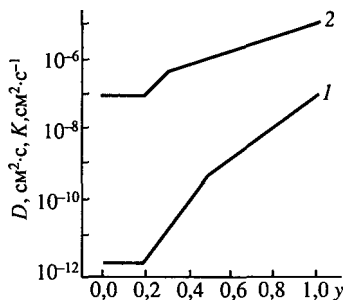


Рис. 3.20. Зависимость энергии активации коэффициентов самодиффузии (1) и обмена (2) кислорода от величины *y*.

a — $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_x\text{O}_{3+\delta}$, *б* — $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_x\text{O}_{3+\delta}$ [42]

Рис. 3.21. Зависимость коэффициента самодиффузии кислорода (1) и коэффициента обмена (2) его с поверхностью $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_x\text{O}_{3+\delta}$ от величины *y* при 1000°C [26]



Энергии активации и значения предэкспоненциального множителя для коэффициентов самодиффузии кислорода в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ при $P_{\text{O}_2} = 10^5$ Па [5]

Состав образца	E_D^* , кДж/моль	$\lg_{10}[D_0^*, \text{см}^2/\text{с}]$
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3\pm\delta}$	270 ± 13	$-1,0 \pm 0,6$
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3\pm\delta}$	337 ± 20	$2,3 \pm 1,0$
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_{3\pm\delta}$	285 ± 23	$0,6 \pm 1,0$
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{3\pm\delta}$	264 ± 10	$0,6 \pm 0,5$
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_{3-\delta}$	214 ± 6	$1,5 \pm 0,3$
$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_{3-\delta}$	358 ± 32	$4,0 \pm 1,5$
$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	267 ± 25	$0,7 \pm 1,3$
$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$	136 ± 2	$-0,6 \pm 0,1$

верхностью оксида [42]. Однако при этом относительное изменение k значительно меньше изменения коэффициента самодиффузии кислорода D^* . Значения k имели больший разброс, чем D^* .

Сравнение энергий активации для коэффициентов диффузии кислорода и обмена кислорода с поверхностью $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ и $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ представлено на рис. 3.20. Видно, что E_k находится между значениями 0,4 и 0,7 E_D^* .

На рис. 3.21 представлена зависимость коэффициента самодиффузии кислорода и коэффициента обмена кислорода с поверхностью для состава $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ в зависимости от содержания кобальта в соединении при 1000 °С. Видно, что коэффициент самодиффузии кислорода увеличивается на пять порядков, а коэффициент обмена кислорода с поверхностью — на два порядка при изменении y от 0 до 1.

В табл. 3.8 представлены аррениусовские параметры для коэффициента самодиффузии кислорода $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ при $P_{\text{O}_2} = 10^5$ Па.

3.4.2. Коэффициенты химической диффузии кислорода $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Me}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ (Me = Fe и Co)

В работах [43—46] проведены исследования коэффициентов химической диффузии кислорода $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Me}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ различными методами. В [43] использовали кривые изменения работы выхода электрона после скачкообразного изменения давления в сторону окисления или восстановления в динамическом конден-

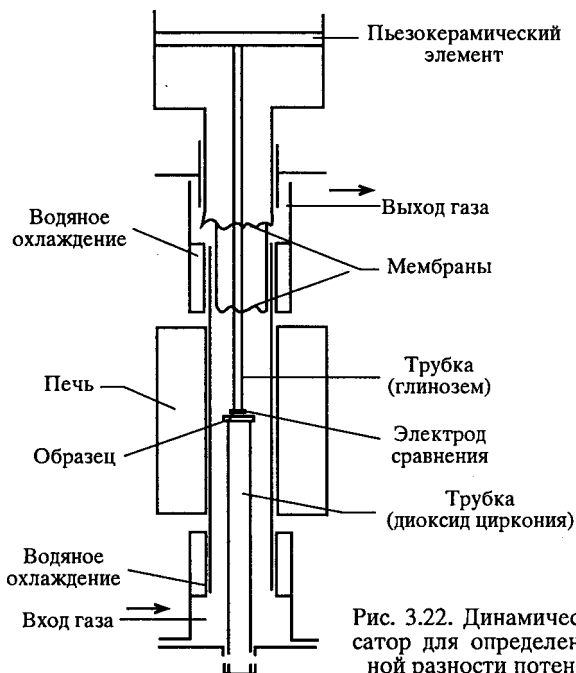


Рис. 3.22. Динамический конденсатор для определения контактной разности потенциалов [43]

саторе с образцом (рис. 3.22) [46—49]. Кривые обрабатывались при больших степенях равновесия $\gamma > 0,75$ по соотношению

$$D_{lg} = \frac{C_{lg}}{t} \lg \frac{0,533}{1-\gamma}, \quad (3.33)$$

где геометрическая константа

$$C_{lg} = \frac{0,933}{\frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2} + \frac{1}{c^2}}, \quad (3.34)$$

$2a$, $2b$ и $2c$ — конкретные размеры образца, γ — степень равновесия.

При малых степенях равновесия $\gamma < 0,5$ кривые обрабатывались по соотношению

$$D_{\text{параб}} = \frac{C_{\text{параб}} \gamma^2}{t}, \quad (3.35)$$

где

$$C_{\text{параб}} = \left(\frac{V\pi}{2A} \right)^2, \quad (3.36)$$

а A и V — площадь поверхности и объем соответственно.

Контактная разность потенциалов (КРП) между электродом сравнения (Pt) и образцом $[(\text{La}_{0,72}\text{Sr}_{0,18})(\text{Mn}_{0,9}\text{Co}_{0,1})\text{O}_3 - \text{LSM}]$:

$$\text{КРП} = 1/e(\phi_{\text{LSM}} - \phi_{\text{Pt}}), \quad (3.37)$$

то есть

$$\Delta\phi_{\text{LSM}} = \Delta\text{КРП} + \Delta\phi_{\text{Pt}}. \quad (3.38)$$

На рис. 3.23 показано изменение КРП от времени в процессе окисления и восстановления электродного материала $(\text{La}_{0,72}\text{Sr}_{0,18})(\text{Mn}_{0,9}\text{Co}_{0,1})\text{O}_3$. Видно, что окисление сказывается в быстром увеличении работы выхода с последующим ее уменьшением. Характеристики изменения работы выхода при восстановлении подобны.

Абсолютные значения коэффициентов химической диффузии, определенные по данным о работе выхода W_F (D_{WF}), ниже на порядок значений коэффициентов, определенных манометрическим методом [29, 44].

В работе [46] исследован коэффициент химической диффузии кислорода $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0,95}\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_z$ по изменению массы при скачкообразном изменении газовой атмосферы от N_2 до смеси $\text{N}_2 + \text{O}_2$ для составов, когда x изменяется в интервале $0 \leq x \leq 0,30$; а y — $0 \leq y \leq 0,7$.

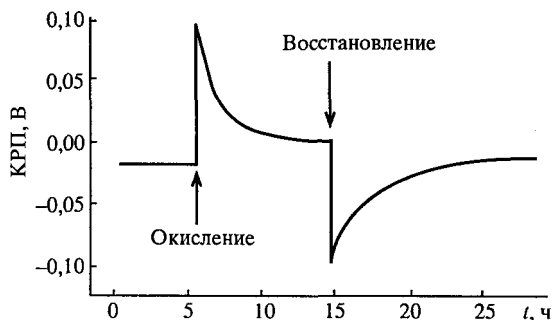


Рис. 3.23. Изменение контактной разности потенциалов $(\text{La}_{0,72}\text{Sr}_{0,18})\text{Mn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$ от времени при окислении и восстановлении и температуре 1123 К (изменение КРП определено как изменение работы выхода оксидного образца) [43]

Таблица 3.9

Коэффициенты диффузии кислорода $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0,95}\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_z$, полученные из термогравиметрических измерений [46], $\text{см}^2/\text{с}$

x	y	Размер частиц, мкм	t, °C			
			1000	900	800	700
0	0	0,5—1	$5,0 \cdot 10^{-12}$	$5,0 \cdot 10^{-12}$	$2,0 \cdot 10^{-12}$	
0	0,2	0,075	$1,1 \cdot 10^{-13}$	$6,0 \cdot 10^{-14}$	$1,1 \cdot 10^{-14}$	$2,0 \cdot 10^{-15}$
0,15	0	0,25	$2,0 \cdot 10^{-12}$	$1,4 \cdot 10^{-12}$	$6,0 \cdot 10^{-13}$	
0,1	0,2	0,1	$1,1 \cdot 10^{-13}$	$1,1 \cdot 10^{-13}$	$6,0 \cdot 10^{-14}$	$1,3 \cdot 10^{-14}$
		0,4	$3,6 \cdot 10^{-13}$	$2,2 \cdot 10^{-13}$	$7,0 \cdot 10^{-14}$	
0,1	0,5	0,05	$4,0 \cdot 10^{-14}$	$9 \cdot 10^{-15}$	$1,0 \cdot 10^{-14}$	$3,0 \cdot 10^{-15}$
		0,4	$4,0 \cdot 10^{-14}$	$1,2 \cdot 10^{-14}$		
0,1	0,7	0,03	$3,0 \cdot 10^{-15}$	$1,3 \cdot 10^{-15}$	$5,0 \cdot 10^{-15}$	$5,0 \cdot 10^{-16}$
0,3	0,2	0,05			$5,0 \cdot 10^{-15}$	
0,3	0,7	0,2	$1,0 \cdot 10^{-14}$	$1,6 \cdot 10^{-15}$	$9,1 \cdot 10^{-16}$	

Экспериментальные кривые изменения массы во времени $\Delta m(t)$ после скачкообразного изменения давления кислорода обрабатывали по соотношению:

$$\Delta m(t) = \Delta m_{\infty} \left(1 - \frac{6}{\pi^2} \exp \left(\frac{\pi^2 D t}{r^2} \right) \right). \quad (3.39)$$

Значения коэффициентов химической диффузии кислорода $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0,95}\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_z$, полученные термогравиметрическим методом, и размер частиц приведены в табл. 3.9 [46].

Видно, что материалы, приготовленные различными способами с большой разницей в размерах частиц, при вычислении дают почти одинаковые значения коэффициентов химической диффузии кислорода. Это означает, что реакция на поверхности оксида не является лимитирующей стадией при скачкообразном изменении парциального давления кислорода для данного ряда материалов.

Изменения коэффициентов химической диффузии кислорода $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0,95}\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_z$ при изменении содержания стронция и железа и температуре 900 °C представлены на рис. 3.24.

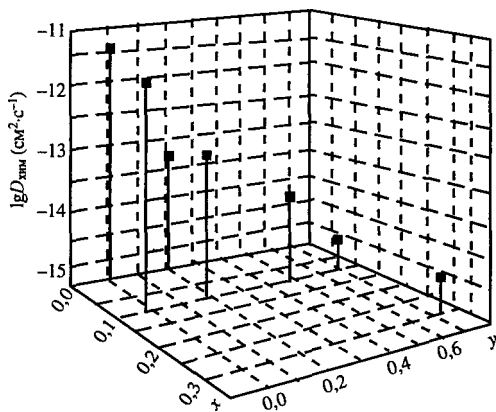


Рис. 3.24. Значения коэффициентов химической диффузии кислорода в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ при температуре 900 °С, определенные из гравиметрических измерений [46]

Видно, что коэффициенты химической диффузии кислорода уменьшаются с увеличением содержания как стронция, так и железа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Iwahara H., Esaka T., Miyawaki Y. Oxide ion conduction in highly electronic conductors based on $\text{SrMnO}_{3-\delta}$ // *Solid State Ionics*. 1991. Vol. 44, N 3—4. P. 257—262.
2. Berenov A. V., MacManus-Driscoll J. L., Kilner J. A. Oxygen tracer diffusion in undoped lanthanum manganites // *Solid State Ionics*. 1999. Vol. 122, N 1—4. P. 41—49.
3. Crank J. 2nd ed. *The Mathematics of Diffusion*, Oxford University Press, N. Y., 1975. P. 75.
4. Chung Y. C., Wuensch B. J. An improved method, based on Whipple's exact solution, for obtaining accurate grain-boundary diffusion coefficient from shallow solute concentration gradient // *J. Appl. Phys.* 1996. Vol. 79, N 11. P. 8323—8329.
5. De Souza R. A., Kilner J. A. Oxygen transport in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ perovskites. Pt 1. Oxygen tracer diffusion // *Solid State Ionics*. 1998. Vol. 106, N 3—4. P. 175—187.
6. Yasuda I., Ogasawara K., Hishinuma M. et al. Oxygen tracer diffusion coefficient of $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_{3\pm\delta}$ // *Solid State Ionics*. 1996. Vol. 86—88. Pt 2. P. 1197—1201.
7. Ishigaki T., Yamauchi S., Kishio K. et al. Diffusion of oxide ion vacancies in perovskite-type oxides // *J. Solid State Chem.* 1988. Vol. 73, N 1. P. 179—189.
8. Mizusaki J., Tabuchi J., Matsuura T. et al. Electrical conductivity and seebeck coefficient of nonstoichiometric $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ // *J. Electrochem. Soc.* 1989. Vol. 136, N 7. P. 2082—2088.

9. Kamata H., Yonemura Y., Mizusaki J. et al. High temperature electrical properties of the perovskite-type oxide $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ // J. Phys. Chem. Solids. 1995. Vol. 56, N 7. P. 943—950.
10. Yasuda I., Hishinuma M. Electrical conductivity and chemical diffusion coefficient of Sr-doped lanthanum manganites // Second Inter. Symp. on Ionic and Mixed Conducting Ceramics. San Francisco / Eds. T. A. Ramanarayanan, W. L. Worrell and H. L. Tuller (The Electrochem. Soc.), Pennington, N. Y. 1994. P. 209—221.
11. Endo A., Ihara M., Komiyama H., Yamada K. Cathodic reaction mechanism for dense Sr-doped lanthanum manganite electrodes // Solid State Ionics. 1996. Vol. 86—88. Pt 2. P. 1191—1195.
12. Kharton V. V., Nikolaev A. V., Naumovich E. N., Vecher A. A. Oxygen ion transport and electrode properties of $\text{La}(\text{Sr})\text{MnO}_3$ // Solid State Ionics. 1995. Vol. 81, N 3—4. P. 201—209.
13. Tikhonovich V. N., Kharton V. V., Naumovich E. N., Savitsky A. A. Surface modification of $\text{La}(\text{Sr})\text{MnO}_3$ electrodes // Solid State Ionics. 1998. Vol. 106, N 3—4. P. 197—206.
14. Kharton V. V., Kovalevsky A. V., Viskup A. P. et al. Oxygen Permeability of $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ — $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ Composite Membranes // J. Electrochem. Soc. 2000. Vol. 147, N 7. P. 2814—2821.
15. Shuk P. P., Vecher A. A., Kharton V. V. et al. Electrodes for oxygen sensors based on rare earth manganites or cobaltites // Sens. Actuators. B. 1993. Vol. 16, N 1—3. P. 401—405.
16. Hassel B. A., Kawada T., Sakai N. et al. Oxygen permeation modelling of perovskites // Solid State Ionics. 1993. Vol. 66. P. 295—305.
17. Хартон В. В., Наумович Е. М., Жук П. П. и др. Физико-химические и электрохимические свойства электродных материалов $\text{La}(\text{Sr})\text{CoO}_3$ // Электрохимия. 1992. Т. 28, № 11. С. 1693—1702.
18. Moebius H.-H. // Extend Abstr. 37th Meeting of International Society of Electrochemistry. Vilnius, USSR. 1986. Vol. 1. P. 136—138.
19. Темкин М. И. Адсорбционное равновесие и кинетика процессов на неоднородных поверхностях и при взаимодействии между адсорбционными молекулами // Жур. физ. химии. 1941. Т. 15, № 3. С. 296—332.
20. Carter S., Selcuk A., Charter R. J. et al. Oxygen transport in selected nonstoichiometric perovskite-structure oxides // Solid State Ionics. 1992. Vol. 53—56, pt 1. P. 597—605.
21. Yasuda I., Ogasawara K., Hishinuma M. Oxygen tracer diffusion in polycrystalline calcium-doped lanthanum chromites // J. Amer. Ceram. Soc. 1997. Vol. 80, N 12. P. 3009—3012.
22. Kilner J. A., De Souza R. A., Fullarton I. C. Surface exchange of oxygen in mixed conducting perovskite oxides // Solid State Ionics. 1996. Vol. 86—88, pt 2. P. 703—709.
23. Mizusaki J., Yasuda I., Shimayama J. et al. Electrical conductivity, defect equilibrium and oxygen vacancy diffusion coefficient of lanthanum calcium aluminum oxide ($\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_{3-\delta}$) single crystals // J. Electrochem. Soc. 1993. Vol. 140, N 2. P. 467—471.
24. Nowotny J., Rekas M. Defect chemistry of $\text{La}(\text{Sr})\text{MnO}_3$ // J. Am. Ceram. Soc. 1998. Vol. 81, N 1. P. 67—80.
25. Horita T., Yamaji K., Ishikawa M. et al. Active sites imaging for oxygen reduction at the $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_{3-x}$ yttria-stabilized zirconia interface by secondary-ion mass spectrometry // J. Electrochem. Soc. 1998. Vol. 145, N 9. P. 3196—3202.

26. Kato T., Momma A., Kaga Y. et al. Fabrication of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ mesh electrodes on YSZ disks // Proc. 5th Inter. Symp. Solid Oxide Fuel Cells (SOFS—Y) / Ed. U. Stimming et al. PV 97-40. P. 1150—1158. (The Electrochemical Society Proc. Series.) Pennington, N. Y., 1997.
27. Мудрецова С. Н., Майорова А. Ф., Босак А. А. и др. Манганиты ряда $(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_{3-y}$: кислородная стехиометрия, термические свойства и диффузия кислорода // Журн. физ. хим. 2000. Т. 74, N 10. С. 1765—1768.
28. Ioroi T., Hara T., Ushimoto Y. et al. Preparation of perovskite-type $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ films by vapor-phase processes and their electrochemical properties. II Effects of doping strontium on the electrode properties // J. Electrochem. Soc. 1998. Vol. 145, N 6. P. 1999—2004.
29. Bak T., Nowotny J., Rekas M. et al. A manometric method for the determination of chemical diffusion in nonstoichiometric oxides: Example of $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$ // Solid State Ionics. 2000. Vol. 135, N 1—4. P. 557—561.
30. Belzner A., Gus T. M., Huggins R. A. Oxygen chemical diffusion in strontium doped lanthanum manganites // Solid State Ionics. 1992. Vol. 57, N 3—4. P. 327—337.
31. Yasuda I., Hishinuma M. Electrical conductivity and chemical diffusion coefficient of strontium-doped lanthanum manganites // J. Solid State Chem. 1996. Vol. 123, N 2. P. 382—390.
32. Ioroi T., Ogumi Z., Takehara A., Uchimoto Y. Preparation and characteristics of LaMnO_3 thin film electrodes on YSZ [yttria-stabilized zirconia] by a vapor phase process // Chem. Lett. 1996. N 11. P. 949—950.
33. Ioroi T., Hara T., Uchimoto Y. et al. Preparation of perovskite-type $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ films by vapor-phase processes and their electrochemical properties // J. Electrochem. Soc. 1997. Vol. 144, N 4. P. 1362—1370.
34. Boukamp B. A. A nonlinear least squares fit procedure for analysis of immitance data of electrochemical systems // Solid State Ionics. 1986. Vol. 20, N 1. P. 31—44.
35. Nitadori T., Kurihara S., Misono M. Catalytic properties of $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A} = \text{Sr}, \text{Ce}, \text{Hg}$) // J. Catal. 1986. Vol. 98, N 1. P. 221—228.
36. Yasuda I., Hikita T. Precise determination of the chemical diffusion coefficient of calcium-doped lanthanum chromites by means of electrical conductivity relaxation // J. Electrochem. Soc. 1994. Vol. 141, N 5. P. 1268—1273.
37. Yasuda I., Hishinuma M. Chemical diffusion in polycrystalline calcium-doped lanthanum chromites // J. Solid State Chem. 1995. Vol. 115, N 1. P. 152—157.
38. Schoonman J., Dekker J. P., Broers J. W., Kiwi et N. J. Electrochemical vapor deposition of stabilised zirconia and interconnection materials for solid oxide fuel cells // Solid State Ionics. 1991. Vol. 46, N 3—4. P. 299—308.
39. Yasuda I., Hishinuma M. Electrical conductivity and chemical diffusion coefficient of Sr-doped lanthanum chromites // Solid State Ionics. 1995. Vol. 80, N 1—2. P. 141—150.
40. Van Roosmalen J. A. M., Cordfunke E. H. P. A new defect model to describe the oxygen deficiency in perovskite-type oxides // J. Solid State. Chem. 1991. Vol. 93, N 1. P. 212—219.
41. Price J. B., Wagner J. B. Determination of the Chemical Diffusion Coefficients in single Crystals of CaO and NiO // Zs Phys. Chem. N. F. 1966. Bd 49, Hf 3/5. S. 257—270.

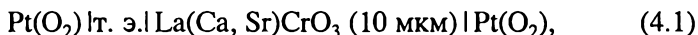
42. De Souza R. A., Kilner J. A. Oxygen transport in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3+\delta}$ perovskites. Pt 11. Oxygen surface exchange // Solid State Ionics. 1999. Vol. 126, N 1. P. 153—161.
43. Bak T., Nowotny J., Rekas M., Sorrell C. C. Diffusion-controlled work function changes of $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$ // Solid State Ionics. 1999. Vol. 117, N 1—2. P. 157—160.
44. Badwal S. P. S., Jiang S. P., Love J. et al. Determination of equilibration kinetics of oxide electrode materials using a manometric method // J. Austral. Cer. Soc. 1998. Vol. 34, N 1. P. 148—153.
45. Nowotny J. Surface re-equilibration kinetics of nonstoichiometric oxides // J. Mater. Sci. 1977. Vol. 12, N 6. 1143—1160.
46. Kjaer J., Anderson I. G. K., Skou E. Thermogravimetric studies of oxygen stoichiometry and oxygen transport kinetics in lanthanum strontium ferrite manganites // Solid State Ionics. 1998. Vol. 113—115. P. 387—392.
47. Nowotny J., Destriau M. Application of electronic work function measurements to the study of chemisorption and catalysis on semiconductor oxides // Bull. Soc. Chim. Fr. 1976. N 1—2, pt 1. P. 91—106.
48. Nowotny J., Sloma M., Weppner W. High-temperature Kelvin probe in application to ceramic materials: investigation of nickel oxide // J. Am. Ceram. Soc. 1989. Vol. 72, N 4. P. 569—570.
49. Nowotny J., Sloma M., Weppner W. Work function in studies of the defect structure of near-surface layers of oxide ceramics // Adv. Ceram. 1987. Vol. 23. P. 159—173.

КИСЛОРОДНЫЙ ТРАНСПОРТ В ХРОМИТАХ

4.1. ХРОМИТЫ ЛАНТАНОИДОВ, ДОПИРОВАННЫЕ ПО ПОДРЕШЕТКЕ А

4.1.1. Кислородно-ионная проводимость $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{CrO}_3$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}$)

Ионная проводимость по кислороду в хромите лантана при замещении лантана на кальций исследована в работах [1—3]. Кислородно-ионная проводимость хромитов исследована в работе [1] в ячейке с помощью квазиблокирующего электроны электрода:



где т. э. — твердый электролит $0,92\text{ZrO}_2 + 0,08\text{Y}_2\text{O}_3$ диаметром 20 мм и толщиной 1 мм.

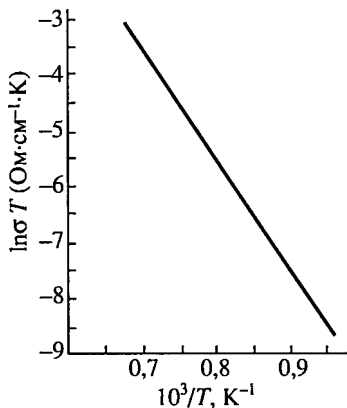
Пленки из хромитов получали лазерным напылением на твердый электролит размером $0,6 \times 0,8 \text{ см}^2$ и толщиной 5—10 мкм. Температурная зависимость кислородно-ионной проводимости $\text{La}_{0,87}\text{Sr}_{0,13}\text{Cr}_{1,03}\text{O}_3$ на воздухе в координатах $\ln \sigma_i T$ и $1/T$ имеет линейный вид (рис. 4.1). Энергия активации кислородно-ионной проводимости равна $160 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

В работе [2] определена парциальная кислородно-ионная проводимость хромитов по данным кислородопроницаемости с помощью соотношения

$$\sigma_i = - \frac{4F}{RT} \left[\frac{\partial i_{\text{O}_2} \cdot L}{\partial \ln P_{\text{O}_2}^{\text{вых}}} \right]_{P_{\text{O}_2}^{\text{вход}}} \quad (4.2)$$

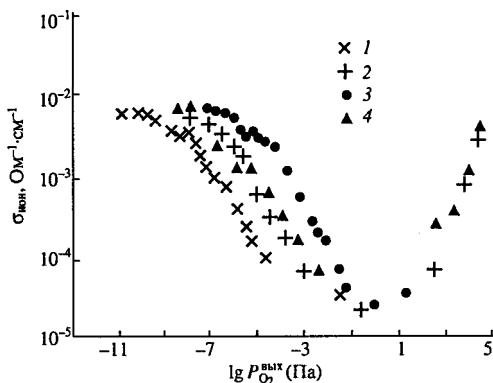
Зависимость кислородно-ионной проводимости хромита $\text{La}_{0,73}\text{Ca}_{0,27}\text{Cr}_{0,98}\text{O}_{3-\delta}$ от парциального давления кислорода при различных температурах представлена на рис. 4.2. Видно, что

Рис. 4.1. Зависимость кислородно-ионной проводимости $\text{La}_{0,87}\text{Sr}_{0,13}\text{Cr}_{1,03}\text{O}_3$ (толщиной 7,8 мкм) на воздухе [1] от температуры



она имеет V-образную форму для всех исследованных температур и при различных давлениях кислорода на входе мембраны. Это указывает на то, что в восстановительных атмосферах механизм проводимости изменяется. Показатель степенной зависимости $\sigma_i \propto P_{\text{O}_2}^m$ равен приблизительно $-1/2$ в восстановительной области и $+1/2$ в окислительной среде. На рис. 4.3 представлены зависимости кислородно-ионной проводимости различных хромитов от парциального давления кислорода при температуре 1000 °С. Видно, что кислородно-ионная проводимость $\text{La}_{0,73}\text{Ca}_{0,27}\text{Cr}_{0,98}\text{O}_{3-\delta}$ отличается от $\sigma_i \text{La}_{0,87}\text{Sr}_{0,13}\text{Cr}_{1,03}\text{O}_3$ почти на два порядка при одинаковом парциальном давлении кислорода, а проводимость первого соединения незначительно выше, чем проводимость второго. V-образное изменение кислородно-ионной проводимости с парциальным давлением кислорода имеет место для всех хромитов.

В интервале $P_{\text{O}_2} = 10^5\text{—}10^2$ Па кислородно-ионная проводимость уменьшается со степенным показателем $m = 1/2$. В области $P_{\text{O}_2} = 10^2\text{—}10^{-2}$ Па она проходит через минимум. В интервале $P_{\text{O}_2} < 10^{-2}$ Па ионная проводимость увеличивается со степенным показателем $-1/2$ и в области $P_{\text{O}_2} = 10^{-8}\text{—}10^{-10}$ Па принимает постоянное зна-



зателем $-1/2$ и в области $P_{\text{O}_2} = 10^{-8}\text{—}10^{-10}$ Па принимает постоянное зна-

Рис. 4.2. Зависимость кислородно-ионной проводимости $\text{La}_{0,73}\text{Ca}_{0,27}\text{Cr}_{0,98}\text{O}_{3-\delta}$ от $P_{\text{O}_2}^{\text{вх}}$, вычисленная из кислородопроницаемости, определенной при $P_{\text{O}_2}^{\text{сравн}} = P_{\text{O}_2}^{\text{внутр}} = 1,16 \cdot 10$ Па (4, °С: 1 — 900; 2 — 1000; 3 — 1100) и $P_{\text{O}_2}^{\text{сравн}} = P_{\text{O}_2}^{\text{внутр}} = 0,21 \cdot 10^5$ Па (4 — 1000 °С) [2]

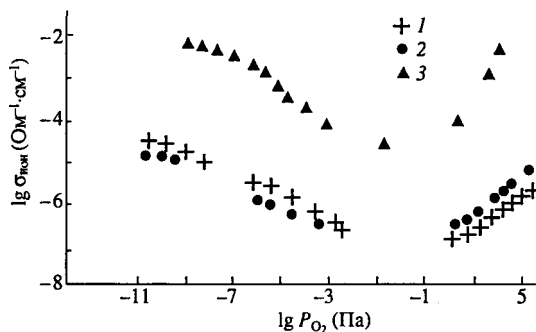


Рис. 4.3. Зависимость кислородно-ионной проводимости $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_3$ от P_{O_2} :
1 — $\text{La}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{CrO}_3$ [1]; 2 — $\text{La}_{0,87}\text{Sr}_{0,13}\text{CrO}_3$ [1]; 3 — $\text{La}_{0,73}\text{Ca}_{0,27}\text{Cr}_{0,98}\text{O}_3$ [2]

по объясняется диффузией кислородных вакансий [4—6].

При высоких парциальных давлениях кислорода кислородно-ионная проводимость хромитов определяется диффузией междуузельного кислорода и диффузией кислорода по границам зерен.

4.1.2. Кислородопроницаемость $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$

В работах [1, 5, 7, 8] кислородопроницаемость хромитов исследовали электрохимическим методом с помощью ячейки (рис. 4.4). Смесь газов $\text{Ar}-\text{O}_2$ или $\text{CO}-\text{CO}_2$ подавали на поверхность твердого электролита (стабилизированный оксидом иттрия оксид циркония) и исследуемого образца. Парциальное давление кислорода данных газов контролировали независимо на входе и на выходе.

Газоплотность ячейки устанавливали после ее опрессовки. Перепад давления кислорода на мембране создавался путем откачки кислорода через твердый электролит с

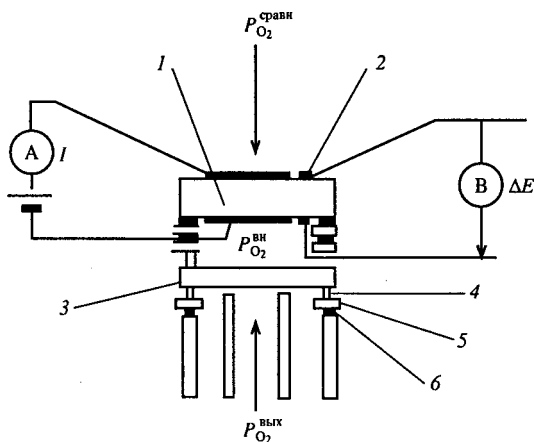
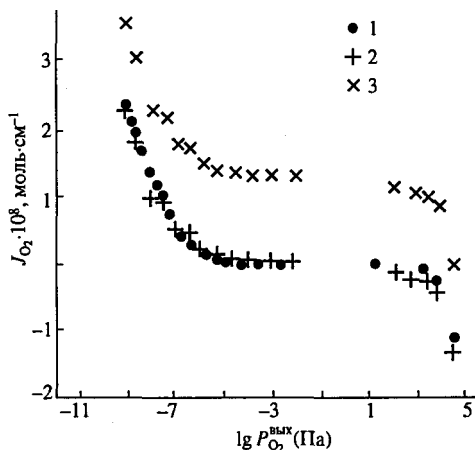


Рис. 4.4. Ячейка для измерения стационарного потока кислорода через мембрану $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ электрохимическим методом:

1 — твердый электролит на основе ZrO_2 ; 2 — электрод Pt; 3 — образец; 4 — уплотняющее кольцо (Au); 5 — изолирующее кольцо из глинозема; 6 — уплотняющее стеклянное (пирекс) кольцо [5]

Рис. 4.5. Зависимость кислородопроницаемости $\text{La}_{0,73}\text{Ca}_{0,27}\text{Cr}_{0,98}\text{O}_{3-5}$ от $P_{\text{O}_2}^{\text{вых}}$ при различных давлениях кислорода на электроде сравнения $P_{\text{O}_2}^{\text{сравн}} = P_{\text{O}_2}^{\text{внутр}}$:

$P_{\text{O}_2}^{\text{внутр}}$, Па: 1 — $1,16 \cdot 10^5$ (N_2); 2 — $0,21 \cdot 10^5$ (воздух); 3 — пересчитанное по (4.3) кривой 2 для $P_{\text{O}_2}^{\text{внутр}} = 1,16 \cdot 10^5$ Па (N_2) [2]



помощью больших электродов. При этом одновременно с другой стороны мембраны $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ пропускали газовую смесь либо $\text{Ar}-\text{O}_2$, либо $\text{CO}-\text{CO}_2$. Парциальное давление кислорода внутри ячейки отслеживалось малыми электродами на твердом электролите, а с другой стороны мембраны измерялось другим выходным сенсором кислорода на основе стабилизированного оксида циркония.

Влияние диффузии кислорода в газе, находящемся в пространстве между образцом и твердым электролитом, на величину кислородопроницаемости рассматривали в работе [2]. Для этого исследовали зависимость кислородопроницаемости мембраны от внешнего парциального давления кислорода при двух различных его давлениях на внутренней стороне мембраны: воздух $P_{\text{O}_2}^{\text{внутр}} = 0,21 \cdot 10^5$ Па и N_2 с $P_{\text{O}_2}^{\text{внутр}} = 1,16 \cdot 10^5$ Па. Данные для хромита состава $\text{La}_{0,73}\text{Ca}_{0,27}\text{Cr}_{0,98}\text{O}_{3-5}$ приведены на рис. 4.5. Из него следует, что изменение значения $P_{\text{O}_2}^{\text{сравн}} = P_{\text{O}_2}^{\text{внутр}}$ приводит к смещению изотермической кислородопроницаемости по вертикали согласно уравнению

$$J_{\text{O}_2} \cdot L \Big|_{P_{\text{O}_2}^{\text{вых}}}^{0,21 \cdot 10^5} = J_{\text{O}_2} \cdot L \Big|_{P_{\text{O}_2}}^{1,16 \cdot 10^5} + J_{\text{O}_2} \cdot L \Big|_{1,16 \cdot 10^5}^{0,21 \cdot 10^5}, \quad (4.3)$$

где последний член с правой стороны принимает постоянное значение.

Верхние и нижние значения справа от вертикальной черты представляют область интегрирования уравнения Вагнера [9]:

$$J_{\text{O}_2} \cdot L = \frac{RT}{4F} \int_{P_{\text{O}_2}}^{P_{\text{O}_2}^{\text{внутр}}} \sigma_{\text{ион}} d \ln P_{\text{O}_2}, \quad (4.4)$$

где L — толщина образца; $\sigma_{\text{ион}}$ — его парциальная ионная проводимость; R , T и F — газовая постоянная, температура (К) и постоянная Фарадея соответственно; $P_{\text{O}_2}^{\text{внутр}}$ и $P_{\text{O}_2}^{\text{вых}}$ — парциальное давление кислорода внутри ячейки и снаружи образца соответственно.

Если $P_{\text{O}_2}^{\text{внутр}}$, контролируемое электрохимическим сенсором, на поверхности твердого электролита не равно давлению кислорода на внутренней поверхности мембраны, то уравнение (4.3) не выполняется.

Градиент парциального давления кислорода появляется в инертной атмосфере ячейки при 800...1100 °С [10] и может устанавливаться при измерениях стационарной кислородопроницаемости [11]. Тогда парциальное давление кислорода с внутренней стороны образца может быть выше $P_{\text{O}_2}^{\text{внутр}}$ на внутренней стороне твердого электролита, которое измеряется потенциостатически.

При одномерной диффузии кислорода в инертной и идеально газовой атмосфере можно получить из первого закона Фика соотношение для оценки такого несоответствия

$$\frac{P'_{\text{O}_2}}{P_{\text{O}_2}^{\text{внутр}}} = 1 + \frac{RT}{4FD_{\text{O}_2}} \frac{\xi_0}{L} \frac{J_{\text{O}_2} \cdot L}{P_{\text{O}_2}^{\text{внутр}}}, \quad (4.5)$$

где P'_{O_2} — парциальное давление кислорода с внутренней стороны мембраны; D_{O_2} — коэффициент диффузии газа кислорода в атмосфере ($\text{N}_2 + \text{O}_2$), ξ_0 — расстояние между образцом и твердым электролитом (см. рис. 4.4).

Оценки данного соотношения [2] показывают, что для $D_{\text{O}_2} = 20 \text{ см}^2/\text{с}$ при суммарном давлении газов 10^5 Па , температуре 1273 К и значениях $L = 0,18 \text{ см}$ и $\xi_0 \approx 0,2 \text{ см}$ величина P'_{O_2} начинает расти быстрее, чем $P_{\text{O}_2}^{\text{внутр}}$ при значениях меньше $P_{\text{O}_2}^{\text{внутр}} \approx 10^{-4} \text{ Па}$.

С уменьшением L степень недооцененности увеличивается в соответствии с уравнением (4.5): при $P_{\text{O}_2}^{\text{внутр}} = P_{\text{O}_2}^{\text{сравн}} = 1,16 \cdot 10 \text{ Па}$, $P'_{\text{O}_2} \approx P_{\text{O}_2}^{\text{внутр}}$, $P'_{\text{O}_2}/P_{\text{O}_2}^{\text{внутр}} \approx 0,99$. Это подтверждается экспериментальными данными (см. рис. 4.5).

Реакция поверхности перовскита с кислородом газовой фазы может также вносить определенный вклад в величину кислородопроницаемости. Уравнение (4.4) применимо, если диффузия кислорода в твердом теле определяет всю кинетику кислородопроницаемости хромита. В этом случае произведение потока кислородопроницаемости на толщину образца ($J_{\text{O}_2} \cdot L$) не должно зависеть от последней для всего интервала исследования $P_{\text{O}_2}^{\text{вых}}$.

Если скорость реакции кислорода газовой фазы с поверхностью хромита недостаточно быстрая, то ток кислородопроницаемости будет меньше тока, полученного по соотношению (4.4).

Исследования кислородопроницаемости $\text{La}_{0,73}\text{Ca}_{0,27}\text{Cr}_{0,98}\text{O}_{3-\delta}$ в зависимости от $P_{\text{O}_2}^{\text{вн}} (P_{\text{O}_2}^{\text{внутр}} = 1,16 \cdot 10 \text{ Па})$ для двух образцов различной толщины показали [2], что при размерности $(J_{\text{O}_2} \cdot L)$ она по существу совпадает для обоих образцов до $P_{\text{O}_2}^{\text{вн}} \approx 10^{-8} \text{ Па}$, после чего произведение $(J_{\text{O}_2} \cdot L)$ для тонкого образца становится меньше, чем для толстого образца. Это говорит о том, что на кислородопроницаемость мембраны начинает влиять скорость реакции кислорода газовой фазы с поверхностью образца. Это согласуется с общим правилом, когда скорость реакции газа с поверхностью становится более существенной для тонких образцов при больших перепадах химического потенциала кислорода на мембране [12].

Относительный контроль различных стадий кинетики кислородопроницаемости характеризуется толщиной образца L_c , определяемой соотношением [13]:

$$L_c = \tilde{D}/k, \quad (4.6)$$

где \tilde{D} — химический коэффициент диффузии кислорода, k — скорость его реакции с поверхностью оксида. Из этого соотношения следует, что если $L \gg L_c$, то кислородопроницаемость определяется диффузией кислорода в объеме и реализуется соотношение (4.4), а при $L \ll L_c$ — только скоростью реакции кислорода с поверхностью оксида. Многие перовскиты имеют L_c в области значений 0,05—1 мм [14]. Толщина 0,578 мм тонкого образца $\text{La}_{0,73}\text{Ca}_{0,27}\text{Cr}_{0,98}\text{O}_{3-\delta}$ находится в интервале этих значений. На рис. 4.6 представлена зависимость кислородопроницаемости этого соединения от парциального давления кислорода на выходе ячейки ($P_{\text{O}_2}^{\text{внутр}} = 1,16 \cdot 10 \text{ Па}$). Видно, что наиболее существенное изменение кислородопроницаемости происходит в интервале 10^{-5} — 10^{-12} Па , в котором образуются кислородные вакансии [15].

Результаты исследования плотности тока кислородопроницаемости хромитов $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{CrO}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,32}\text{CrO}_3$ в зависимости от парциального давления кислорода на выходной стороне мембраны при постоянном $P_{\text{O}_2}^{\text{внутр}}$ внутри ячейки представлены на рис. 4.7 и 4.8. Также представлены теоретически рассчитанные зависимости кислородопроницаемости от давления кислорода по реакции образования кислородных вакансий.

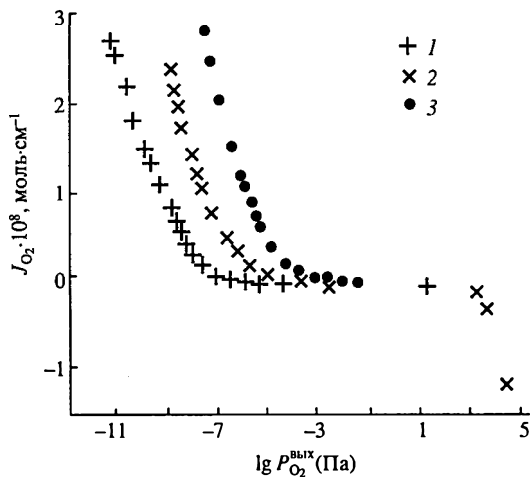
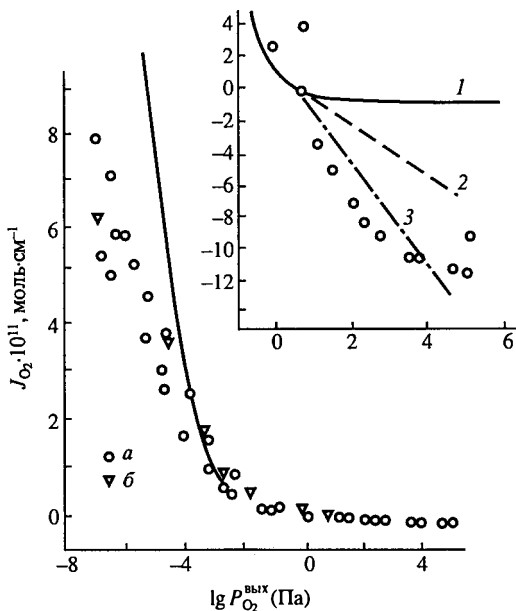


Рис. 4.6. Зависимость кислородопроницаемости $\text{La}_{0,73}\text{Ca}_{0,27}\text{Cr}_{0,98}\text{O}_{3-\delta}$ от $P_{\text{O}_2}^{\text{вн}}$ ($P_{\text{O}_2}^{\text{внутр}} = 1,16 \cdot 10^5 \text{ Па}$) при $L = 1,787 \text{ мм}$.

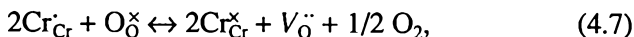
$t, ^\circ\text{C}$: 1 — 900; 2 — 1000; 3 — 1100 [2]

Рис. 4.7. Зависимость кислородопроницаемости $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{CrO}_{3-\delta}$ от $P_{\text{O}_2}^{\text{вн}}$ ($P_{\text{O}_2}^{\text{внутр}} = 4,5 \text{ Па}$) при $L = 0,541 \text{ мм}$, $T = 1273 \text{ К}$.

Экспериментальные данные: а — $\text{Ag}-\text{O}_2$ или $\text{Ag}-\text{CO}-\text{CO}_2$, б — $\text{Ag}-\text{H}_2-\text{CO}_2$. Линии рассчитаны теоретически по соотношениям (4.11) с $D_V = 1,5 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$: 1 — без учета диффузии кислорода по границам зерен; 2, 3 — $D_{\text{г,з}} = 9 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, $d = 1$ и 2 нм соответственно [8]



Кислородные вакансии возникают в хромите по следующей реакции:



где $\text{Cr}_{\text{Cr}}^{\times}$ — катион Cr^{4+} в подрешетке Cr^{3+} ($\text{Cr}_{\text{Cr}}^{\times}$) и $\text{O}_{\text{O}}^{\times} \text{—O}^{2-}$ — в подрешетке кислорода перовскита. Дефекты при статистическом распределении и условии электронейтральности когда $[\text{Ca}'_{\text{La}}] \approx [\text{Cr}_{\text{Cr}}] + 2[\text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot}]$ связаны с P_{O_2} соотношением

$$P_{\text{O}_2} = \left[\frac{K_{\text{ox}} (x - 2\delta)^2 (3 - \delta)}{(1 - x + 2\delta)^2 \delta} \right]^2, \quad (4.8)$$

где K_{ox} — константа реакции равновесия (4.7) и x — концентрация допанта.

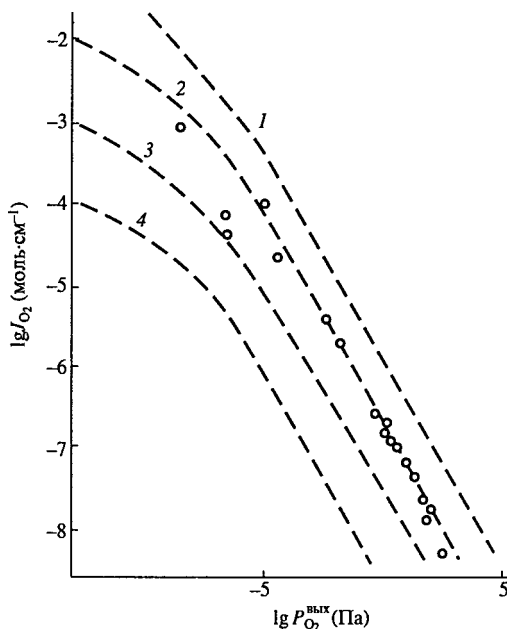
Кислородно-ионная проводимость связана с концентрацией кислородных вакансий соотношением

$$\sigma_{\text{O}^{2-}} = \frac{4F^2 [\text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot}] D_V}{RTV_m}, \quad (4.9)$$

где D_V — коэффициент диффузии кислородных вакансий, $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; V_m — молярный объем соединения, $\text{м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$; $[\text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot}]$ — концентрация кислородных вакансий, равная δ .

При подстановке (4.9) после вычисления

Рис. 4.8. Зависимость стационарного потока кислорода через мембрану $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.32}\text{CrO}_3$ при 1273 К от $P_{\text{O}_2}^{\text{вых}} (P_{\text{O}_2}^{\text{внутр}} = 10^5 \text{ Па})$ — О. Вклад диффузии кислорода по границам зерен вычтен [5], линии вычислены по (4.10) для $D_V = 6 \cdot 10^{-5}$ (1); 10^{-5} (2); 10^{-6} (3) и 10^{-7} (4) [5]



кислородных вакансий с помощью формулы (4.8) в выражение (4.4) получено следующее соотношение для потока кислорода через мембрану [16]:

$$J_{O_2} = \frac{2FD_V}{LV_m} \left[x \ln(x - 2\delta) + 3 \ln(3 - \delta) + \right. \\ \left. + (1 - x) \ln(1 - x + 2\delta) \right]_{\delta(P_2)}^{\delta(P_1)}, \quad (4.10)$$

где x — содержание кальция; V_m — молярный объем; P_1 и P_2 — давление кислорода на входной и выходной стороне мембраны соответственно.

Из рис. 4.7 видно, что экспериментальные данные по кислородопроницаемости хромита $La_{0,75}Ca_{0,25}CrO_{3-\delta}$ совпадают с теоретически рассчитанными по соотношению (4.10) значениями при $D_V = 1,5 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Однако наблюдаются отклонения экспериментальных данных в сторону меньших значений при $P_{O_2}^{\text{вых}} < 10^{-5} \text{ Па}$ и больших — при $P_{O_2}^{\text{вых}} > 1 \text{ Па}$. Отклонение при низких парциальных давлениях авторы работы [8] относят к влиянию скорости реакции кислорода газовой фазы с поверхностью и при больших P_{O_2} — дополнительным вкладом диффузии кислорода по границам зерен в кислородопроницаемость. Расчеты потока кислорода по границам зерен показывают, что хорошее согласие наблюдается между теоретическими и экспериментальными данными при толщине границы зерен 2 нм (см. рис. 4.7) [8].

Расчеты ($J_{O_2} \cdot L$) для хромита $La_{0,7}Ca_{0,32}CrO_3$ по соотношению (4.10) (при $x = 0,3$; $T = 1273 \text{ К}$; $V_m = 34 \text{ см}^3$ и $K_{ox} = 1 \cdot 10^{-9}$) достаточно хорошо согласуются при коэффициенте диффузии кислородных вакансий, равном $1 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ (см. рис. 4.8).

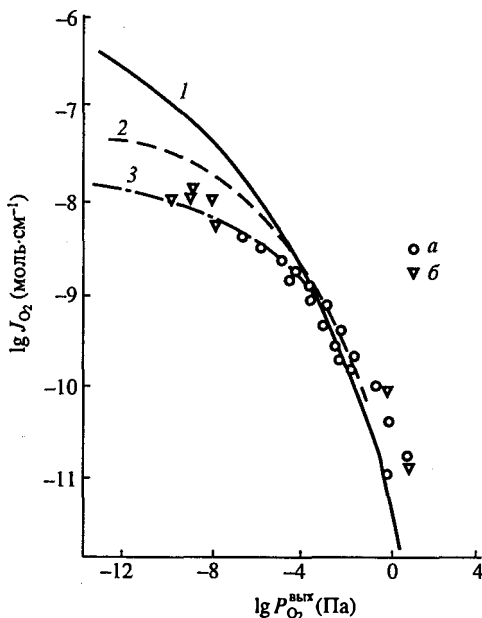
На рис. 4.9 приведены результаты расчетов кислородопроницаемости $La_{0,75}Ca_{0,25}CrO_{3-\delta}$ с учетом скорости реакции взаимодействия кислорода газовой фазы с поверхностью хромита по соотношениям [17]:

$$j_{O_2}^{\text{поверх}} = -4Fj_{O_2} = j_{\text{обмен}}^0 \frac{4F\nabla\mu_{O_2}}{RT}; \quad (4.11)$$

$$j_{\text{обмен}}^0 = \frac{1}{4}k_s C_0. \quad (4.12)$$

Рис. 4.9. Зависимость кислородопроницаемости $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{CrO}_{3-\delta}$ от $P_{\text{O}_2}^{\text{вых}}$ ($P_{\text{O}_2}^{\text{внутр}} = 4,5$ Па).

а, б — экспериментальные данные; линии рассчитаны по (4.10), (4.11) и (4.12) при $D_V = 1,5 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ и $T = 1273 \text{ К}$: 1 — без учета реакции кислорода с поверхностью; 2 — $k_s = 1 \cdot 10^{-8}$; 3 — $k_s = 1 \cdot 10^{-9} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ [18]



Также приведены результаты расчетов кислородопроницаемости мембраны без учета скорости реакции кислорода газовой фазы с поверхностью хромита. Видно, что экспериментальные данные по кислородопроницаемости находятся в хорошем согласии при константе скорости реакции кислорода газовой фазы с поверхностью хромита, равной $10^{-9} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ для всей области P_{O_2} .

Значений кислородопроницаемости хромитов $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{CrO}_{3-\delta}$ с $\text{La}_{0,9}\text{Ca}_{0,11}\text{CrO}_{3-\delta}$ (рис. 4.10) показывает, что она растет с увеличением концентрации кальция в хромите, но не пропорционально x . Согласно уравнению (4.8) и термогравиметрическим данным [19, 20], концентрация кислородных вакансий δ в хромите $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{CrO}_{3-\delta}$ в 100 раз больше, чем в $\text{La}_{0,9}\text{Ca}_{0,11}\text{CrO}_{3-\delta}$ на воздухе и 2,5 раза больше в сильно восстановительных атмосферах.

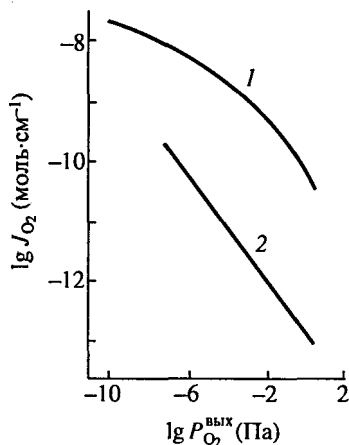


Рис. 4.10. Зависимость кислородопроницаемости мембран от $P_{\text{O}_2}^{\text{вых}}$ ($P_{\text{O}_2}^{\text{внутр}} = 4,5$ Па) при $T = 1273 \text{ К}$:

1 — $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{CrO}_{3-\delta}$ [8]; 2 — $\text{La}_{0,9}\text{Ca}_{0,11}\text{CrO}_{3-\delta}$ [7]

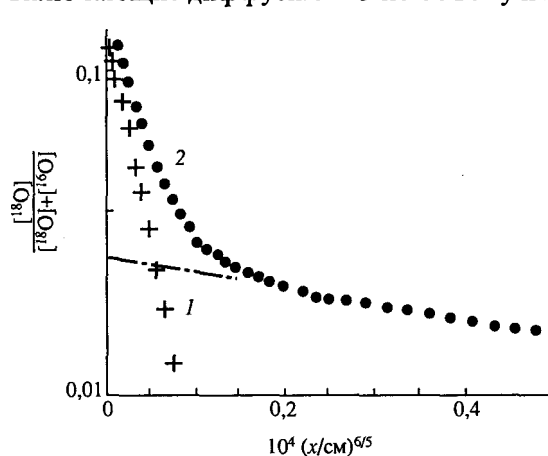
4.1.3. Коэффициенты самодиффузии кислорода ^{18}O по объему и границам зерен в хромитах $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$

Коэффициент диффузии кислорода в $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ определялся в работах [5, 7, 18, 21] методом изотопного обмена кислорода ^{18}O . Коэффициент диффузии кислорода ^{18}O в хромитах $\text{La}_{0,9}\text{Ca}_{0,12}\text{CrO}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,22}\text{CrO}_{3-\delta}$ определялся [7] на образцах с плотностью 97 % и размерами $3 \times 4 \times 0,5 \text{ мм}^3$. После обжига на воздухе в течение 48 ч при 1273 К они обжигались в атмосфере ^{18}O ($0,2 \cdot 10^5 \text{ Па}$) в течение 300 с при $T = 1273 \text{ К}$ и охлаждались до комнатной температуры в течение 15 с.

Значения коэффициента самодиффузии кислорода в хромите лантана $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{CrO}_3$ [5] определяли в обогащенном ^{18}O кислороде при суммарном давлении $0,21 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Обжиг в данной атмосфере проводили при температуре 1273 К в течение 5 мин. Образцы имели плотность 97 % от теоретической и следующие размеры $5 \times 5 \times 0,3 \text{ мм}^3$.

Для исследования коэффициентов самодиффузии кислорода в $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ методом изотопного обмена ^{18}O с кислородом хромита в интервале P_{O_2} от 10^5 до 10^{-9} Па в работе [18] использовали газовые смеси $\text{Ag} + ^{18}\text{O}$ ($P_{\text{O}_2} = 10^5 - 10^3 \text{ Па}$) и $\text{Ag} + \text{C}^{18}\text{O}_2 + \text{H}_2$ ($P_{\text{O}_2} = 10^3 - 10^{-9} \text{ Па}$). Исследовали образцы размером $6 \times 3 \times 1,5 \text{ мм}^3$ с относительной плотностью 95 %. Профиль образцов изучали масс-спектроскопией вторичных ионов.

Вид концентрационного профиля $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{CrO}_3$ без учета границ зерен представлен на рис. 4.11, кривая 1. Данные кривой 2, включающие диффузию ^{18}O по объему и границам зерен полученные



для более широкой области диффузионного профиля. Коэффициент самодиффузии кислорода определяли по данным кривой 1.

Рис. 4.11. Концентрационный профиль ^{18}O образца $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,32}\text{CrO}_3$ при 1273 К и $P_{\text{O}_2} = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ Па}$: 1 — в объеме; 2 — для образца, состоящего из зерен и границы зерен, $D_{\text{об}} = 2,0 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$, $D_{\text{гп},\delta} = 2,0 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}$ [5]

Так как концентрация ^{18}O на поверхности образца близка к таковой в газовой фазе, то следующее соотношение использовано в работе [5] для определения коэффициента самодиффузии кислорода из экспериментальной кривой 2:

$$C = C_r + (C_o - C_r) \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D^*t}} \right), \quad (4.13)$$

где C — концентрация ^{18}O в образце на глубине x ; C_o — начальная концентрация ^{18}O (например естественная концентрация 0,2 %) и C_r — концентрация в газовой фазе.

Соотношение (4.13) является решением диффузионного уравнения при условии, что скорость обмена с поверхностью очень большая для бесконечно длинного образца. В работах [7, 18] учитывалась скорость обмена кислорода поверхности образца с кислородом газовой фазы.

Коэффициент самодиффузии кислорода в объеме зерна определяли по уравнению [13]:

$$C = C_2 + (C_o - C_2) \left\{ \left[\operatorname{erfc} \frac{z}{2\sqrt{D^*t}} \right] - \exp(hz + h^2 D^* t) \operatorname{erfc} \left(\frac{z}{2\sqrt{D^*t}} + h\sqrt{D^*t} \right) \right\}, \quad (4.14)$$

$h = \alpha/D^*$ при условии, что

$$-D^* \frac{\partial C}{\partial z} = \alpha(C_o - C_s), \quad (4.15)$$

где C — концентрация ^{18}O на глубине z от поверхности, м; C_2 — естественная концентрация ^{18}O ($= 0,002$); C_o — концентрация ^{18}O в газовой фазе ($= 0,97$); C_s — концентрация ^{18}O на поверхности образца; t — время отжига, с; α — константа скорости обмена кислорода с поверхностью образца, м/с.

Вклад границы зерен в работах определяли из данных кривой 2 (см. рис. 4.11) при больших значениях x по соотношению [22]:

$$D_{\text{г.р.з}} \cdot d = 0,66 \left(\frac{\partial \ln C}{\partial x^{6/5}} \right)^{-5/3} \left(\frac{4D^*}{t} \right)^{1/2}, \quad (4.16)$$

Таблица 4.1

**Коэффициенты самодиффузии кислорода в объеме зерна (D^*)
и по границам зерен ($d \cdot D_{\text{г.з.}}$) $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$**

x	$D^*, \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	$\alpha, \text{м} \cdot \text{с}^{-1}$	$d \cdot D_{\text{г.з.}}, \text{м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$	Лит. источник
0,1	$1,571 \cdot 10^{-17}$	$1,358 \cdot 10^{-9}$	$7,054 \cdot 10^{-23}$	[7]
0,1	$1,547 \cdot 10^{-17}$		$7,21 \cdot 10^{-23}$	[18]
0,2	$1,917 \cdot 10^{-17}$	$8,200 \cdot 10^{-10}$	$8,090 \cdot 10^{-23}$	[7]
0,2	$1,43 \cdot 10^{-16}$		$2,2 \cdot 10^{-21}$	[18]
0,3	$2,2 \cdot 10^{-16}$		$2,0 \cdot 10^{-23}$	[5]
0,3	$6,0 \cdot 10^{-16}$		$4,54 \cdot 10^{-20}$	[18]

где $D_{\text{г.з.}}$ — коэффициент диффузии кислорода по границам зерен, d — толщина слоя границ зерен.

Значения коэффициентов самодиффузии кислорода в объеме зерна (D^*) и по границам зерен ($d \cdot D_{\text{г.з.}}$) представлены в табл. 4.1. Из нее следует, что при увеличении содержания кальция в хромите лантана наблюдается увеличение как для коэффициента самодиффузии кислорода в объеме зерна (D^*), так и для произведения $d \cdot D_{\text{г.з.}}$, только в последнем случае больше разброс экспериментальных данных.

При $P_{\text{O}_2} > 10^3 \text{ Па}$ [18] наблюдали влияние быстрой диффузии кислорода по границам зерен, что приводило к удлинению хвоста диффузионного профиля (см. рис. 4.11). Ширина слоя между зернами равна 1 нм, по данным трансмиссионной электронной микроскопии [18].

На рис. 4.12 сопоставлены зависимости коэффициентов самодиффузии кислорода по объему и по границам зерен от содержания кальция в $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$. Видно, что коэффициент диффузии кислорода по границам зерен на четыре порядка выше коэффициента диффузии кислорода через объем.

Температурная зависимости коэффициентов самодиффузии кислорода по объему и по границам зерен $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CrO}_3$ на воздухе представлены на рис. 4.13. Энергии активации коэффициентов диффузии кислорода близки между собой и равны $160 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ для объема и $167 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ для границ зерен. Это говорит о том, что при диффузии кислород преодолевает одинаковые энергетические барьеры, например для скачка кислородных вакансий.

Исследования коэффициентов диффузии ^{18}O в объеме и по границам зерен (рис. 4.14) в $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ в зависимости от парциального давления кислорода в газовой фазе [18] показали,

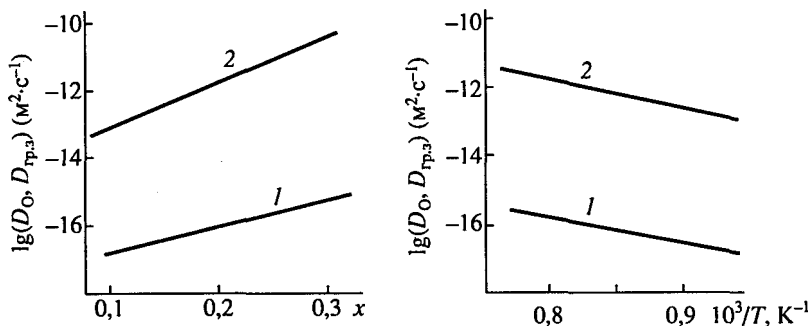
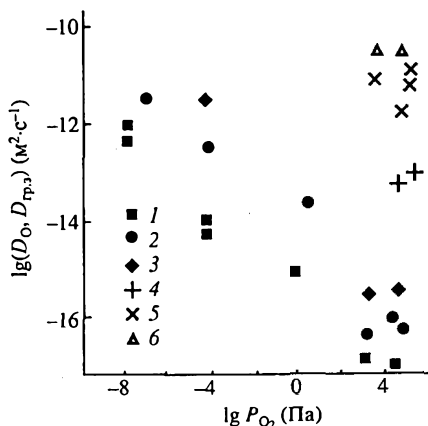


Рис. 4.12. Зависимость коэффициентов диффузии кислорода через объем (D_0) и по границам зерен ($D_{гр,3}$) от содержания кальция в $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ при $T = 1273$ К: 1 — D_0 , 2 — $D_{гр,3}$ [18] (здесь и на рис 4.13)

Рис. 4.13. Температурная зависимость коэффициентов диффузии кислорода через объем и по границам зерен для $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CrO}_3$ на воздухе ($P(^{18}\text{O}_2) = 2,1 \cdot 10^4$ Па)

что коэффициент диффузии кислорода в объеме имеет линейную зависимость в координатах $\lg D_0$ и $\lg P_{\text{O}_2}$ и показатель степени находится в интервале значений $(-1/2) - (-1/4)$ в области P_{O_2} от 10^{-9} до 10^3 Па. Увеличение коэффициента диффузии кислорода в объеме с уменьшением P_{O_2} при $P_{\text{O}_2} < 10^3$ Па объясняется ростом концентрации кислородных вакансий. При P_{O_2} от 10^3 до 10^4 Па наблюдается некоторый минимум для коэффициента самодиффузии кислорода в объеме зерна, но разброс экспериментальных данных слишком велик и требуются дополнительные экспериментальные исследования для уточнения этого факта. В области высоких давлений кислорода с ростом P_{O_2} увеличивается коэффициент самодиффузии кислорода как по объему зерна, так и по границам зерен.

Рис. 4.14. Зависимость коэффициентов диффузии кислорода через объем D_0 (1—3) и по границам зерен $D_{гр,3}$ (4—6) от P_{O_2} при $T \approx 1273$ К [17]. x: 1 — 0,1; 2 — 0,2; 3 — 0,3; 4 — 0,1; 5 — 0,2, 6 — 0,3



4.1.4. Коэффициенты химической диффузии кислорода $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{CrO}_3$ (Me = Ca, Sr)

Влияние замещения лантана на кальций или стронций в хромите лантана на коэффициент химической диффузии кислорода исследовано в работах [23—26]. Коэффициент химической диффузии кислорода определяли по изменению электропроводности при скачкообразном изменении давления кислорода в газовой атмосфере с $\text{CO}/\text{CO}_2 = 5/200$ до $200/10$. Скачкообразное изменение P_{O_2} проводили в сторону как окисления, так и восстановления образца, но не более чем в 10 раз. Исследования проводились на образцах цилиндрической формы диаметром 4—5 и длиной 25—30 мм. Пикнометрическая плотность была более 95 % от теоретической.

Для определения коэффициента химической диффузии по изменению электропроводности использованы следующие выражения.

Без учета скорости обмена на поверхности

$$\frac{\sigma_i - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma_0} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{4 \exp(-\alpha_n^2 \bar{D}t)}{a^2 \alpha_n^2} \times \\ \times \frac{8}{(2m+1)^2 \pi^2} \exp\left[-\frac{(2m+1)\pi^2 \bar{D}t}{4l^2}\right] \quad (4.17)$$

и с учетом скорости обмена кислорода с поверхностью:

$$\frac{\sigma_e - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma_0} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{4 \exp L_c^2 \exp(-\beta_n^2 \bar{D}t/a^2)}{\beta_n^2 (\beta_n^2 - L_c^2)} \times \\ \times \frac{2L_p^2 \exp(-\gamma_m^2 \bar{D}t/l^2)}{\gamma_m^2 (\gamma_m^2 + L_p^2 + L_p)}, \quad (4.18)$$

где безразмерные параметры $L_c = ak/\bar{D}$ и $L_p = lk/\bar{D}$; $2a$ — диаметр и $2l$ — длина цилиндрического образца; α_n , β_n и γ_n — n -е ненулевые корни уравнений; $J_0(a, \alpha_n) = 0$; $\beta_n J_1(\beta_n) - L_c J_0(\beta_n) = 0$; $\gamma_n \tan \gamma_n = L_p$; J_0 и J_1 — бесселевские функции нулевого и первого порядка.

На рис. 4.15, *a* представлена зависимость коэффициентов химической диффузии кислорода, полученные при восстановлении и окислении образцов, от величины P_{O_2} при температуре 1000 °С для $La_{1-x}Ca_xCrO_3$. Видно, что коэффициенты имеют одинаковые величины. Коэффициент химической диффузии кислорода увеличивается с ростом x и с уменьшением P_{O_2} .

На рис. 4.16, *a* представлена зависимость коэффициентов химической диффузии кислорода $La_{0,7}Ca_{0,3}CrO_{3-\delta}$ от величины P_{O_2} для различных температур. В данном случае коэффициенты химической диффузии кислорода, полученные при окислении и восстановлении, имеют близкие значения, но разброс экспериментальных данных при низких температурах больше.

Повышение температуры приводит к увеличению коэффициента диффузии кислорода. Это обусловлено двумя факторами: термически активированными скачками кислорода между узлами решетки, являющимися элементарными актами химической диффузии, и увеличением концентрации кислородных вакансий с ростом температуры согласно реакции (4.7).

Значения δ можно вычислить по константе реакции (4.7) равновесия для соответствующего парциального давления кислорода:

$$K = \frac{[O_o^x][Cr_{Cr}]^2}{[V_o^{\cdot\cdot}][Cr_{Cr}^x]^2 P_{O_2}^{1/2}}, \quad (4.19)$$

где $[V_o^{\cdot\cdot}] = \delta$.

Зависимости коэффициентов химической диффузии кислорода от δ для $La_{1-x}Ca_xCrO_{3-\delta}$ ($x = 0,1; 0,2$ и $0,3$) при температуре 1000 °С и для $La_{0,7}Ca_{0,3}CrO_{3-\delta}$ при различных температурах представлены на рис. 4.15, *b* и 4.16, *b* соответственно. Четко видно, что коэффициент химической диффузии кислорода увеличивается с ростом концентрации кислородных вакансий, т. е. коэффициент химической диффузии кислорода обусловлен вакансионным механизмом диффузии.

Зависимости коэффициентов химической диффузии кислорода $La_{0,7}Ca_{0,3}CrO_{3-\delta}$ от температуры при трех различных значениях δ представлены на рис. 4.17. Энергии активации коэффициентов химической диффузии кислорода $La_{0,7}Ca_{0,3}CrO_{3-\delta}$, вычисленные по температурным зависимостям D_0^* от T (см. рис. 4.17), равны 1,04; 1,02 и 0,98 эВ для $\delta = 0,05; 0,075$ и $0,10$ соответственно [23].

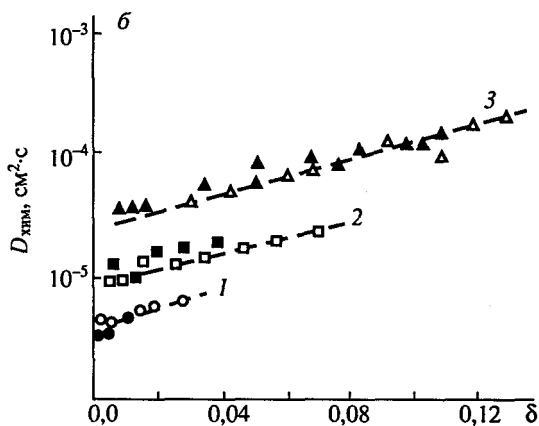
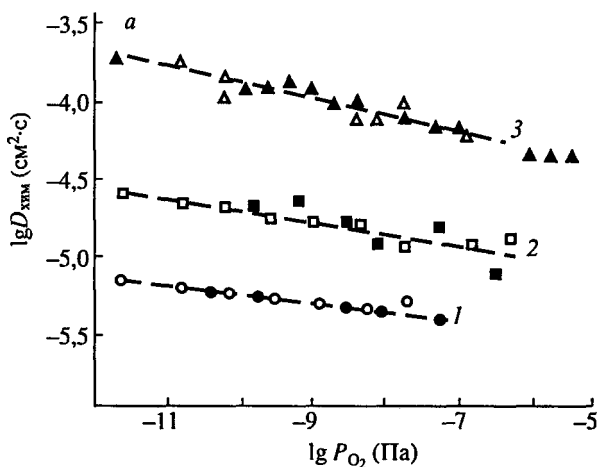


Рис. 4.15. Зависимость коэффициента химической диффузии кислорода $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ от P_{O_2} (а) и концентрации кислородных вакансий (б), 1000°C .

x : 1 — 0,1; 2 — 0,2, 3 — 0,3; светлые и темные символы — данные, полученные при восстановлении и окислении соответственно в [23] (а) и [25] (б)

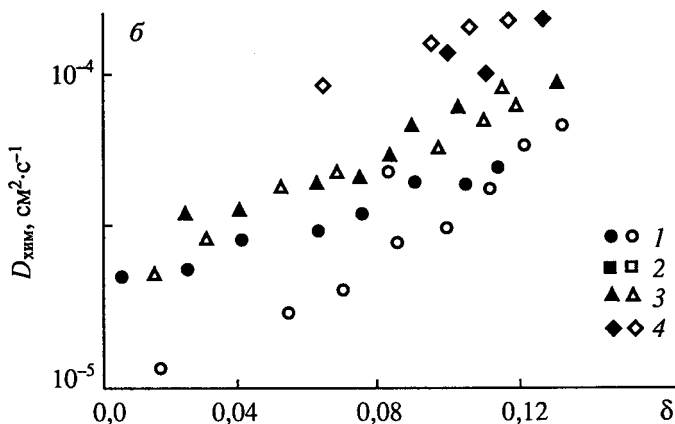
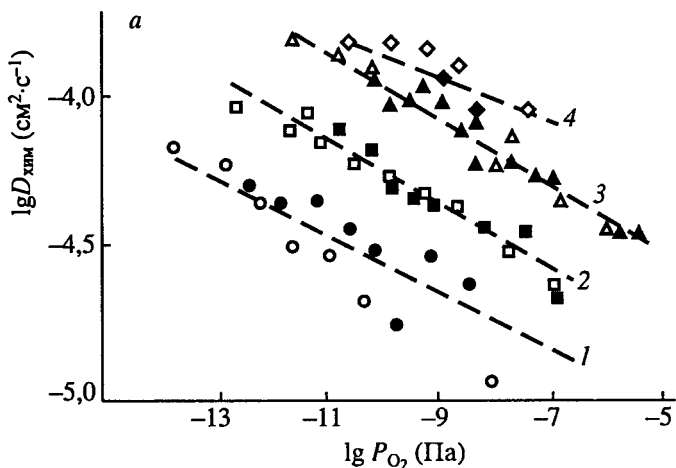


Рис. 4.16. Зависимость коэффициента химической диффузии кислорода $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CrO}_{3-\delta}$ от P_{O_2} (a) и концентрации кислородных вакансий $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CrO}_3$ (б).

1, °C: 1 — 900, 2 — 950, 3 — 1000, 4 — 1050; светлые и темные символы — данные, полученные при восстановлении и окислении соответственно в [23] (a) и [25] (б)

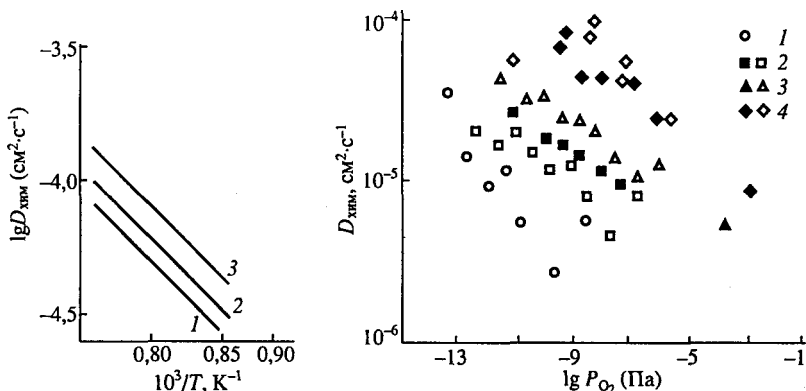


Рис. 4.17. Зависимость коэффициента химической диффузии кислорода от температуры для постоянной концентрации кислородных вакансий $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CrO}_{3-\delta}$.
 δ : 1 — 0,05; 2 — 0,075; 3 — 0,10 [23]

Рис. 4.18. Зависимость коэффициента химической диффузии кислорода $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{CrO}_{3-\delta}$ от P_{O_2} .
 t , °C: 1 — 950, 2 — 1000, 3 — 1050, 4 — 1100; светлые и темные символы — данные, полученные при восстановлении и окислении соответственно [26]

Из зависимости коэффициентов химической диффузии кислорода $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{CrO}_{3-\delta}$ от парциального давления кислорода для различных температур при восстановлении и окислении образцов следует (рис. 4.18), что значения коэффициентов достаточно близки между собой. Однако коэффициенты химической диффузии кислорода $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{CrO}_{3-\delta}$ несколько меньше, чем коэффициенты $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CrO}_{3-\delta}$ (см. рис. 4.16, а).

4.1.5. Диффузия кислородных вакансий в $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$

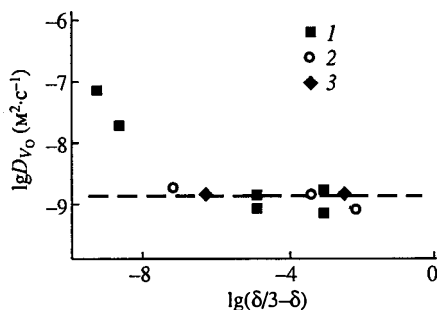
Коэффициенты диффузии кислородных вакансий в $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ ($x = 0,1; 0,2$ и $0,3$) вычислены по экспериментальным данным диффузии ^{18}O [18] и коэффициентов химической диффузии кислорода [25].

Следующие соотношения использованы в работе [18] для вычислений коэффициентов диффузии кислородных вакансий:

$$C_{\text{O}}D_{\text{O}}^* = fC_{\text{V}}D_{\text{V}}; \quad (4.20)$$

$$D_{\text{V}} = \frac{3-\delta}{f\delta} D_{\text{O}}^*. \quad (4.21)$$

Рис. 4.19. Зависимость коэффициента диффузии кислородных вакансий D_V в $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ от $\lg[\delta/(3-\delta)]$ при 1273 К.
 x : 1 — 0,1; 2 — 0,2, 3 — 0,3 [18]



На рис. 4.19 представлены зависимости величины D_V для корреляционного коэффициента $f = 0,66$ от $\lg \frac{\delta}{3-\delta}$.

Он принимает постоянное значение $(1,7 \pm 0,5) 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ при $\lg \frac{\delta}{3-\delta} > -7$ независимо от состава, т. е. от содержания кислородных вакансий. Это позволяет интерпретировать диффузию кислородных вакансий как диффузию невзаимодействующих дефектов, т. е. барьеры для диффузии кислородных вакансий не чувствительны к энергии образования дефектов. Коэффициенты диффузии кислородных вакансий увеличиваются, когда концентрация кислородных вакансий меньше 10^{-8} . Эта область соответствует высоким парциальным давлениям кислорода, где значения D_O^* и $D_{\text{г.р.з}}$ увеличиваются с P_{O_2} (см. рис. 4.15).

При вычислениях коэффициентов химической диффузии кислорода в работе [25] использован параметр увеличения коэффициента химической диффузии относительно коэффициента диффузии кислородных вакансий:

$$K_y = D_{\text{хим}}/D_V, \quad (4.22)$$

равный

$$K_y = -\frac{1}{2} \frac{\partial \ln P_{\text{O}_2}}{\partial \ln [V_{\text{O}}^{\bullet}]}; \quad (4.23)$$

$$K_y = 1 + \frac{4[V_{\text{O}}^{\bullet}]}{p} \quad (4.24)$$

для теории Вагнера [9, 27, 28] и амбиполярной диффузии [29] соответственно.

На рис. 4.20 приведены зависимости K_y от парциального давления кислорода и стехиометрического коэффициента кислоро-

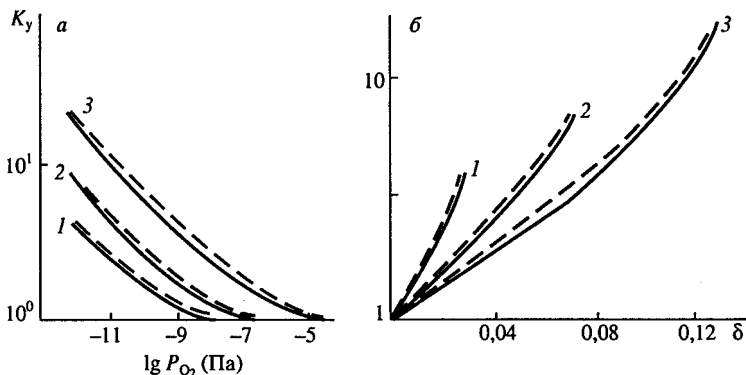


Рис. 4.20. Зависимость увеличения коэффициента химической диффузии кислорода $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ от P_{O_2} (а) и концентрации кислородных вакансий (б) при 1000 °С:

х: 1 — 0,1; 2 — 0,2, 3 — 0,3; штриховая линия — по теории Вагнера, сплошная — по теории амбиплярной диффузии [25]

да [25]. Видно, что обе теории дают одинаковые результаты. Коэффициент асимптотически приближается к единице с ростом P_{O_2} и $K_y = 1$ при $\delta = 0$, т. е. при относительно высоких значениях P_{O_2} коэффициент химической диффузии кислорода равен такому кислородных вакансий и не зависит от P_{O_2} . При уменьшении последнего увеличивается концентрация кислородных вакансий, что приводит к росту коэффициента химической диффузии кислорода.

Значения коэффициентов диффузии кислородных вакансий $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$, вычисленные с помощью соотношений (4.23) и (4.24) по данным для коэффициентов химической диффузии кислорода (рис. 4.21) постоянны при низких концентрациях кислородных вакансий. При относительно высоких концентрациях кислородных вакансий коэффициент диффузии уменьшается, что объясняется уменьшением их подвижности в результате взаимодействия между дефектами.

Коэффициенты диффузии кислородных вакансий, полученные по данным химической диффузии, достаточно близки к значениям коэффициентов, вычисленным из самодиффузии ^{18}O при средних значениях δ . При малых величинах δ коэффициенты химической диффузии кислорода по релаксации электропроводности диффузию кислорода не определяли, а при больших δ не измерены коэффициенты самодиффузии ^{18}O .

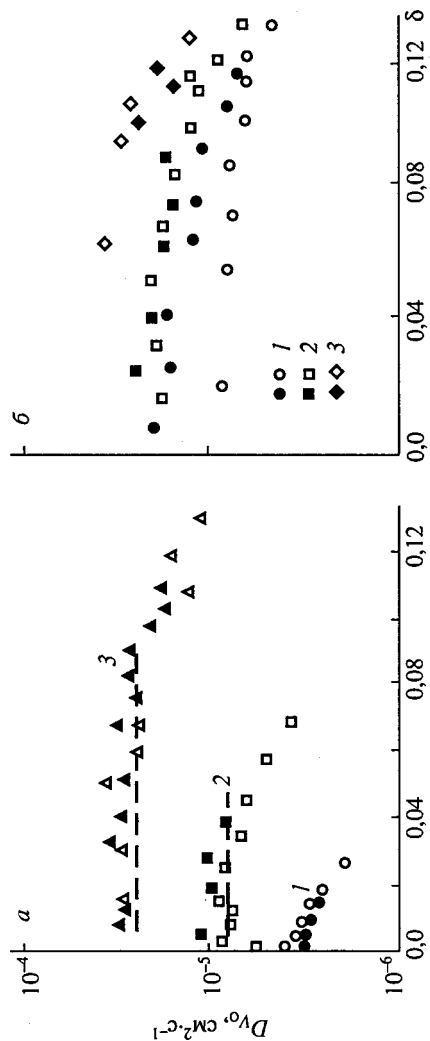


Рис. 4.21. Зависимость коэффициента диффузии кислородных вакансий $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ при 1000°C (a) и $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CrO}_{3-\delta}$ (b) от δ .
 x : 1 — 0,1, 2 — 0,2, 3 — 0,3 (a); t , $^\circ\text{C}$: 1 — 900, 2 — 950, 3 — 1050 (b); светлые и темные символы — данные, полученные при восстановлении и окислении соответственно [25]

4.2. ХРОМИТЫ ЛАНТАНОИДОВ, ДОПИРОВАННЫЕ ПО ПОДРЕШЕТКЕ В

4.2.1. Диффузия кислородных вакансий и кислородно-ионная проводимость $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$

Ионная проводимость и диффузия кислородных вакансий в хромите лантана исследована в работе [30] при замещении хрома на магний импендансспектроскопией на ячейке

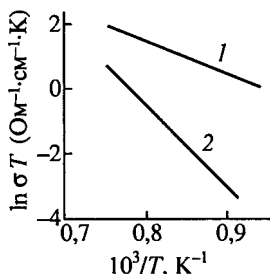
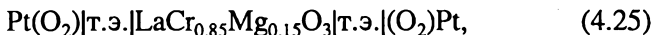


Рис. 4.22. Зависимость кислородно-ионной проводимости $\text{LaCr}_{0,85}\text{Mg}_{0,15}\text{O}_3$ по объему зерна (1) и границам зерен (2) на воздухе [30] от температуры

где т. э. — $0,92\text{ZrO}_2 + 0,08\text{Y}_2\text{O}_3$.

Температурная зависимость ионной $\text{LaCr}_{0,85}\text{Mg}_{0,15}\text{O}_3$ по объему зерна и границам зерен на воздухе представлена на рис. 4.22. Видно, что проводимость по объему зерна значительно выше, чем проводимость границ зерен.

Коэффициенты диффузии кислородных вакансий по границам зерен и по объему зерна выражаются следующими соотношениями для температурного интервала 650...1300 К:

$$D_{\text{Vgr}} = 10 \exp(-2,3 \text{ эВ}/kT) \text{ см}^2/\text{с}; \quad (4.26)$$

$$D_{\text{Vоб}} = 2,2 \cdot 10^{-4} \exp(-1,0 \text{ эВ}/kT) \text{ см}^2/\text{с}. \quad (4.27)$$

4.3. ХРОМИТЫ ЛАНТАНОИДОВ, ДОПИРОВАННЫЕ ПО ПОДРЕШЕТКАМ А И В

4.3.1. Химическая диффузия кислорода и диффузия кислородных вакансий $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Cr}_{0,95}\text{Ni}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$

Химическая диффузия кислорода и диффузия кислородных вакансий хромита лантана исследовалась в работе [26] при одновременном замещении лантана на стронций и хрома на никель. Коэффициент химической диффузии кислорода определяли по изменению электропроводности при скачкообразном изменении его давления в газовой атмосфере с CO/CO_2 . Скачкообразное изменение P_{O_2} как при окислении, так и при восстановлении образца не превышало 10 раз.

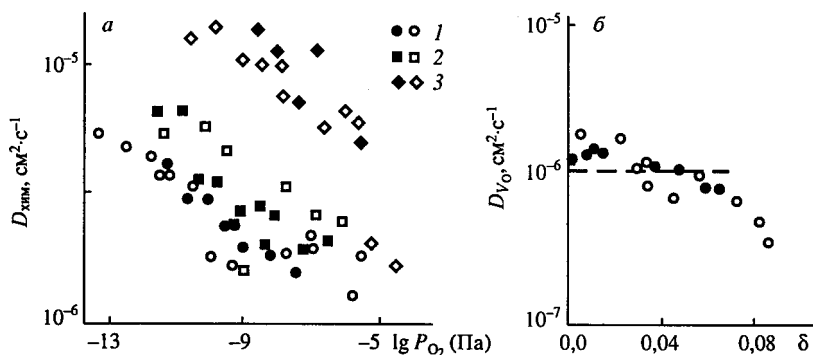


Рис. 4.23. Зависимость коэффициента химической диффузии кислорода $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Cr}_{0,95}\text{Ni}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ от P_{O_2} (а) и коэффициента диффузии кислородных вакансий $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Cr}_{0,95}\text{Ni}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ от δ при 950 °С (б).

t , °С: 1 — 950, 2 — 1000 и 3 — 1100; светлые и темные символы — данные, полученные при восстановлении и окислении соответственно [26]

Исследования проводили на образцах с размерами $7 \times 4 \times 25$ мм³. Пикнометрическая плотность была выше 96 % от теоретической. Коэффициенты химической диффузии определяли по изменению электропроводности по соотношению (4.18).

На рис. 4.23, а приведена зависимость коэффициентов химической диффузии кислорода полученных при окислении и восстановлении образцов, $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Cr}_{0,95}\text{Ni}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ от P_{O_2} для различных температур. Эти коэффициенты значительно меньше, чем коэффициенты химической диффузии $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CrO}_{3-\delta}$ (см. рис. 4.15, а). Коэффициенты диффузии кислородных вакансий вычисляли по коэффициентам химической диффузии кислорода с помощью соотношений (4.22) и (2.24).

На рис. 4.23, б приведены значения коэффициентов диффузии кислородных вакансий $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Cr}_{0,95}\text{Ni}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$, вычисленные по данным коэффициентов химической диффузии кислорода. Видно, что коэффициент диффузии кислородных вакансий постоянен при низких концентрациях кислородных вакансий. При относительно высоких их концентрациях коэффициент уменьшается, что объясняется уменьшением подвижности кислородных вакансий в результате взаимодействия между дефектами. Коэффициенты диффузии кислородных вакансий $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Cr}_{0,95}\text{Ni}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ почти на порядок меньше коэффициентов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ (см. рис. 4.21).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Suzuki M., Sasaki H., Kajimura A. Oxide ionic conductivity of doped lanthanum chromite thin film interconnectors // *Solid State Ionics*. 1997. Vol. 96, N 1—2. P. 83—88.
2. Lee D.-K., Yoo H.-I. Electrochemical determination of the oxygen permeability of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ ($x = 0,27$) // *J. Electrochem. Soc.* 2000. Vol. 147, N 7. P. 2835—2843.
3. Yasuda I., Hishinuma M. Electrochemical properties of doped lanthanum chromites as interconnectors for solid oxide fuel cells // *J. Electrochem. Soc.* 1996. Vol. 143, N 5. P. 1583—1590.
4. Yasuda I., Hikita T. Electrical conductivity and defect structure of calcium-doped lanthanum chromites // *J. Electrochem. Soc.* 1993. Vol. 140, N 6. P. 1699—1704.
5. Kawada T., Horita T., Sakai N. et al. Experimental determination of oxygen permeation flux through bulk and grain boundary of $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{CrO}_3$ // *Solid State Ionics*. 1995. Vol. 79, N 3—4. P. 201—207.
6. Mizusaki J., Yamauchi S., Fueki K., Ishikawa A. Nonstoichiometry of the perovskite-type oxide $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ // *Solid State Ionics*. 1984. Vol. 12, N 1. P. 119—124.
7. Sakai N., Horita T., Yokokawa H. et al. Oxygen permeation measurement of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ by using an electrochemical method // *Solid State Ionics*. 1996. Vol. 86—8, pt. 2. P. 1273—1278.
8. Sakai N., Yamaji K., Horita T. et al. Determination of the oxygen permeation flux through $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{CrO}_{3-\delta}$ by an electrochemical method // *J. Electrochem. Soc.* 1999. Vol. 146, N 4. P. 1341—1345.
9. Wagner C. Beitrag zur Theorie des Anlaufvorgangs // *Zs. Phys. Chem.* 1933. Bd 21. S. 25—41.
10. Marques F. M. B., Wirtz G. P. Oxygen fugacity control in nonflowing atmospheres: I, experimental observations in carbon monoxide/carbon dioxide and oxygen/nitrogen mixtures // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1992. Vol. 75, N 2. P. 369—374.
11. Figueredo F. M., Marques F. M., Frade J. R. On the accuracy of electrochemical permeability measurements // *Solid State Ionics*. 1998. Vol. 100, N 1—2. P. 45—51.
12. Lee T. H., Yang Y. L., Jacobson A. J. et al. Oxygen permeation in dense $\text{SrCo}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ membranes: surface exchange kinetics versus bulk diffusion // *Solid State Ionics*. 1997. Vol. 100, N 1—2. P. 77—85.
13. Crank J. *The Mathematics of Diffusion*. 2 nd. ed. Clarendon Press. Oxford. U. K. 1975. P. 326.
14. Stelle B. C. H. Survey of materials selection for ceramic fuel cells. 11. Cathodes and anodes // *Solid State Ionics*. 1996. Vol. 86—88, pt 2. P. 1223—1234.
15. Koc R., Anderson H. U. Electrical conductivity and Seebeck coefficient of lanthanum calcium chromium cobalt oxide $(\text{La Ca})(\text{Cr Co})\text{O}_3$ // *J. Mater. Sci.* 1992. Vol. 27, N 20. P. 5477—5482.
16. Hassel B. A., Kawada T., Sakai N. et al. Oxygen permeation modeling of perovskites // *Solid State Ionics*. 1993. Vol. 66. P. 295—305.
17. Bouwmeester H. J. M., Kruidhof H., Burggraf A. J. Importance of the surface exchange kinetics as rate limiting step in oxygen permeation through mixed-conducting oxides // *Solid State Ionics*. 1994. Vol. 72, pt 2. P. 185—194.

18. Sakai N., Yamaji K., Horita T. et al. Oxygen transport properties of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ as an Interconnect material of a solid oxide fuel cell // J. Electrochem. Soc. 2000. Vol. 147, N 9. P. 3178—3182.
19. Mizusaki J., Yamauchi S., Fueki K., Ishikawa A. Nonstoichiometry of the perovskite-type oxide lanthanum oxide ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$) // Solid State Ionics. 1984. Vol. 12. P. 119—124.
20. Flandermeyer B. F., Nasrallah M. M., Sparlin D. M., Anderson H. U. High temperature stability of magnesium doped lanthanum chromite // High Temp. Sci. 1985. Vol. 20, N 3. P. 259—269.
21. Yasuda I., Ogasawara K., Hishinuma M. Oxygen tracer diffusion in (La, Ca) $\text{CrO}_{3-\delta}$ // Electrochem. Soc. Proc. Vol. 94, N 12. (Ionic and mixed conducting ceramics) P. 164—173.
22. Le Claire A. D. The analysis of grain boundary diffusion measurements // Brit. J. Appl. Phys. 1968. Vol. 14. P. 351—356.
23. Yasuda I., Hikita T. Precise determination of the chemical diffusion coefficient of calcium-doped lanthanum chromites by means of electrical conductivity relaxation // J. Electrochem. Soc. 1994. Vol. 141, N 5. P. 1268—1273.
24. Yu C., Sparlin D. M., Anderson H. U. Oxidation kinetics of polycrystalline LaCrO_3 // J. Amer. Ceram. Soc. 1987. Vol. 70, N 8. P. 189—192.
25. Yasuda I., Hishinuma M. Chemical diffusion in polycrystalline calcium doped lanthanum chromites // J. Solid State Chem. 1995. Vol. 115, N 1. P. 152—157.
26. Yasuda I., Hishinuma M. Electrical conductivity and chemical diffusion coefficient of Sr-doped lanthanum chromites // Solid State Ionics. 1995. Vol. 80, N 1, 2. P. 141—150.
27. Wagner C. Über den Zusammenhang zwischen Ionenbeweglichkeit und Diffusionsgeschwindigkeit in festen Salzen // Zs. Phys. Chem. 1930. Bd 11. S. 139—151.
28. Wagner C. Beitrag zur Theorie des Anlaufvorgangs // Zs. Phys. Chem. 1936. Bd 32, hf. 6. S. 447—462.
29. Van Roosbroeck W. The transport of added current carries in a homogeneous semiconductor // Phys. Rev. 1953. Vol. 91, N 2. P. 282—289.
30. Van Dielen V. E. J., Dekker J. P., Schoonman J. Oxygen diffusion in the SOFC interconnection material $\text{LaCr}_{(1-x)}\text{Mg}_x\text{CrO}_3$ // Solid State Ionics. 1992. Vol. 53—56. P. 611—614.

КИСЛОРОДНЫЙ ТРАНСПОРТ В ФЕРРИТАХ

5.1. ФЕРРИТЫ ЛАНТАНОИДОВ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА, ДОПИРОВАННЫЕ ПО ПОДРЕШЕТКЕ А

5.1.1. Кислородопроницаемость $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$

Кислородопроницаемость при относительно больших парциальных давлениях и малом градиенте кислорода на мембране (воздух/гелий). Кислородопроницаемость $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ при малом перепаде давления кислорода на мембране воздух/гелий исследовалась в работе [1] при величине x в диапазоне от 0,1 до 0,4.

Характеристическая толщина L_c в интервале составов $x = 0,1—0,4$ оценена по данным [2, 3] по изотопному обмену с помощью соотношения [4]:

$$L_c = \frac{D_O^*}{k}, \quad (5.1)$$

где D_O^* — коэффициент диффузии меченого кислорода, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, k — коэффициент обмена поверхности, $\text{см} \cdot \text{с}^{-1}$.

При $L < L_c$ кислородный поток лимитируется в основном кинетикой обмена кислорода с поверхностью мембраны, а при $L > L_c$ — диффузией кислорода в объеме. L_c является не только внутренним свойством вещества и зависит от парциального давления кислорода и температуры. В табл. 5.1 приведены значения L_c в зависимости от состава мембраны при 1273 К и $P_{\text{O}_2} = 0,65 \cdot 10^4$ Па [1].

Видно, что L_c увеличивается с ростом концентрации Sr, и переход лимитирования кислородопроницаемости диффузией кислорода в объеме к контролю ее обменом кислорода с поверхностью наблюдается в миллиметровом диапазоне толщин мембран.

Зависимость L_c мембран $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ от состава

x	L_c , мм
0	$3 \cdot 10^{-4}$
0,1	0,06
0,25	0,3
0,40	0,45

Экспериментально кислородопроницаемость определялась по анализу кислорода в несущем газе по соотношению

$$J_{\text{O}_2} = \frac{1}{G} \frac{F c_{\text{O}_2}^{\text{прон}}}{A}, \quad (5.2)$$

где F — скорость потока газа на выходе реактора, $\text{м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ (при нормальных условиях); $c_{\text{O}_2}^{\text{прон}}$ — концентрация кислорода в выходящем потоке, $\text{моль} \cdot \text{м}^{-3}$; A — геометрическая площадь поверхности со стороны поверхности мембраны, на которую подается гелий, м^2 ; G — безразмерный коэффициент, который корректирует эффект, обусловленный неосевой диффузией кислорода, когда поверхности мембраны, контактирующие с воздухом и гелием, имеют различные площади.

Кислородный поток в начале лимитировался процессами обмена на выходной поверхности мембраны, так как наблюдалось некоторое время стабилизации потока кислорода через мембраны. Время стабилизации зависело от уровня допирования Sr и уменьшалось от 210 до 30 ч при увеличении x от 0,1 до 0,4 при температуре 1273 К.

Обработка мембраны со стороны гелия атмосферой, содержащей CO, приводила к существенному уменьшению времени стабилизации. Кислородный поток достигал стационарного значения после эвакуации всего CO и подачи гелия. Обработка мембраны CO в пределах 1,5—3 ч была достаточна для всех составов.

Исследования зависимости проницаемости от толщины мембраны для $x = 0,1$ и $x = 0,4$ при 1273 К и перепаде давления воздух/ $P_{\text{O}_2} = 10^2$ — $10^{3,3}$ Па в интервале толщин 0,5—2,0 мм показали, что поток кислорода обратно пропорционально зависит от толщины мембраны для обоих составов, и зависимость нахо-

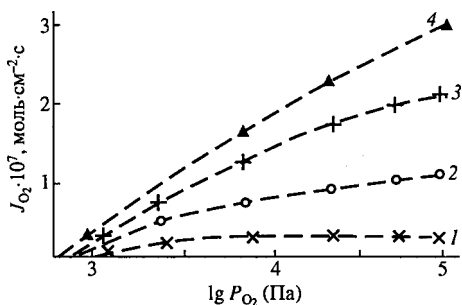


Рис. 5.1. Зависимость кислородопроницаемости мембраны $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ толщиной 1 мм при 1273 К от $P_{\text{O}_2}^{\text{вход}}$ (значки — эксперимент; кривые — расчет по соотношению (5.3) [1]:

Кривая	1	2	3	4
x	0,1	0,2	0,3	0,4
$P_{\text{O}_2}^{\text{выход}}, 10^2, \text{Па}$	3,8	7,3	7,3	6,8

дится в хорошем согласии с выражением, полученным из теории Вагнера [5]:

$$J_{\text{O}_2} = \frac{RT}{16F^2L} \int_{P_{\text{O}_2}''}^{P_{\text{O}_2}' } \sigma_{\text{амб}}(P_{\text{O}_2}) d \ln P_{\text{O}_2}, \quad (5.3)$$

где J_{O_2} — поток кислородопроницаемости, в моль·м⁻²·с⁻¹; P_{O_2}' и P_{O_2}'' — парциальные давления кислорода с противоположных сторон мембраны, L — ее толщина.

Это строго указывает на то, что весь транспорт в мембранах лимитируется диффузией кислорода в объеме.

На рис. 5.1 представлена зависимость потока кислорода от его парциального давления с входной стороны мембраны $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ при 1273 К. Кислородопроницаемость возрастает с увеличением x от 0,1 до 0,4.

В табл. 5.2 представлены значения показателей степенной (n) зависимости кислородопроницаемости от парциального давления кислорода, полученные обработкой экспериментальных данных методом наименьших квадратов по эмпирическому соотношению

$$J_{\text{O}_2} = \alpha P_{\text{O}_2}^n + \beta, \quad (5.4)$$

где α , β и n — константы.

Значения n близки значениям $\langle n \rangle$, полученным теоретически по соотношению [6]:

$$\langle n \rangle = \int_{P_{\text{O}_2}''}^{P_{\text{O}_2}'} n(P_{\text{O}_2}) d \ln P_{\text{O}_2} / \int_{P_{\text{O}_2}''}^{P_{\text{O}_2}'} d \ln P_{\text{O}_2}, \quad (5.5)$$

Таблица 5.2

Экспериментальные $n_{\text{эксп}}$ (5.4) и теоретические $\langle n \rangle$ (5.5) показатели степенной зависимости кислородопроницаемости $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ от парциального давления кислорода при 1273 К [1]

x	$n_{\text{эксп}}$	$\langle n \rangle$
0,1	-0,39	-0,42
0,2	-0,24	-0,20
0,3	-0,17	-0,16
0,4	-0,09	-0,12

в котором

$$n(P'_{\text{O}_2}) \approx \left(\frac{\partial \ln \sigma_{\text{ион}}(P'_{\text{O}_2})}{\partial \ln P'_{\text{O}_2}} \right) = \left(\frac{\partial \ln D_V \delta}{\partial \ln P'_{\text{O}_2}} \right) \approx \left(\frac{\partial \ln \delta}{\partial \ln P'_{\text{O}_2}} \right), \quad (5.6)$$

$$\sigma_{\text{амб}} = \frac{\sigma_{\text{ион}} \sigma_{\text{элек}}}{\sigma_{\text{ион}} + \sigma_{\text{элек}}} \approx \sigma_{\text{ион}} \text{ при } \sigma_{\text{элек}} \gg \sigma_{\text{ион}}.$$

Данные по стехиометрической модели при теоретических вычислениях взяты из работы [7].

Зависимости кислородопроницаемости $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ от температуры при фиксированном градиенте парциального давления кислорода на мембране представлены на рис. 5.2.

При условии, что $\sigma_{\text{амб}} \approx \sigma_{\text{ион}}$, кажущаяся энергия активации кислородопроницаемости определяется из соотношения (5.3) и

$$\sigma_{\text{ион}} = \frac{4F^2 D_V c_V}{RTN_A} = \frac{4F^2 D_V \delta}{RTV_M}, \quad (5.7)$$

где V_M — молекулярный объем единичной перовскитовой ячейки.

Рис. 5.2. Зависимость кислородопроницаемости мембраны $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ толщины 1 мм при перепаде давления кислорода воздух/гелий в интервале 1123...1323 К от температуры.

x : 1 — 0,1; 2 — 0,2; 3 — 0,3; 4 — 0,4 [1]

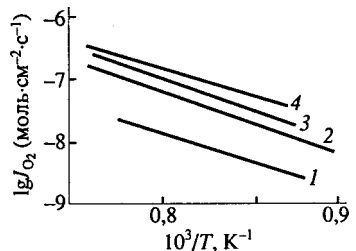


Таблица 5.3

Энергии активации кислородопроницаемости мембран $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$
при 1123...1323 К

x	$P_{\text{O}_2} \cdot 10^{-3}$, Па	$E_{\text{акт}}(J)$	$E_{\text{акт}}(\delta)$
		кДж/моль	
0,1	1,0	187±7	65
0,2	2,5	199±18	38
0,3	5,0	206±12	32
0,4*	3,0	173±11	21

* Получены для мембраны толщиной 2,01 мм.

Энергия активации кислородопроницаемости состоит из энергии активации коэффициента диффузии кислородных вакансий и энергии их образования:

$$E_{\text{акт}}(J_{\text{O}_2}) = E_{\text{акт}}(D_V) + E_{\text{акт}}(\delta). \quad (5.8)$$

Энергии активации, вычисленные по температурным зависимостям кислородопроницаемости (см. рис. 5.2) с учетом соотношения (5.8) и условия эксперимента, представлены в табл. 5.3. P_{O_2} — парциальное давление кислорода с входной стороны мембраны. Энергии активации образования кислородных вакансий вычислены при тех же градиентах P_{O_2} [1].

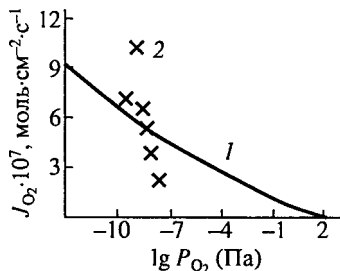
Видно, что значения энергии активации кислородопроницаемости находятся в интервале 170—210 кДж/моль.

Кислородопроницаемость при большом градиенте активности кислорода на мембране (воздух/ CO , CO_2). Кислородопроницаемость $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ при большом градиенте активности кислорода на мембране исследовалась в работе [8] в интервале значений x от 0,1 до 0,4.

На сторону мембраны с высоким парциальным давлением подавали воздух, а на сторону с низкой активностью кислорода — газовую смесь $\text{CO} + \text{CO}_2$. Кислородопроницаемость определяли из баланса кислородсодержащих частиц в газовой смеси, которая подавалась на сторону мембраны с низкой активностью кислорода, по соотношению

$$J_{\text{O}_2} = \frac{F}{A} \left(c_{\text{CO}_2}^{\text{выход}} - c_{\text{CO}_2}^{\text{вход}} + \frac{1}{2} (c_{\text{CO}}^{\text{выход}} - c_{\text{CO}_2}^{\text{вход}}) \right), \quad (5.9)$$

Рис. 5.3. Зависимость кислородопроницаемости мембраны $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{FeO}_{3-\delta}$ от $P_{\text{O}_2}^{\text{выход}}$ ($P_{\text{O}_2}^{\text{вход}} = \text{воздух}$) при 1273 К:
1 — расчет по соотношениям (5.3), (5.7); 2 — эксперимент [8]



где F — поток газа с выходной стороны мембраны при нормальных условиях, $\text{м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$; A — геометрическая площадь поверхности со стороны мембраны с CO , м^2 , $c_i^{\text{вход}}$ и $c_i^{\text{выход}}$ — концентрация i частиц на входе и выходе. Чтобы избежать разложения CO_2 , отношение CO/CO_2 в экспериментах всегда поддерживалось больше единицы.

Парциальное давление кислорода на поверхности границы газ/мембрана вычисляли по парциальным давлениям CO и CO_2 в предположении идеального поведения газовой смеси

$$P_{\text{O}_2} = K \left(\frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} \right)^2. \quad (5.10)$$

На рис. 5.3 представлены зависимости кислородопроницаемости $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{FeO}_{3-\delta}$ при 1273 К от парциального давления кислорода с выходной стороны мембраны ($P_{\text{O}_2}^{\text{выход}} = 0,21 \cdot 10^5 \text{ Па}$). Одна кривая рассчитана для больших градиентов активности кислорода по уравнению (5.3) при использовании параметров кислородопроницаемости мембран, полученных для маленьких градиентов парциального давления кислорода $P'_{\text{O}_2}/P''_{\text{O}_2}$ и относительно высоких парциальных давлений кислорода ($P'_{\text{O}_2}, P''_{\text{O}_2} > 10 \text{ Па}$) в работе [1], когда проницаемость кислорода определяется диффузионным механизмом. Другая кривая получена экспериментальным путем. Видно, что экспериментально наблюдаемые потоки существенно превосходят теоретически рассчитанные. Следовательно, модель диффузионного контроля проницаемости, используемая для описания потоков кислородопроницаемости при относительно больших парциальных давлениях кислорода, непригодна при вычислениях проницаемости для случая, когда газовая смесь CO и CO_2 подается на выходную сторону мембраны [8].

Кислородопроницаемость $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_{3-\delta}$ увеличивается линейно с повышением парциального давления CO (рис. 5.4, а), что подтверждает лимитирование кислородопроницаемости

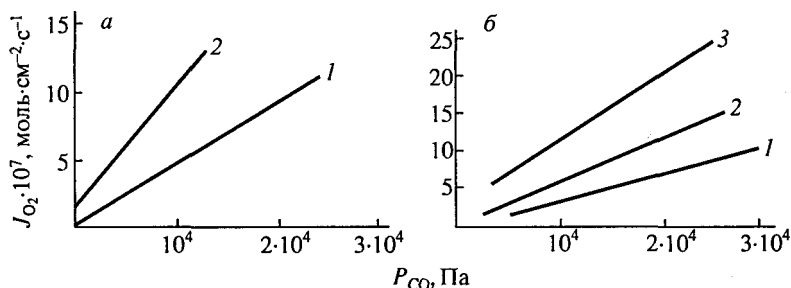


Рис. 5.4. Зависимость кислородопроницаемости мембраны $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$ (а) и $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ (б) толщиной 1 мм от $P_{\text{CO}}^{\text{выход}}$ ($P_{\text{O}_2}^{\text{вход}} = \text{воздух}$).
1 — без Pt, 2 — со слоем Pt 50 нм (а); x : 1 — 0,1; 2 — 0,2; 3 — 0,3 (б) [8]

скоростью обмена газовой смеси с поверхностью мембраны. Это подтверждено в работе [8] и другим способом, когда при нанесении платины на поверхность мембраны кислородопроницаемость существенно увеличивалась. Изменение толщины мембраны от 0,5 до 2 мм не сказывалось заметно на ее величине. Она оставалась постоянной и при повышении парциального давления кислорода. P_{CO} поддерживалось постоянным, равным $1,2 \cdot 10^4$ Па, в то время как давление кислорода с входной стороны изменялась между $0,2 \cdot 10^4$ — 10^5 Па; т. е. реакция газовой смеси на поверхности мембраны со стороны низкой активности кислорода полностью определяет кислородный поток через мембрану $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$.

Влияние допирования Sr на кислородопроницаемость этих мембран при 1273 К показано на рис. 5.4, б. Видно, что она увеличивается с концентрацией Sr. Наклон $k_{\text{экср}}(dJ_{\text{O}_2}/dp_{\text{CO}})$, вычисленный методом наименьших квадратов по кривым рис. 5.4, б (рис. 5.5), зависит линейно от содержания стронция. Парциальное давление кислорода в этих экспериментах было во всех случаях в области 10^{-5} — 10^{-10} Па и кислородная нестехиометрия $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ практически постоянна, т. е. $\delta \approx x/2$. Это говорит о том, что кислородные вакансии играют определенную роль в механизме обмена кислорода с по-

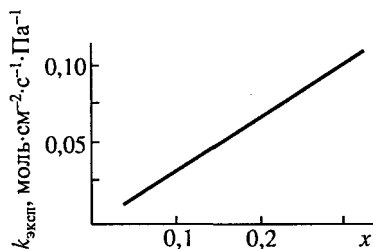
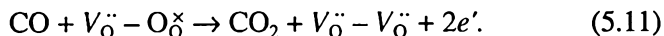


Рис. 5.5. Зависимость наклона $k_{\text{экср}}(dJ_{\text{O}_2}/dp_{\text{CO}})$ кривых рис. 5.4, б от состава $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ [8]

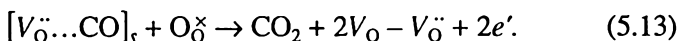
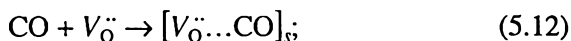
верхностью мембран $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$. [8], так как $k_{\text{экср}}$ увеличивается с ростом x .

Кислородные вакансии могут участвовать в обмене кислорода по двум механизмам [8]. Первый механизм — тот, в котором только поверхностный анионный кислород прикреплен к СО и он принадлежит следующей поверхностной кислородной вакансии.

Когда $\delta \ll 3-\delta$, то концентрация пар вакансии кислорода — кислородный анион пропорциональна концентрации всех вакансий. Это приводит к прямо пропорциональной зависимости между потоком кислорода и δ . Так как концентрация кислородных вакансий не превосходит 5 % от общего содержания кислорода, то концентрация таких пар приблизительно равна концентрации кислородных вакансий $[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet} - \text{O}_{\text{O}}^{\times}] \approx [V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$ и обмен происходит по следующей реакции:



Во втором механизме СО адсорбируется на кислородной вакансии поверхности перед взаимодействием с соседним ионом кислорода:



Для обоих механизмов обмена выражение кинетики кислородопроницаемости имеет одинаковый вид:

$$J_{\text{O}_2} = \frac{1}{2} k_{\text{O}} [V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] p_{\text{CO}}. \quad (5.14)$$

где $[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = \delta$.

Независимость k_{O} от содержания стронция в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ приводит к тому, что

$$k_{\text{экср}} = (1/2) k_{\text{O}} \delta. \quad (5.15)$$

Коэффициент k_{O} , определенный в работе [8] по экспериментальной зависимости $k_{\text{экср}}$ от состава $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ на рис. 5.5, равен $(1,26 \pm 0,16) 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1} \text{ Па}^{-1}$.

Положительные отрезки, отсекаемые линейными зависимостями кислородопроницаемости от давления СО с выходной

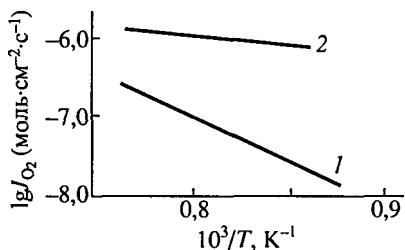


Рис. 5.6. Зависимость кислородопроницаемости мембраны $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_{3-\delta}$ толщиной 1 мм от температуры:
1 — воздух/гелий; 2 — воздух/ CO , CO_2 [8]

стороны мембраны на рис. 5.4,б, обусловлены случаем, когда имеется определенный поток кислорода через мембрану при отсутствии CO на выходной стороне [1].

В общем случае выражение для кислородопроницаемости мембраны имеет следующий вид:

$$J_{\text{O}_2} = J_0 + \frac{1}{2} k_0 \delta p_{\text{CO}}. \quad (5.16)$$

Температурная зависимость кислородопроницаемости мембраны состава $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{3-\delta}$ в температурном интервале 1173...1323 К при $p_{\text{CO}} = 0,8 \cdot 10^4$ Па и $p_{\text{CO}_2} = 0,32 \cdot 10^5$ Па на выходной стороне представлена на рис. 5.6. Для сравнения показана зависимость проницаемости мембраны толщиной 0,92 мм этого же состава при перепаде давления кислорода на ней воздух/гелий [1]. Хорошо видно, что проницаемость кислорода сильно увеличилась при подачи газовой смеси $\text{CO} + \text{CO}_2$ на выходную сторону мембраны вместо гелия. Энергия активации кислородопроницаемости при этом уменьшается существенно. Энергия активации проницаемости мембраны состава $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{3-\delta}$ равна 31 ± 19 кДж/моль.

Энергию активации кислородопроницаемости в соответствии с соотношением (5.16) можно разложить на две составляющие как энергию образования кислородных вакансий и энергию активации коэффициента k_0 :

$$E_{\text{акт}}(J_{\text{O}_2}) = E_{\text{акт}}(k_0) + E_{\text{акт}}(\delta). \quad (5.17)$$

Так как соотношение CO/CO_2 поддерживалось в работе [8] постоянным, то активность кислорода с выходной стороны мембраны изменялась в интервале 10^{-7} — 10^{-10} Па для данного температурного интервала исследований, коэффициент нестехиометрии δ оставался почти постоянным и составлял 0,152—0,156. В пределах экспериментальной ошибки работы [8] энергия активации кислородопроницаемости относится к энергии активации коэффициента k_0 .

5.1.2. Коэффициенты диффузии кислорода и кислородных вакансий в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$

Коэффициенты диффузии кислорода и кислородных вакансий монокристаллического феррита лантана исследовали в работе [2] изотопным обменом ^{18}O по анализу глубинного профиля масс-спектрометрией вторичных ионов. Результаты исследования приведены в табл. 5.4.

Температурная зависимость коэффициента диффузии кислорода $D_{\text{O}_2}^*$ при $P_{\text{O}_2} = 6,97 \cdot 10^3$ Па имеет вид

$$D_{\text{O}}^* = 2,97 \cdot 10^{-3} \exp\left(-\frac{(214 \pm 34) \text{ кДж/моль}}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{с}. \quad (5.18)$$

Коэффициент диффузии кислорода $D_{\text{O}}^* \propto P_{\text{O}_2}^{-0,58}$ при температуре 950°C , что близко к зависимости, характерной для вакансионного механизма диффузии $[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] \propto P_{\text{O}_2}^{-0,5}$.

Температурная зависимость коэффициента диффузии кислородных вакансий вычислена в работе [2] для этого же интервала температур и давлений кислорода по соотношению

$$D_{\text{O}}^* = \frac{[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]}{3} D_V \quad (5.19)$$

при условии, что коэффициент корреляции диффузии ионов кислорода равен единице.

Таблица 5.4
Коэффициенты диффузии D_{O}^* и кислородных вакансий LaFeO_3 [2]

$t, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{O}_2}, \text{Па}$	$D_{\text{O}}^*, \text{см}^2/\text{с}$	$D_V \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$
1100	$6,97 \cdot 10^3$	$2,06 \cdot 10^{-11}$	$1,07 \cdot 10^{-5}$
1000	$6,97 \cdot 10^3$	$1,06 \cdot 10^{-11}$	$9,06 \cdot 10^{-6}$
1000	$6,97 \cdot 10^3$	$5,28 \cdot 10^{-12}$	$7,44 \cdot 10^{-6}$
950	$1,05 \cdot 10^4$	$1,44 \cdot 10^{-12}$	$4,15 \cdot 10^{-6}$
950	$6,97 \cdot 10^3$	$1,54 \cdot 10^{-12}$	$3,64 \cdot 10^{-6}$
950	$4,47 \cdot 10^3$	$2,2 \cdot 10^{-12}$	$4,15 \cdot 10^{-6}$
950	$2,1 \cdot 10^3$	$2,67 \cdot 10^{-12}$	$3,50 \cdot 10^{-6}$
950	$9,2 \cdot 10^2$	$5,91 \cdot 10^{-12}$	$5,15 \cdot 10^{-6}$
900	$6,97 \cdot 10^3$	$9,84 \cdot 10^{-13}$	$4,02 \cdot 10^{-6}$

Таблица 5.5

Коэффициенты диффузии ионов (D_O^*) и вакансий (D_V^*) кислорода $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$, определенные при анализе газовой фазы ($P_{O_2} = 6,5$ кПа) [3]

x	t, C	$D_O^*, \text{cm}^2\cdot\text{c}^{-1}$	$C_V, \text{моль}^*$	$D_V, \text{cm}^2\cdot\text{c}^{-1}$
0,1	1100	$2,86\cdot 10^{-8}$	$1,11\cdot 10^{-2}$	$1,12\cdot 10^{-5}$
0,1	1050	$2,34\cdot 10^{-8}$	$8,4\cdot 10^{-3}$	$1,21\cdot 10^{-5}$
0,1	1050	$1,55\cdot 10^{-8}$		$8,02\cdot 10^{-6}$
0,1	1000	$1,10\cdot 10^{-8}$	$6,44\cdot 10^{-3}$	$7,41\cdot 10^{-6}$
0,1	950	$4,89\cdot 10^{-9}$	$4,63\cdot 10^{-3}$	$4,59\cdot 10^{-6}$
0,1	900	$3,22\cdot 10^{-9}$	$3,12\cdot 10^{-3}$	$4,49\cdot 10^{-6}$
0,1	900	$2,31\cdot 10^{-9}$		$3,22\cdot 10^{-6}$
0,25	1050	$2,70\cdot 10^{-7}$	$4,98\cdot 10^{-2}$	$2,36\cdot 10^{-5}$
0,25	1000	$1,25\cdot 10^{-7}$	$4,12\cdot 10^{-2}$	$1,32\cdot 10^{-5}$
0,25	950	$6,70\cdot 10^{-8}$	$3,25\cdot 10^{-2}$	$6,18\cdot 10^{-6}$
0,25	900	$3,37\cdot 10^{-8}$	$2,41\cdot 10^{-2}$	$6,08\cdot 10^{-6}$
0,4	1000	$5,88\cdot 10^{-7}$	$1,31\cdot 10^{-1}$	$1,95\cdot 10^{-5}$

* Определено термогравиметрией [7, 11].

Таблица 5.6

Коэффициенты диффузии кислорода и кислородных вакансий $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{FeO}_{3-\delta}$, определенные при анализе глубины профиля образца ($P_{O_2} = 6,5$ кПа; время обжига 10 мин) [3]

t, C	$D_O^*\cdot 10^9, \text{cm}^2\cdot\text{c}^{-1}$	$C_V\cdot 10^3, \text{моль}^*$	$D_V\cdot 10^6, \text{cm}^2\cdot\text{c}^{-1}$
900	2,65	3,12	3,69
850	0,85	2,17	1,70

* Определено термогравиметрией [7, 11].

Таблица 5.7

Значения D_V $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$, полученные подгонкой методом наименьших квадратов теоретической кривой к экспериментальной зависимости [1]

x	$D_V\cdot 10^6, \text{cm}^2\cdot\text{c}^{-1}$	
	При изменении $P_{O_2}^{\text{вход}}$	При изменении $P_{O_2}^{\text{выход}}$
0,1	5,98	5,32
0,2	7,84	7,58
0,3	8,16	7,96
0,4	7,77	9,34

Температурная зависимость D_V для LaFeO_3 имеет следующий вид:

$$D_V = 6,96 \cdot 10^{-3} \exp \left(-\frac{(74 \pm 24) \text{ кДж/моль}}{RT} \right) \text{ см}^2/\text{с}. \quad (5.20).$$

В более широкой области составов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ проведены исследования коэффициентов диффузии кислорода с применением изотопа O^{18} [3, 9]. Коэффициент диффузии определен двумя способами: по анализу газовой фазы и глубинного профиля образца.

Расчеты коэффициента диффузии кислородных вакансий проводили по формуле

$$D_O^* = f(C_V/C_O)D_V = f[\delta/(3 - \delta)]D_V. \quad (5.21)$$

Коэффициент корреляции f , вычисленный по методике [10], равен 0,69. Нестехиометрические коэффициенты кислорода для вычислений взяты из работ [7, 11]. Результаты расчетов D_V и значения D_O^* и C_V приведены в табл. 5.5 и 5.6.

В работе [1] коэффициенты диффузии кислородных вакансий вычислены по зависимости кислородопроницаемости мембран $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ от парциальных давлений кислорода на входной и выходной стороне мембраны.

D_V определяли путем подгонки теоретических кривых к экспериментальным зависимостям кислородопроницаемости (рис. 5.7). Теоретические кривые рассчитывали по соотношениям (5.3) и (5.7) с использованием данных по нестехиометрии работы [7] для этих составов.

Значения D_V , полученные подгонкой методом наименьших квадратов теоретической кривой к экспериментальной зависимости, приведены в табл. 5.7 для температуры 1273 К.

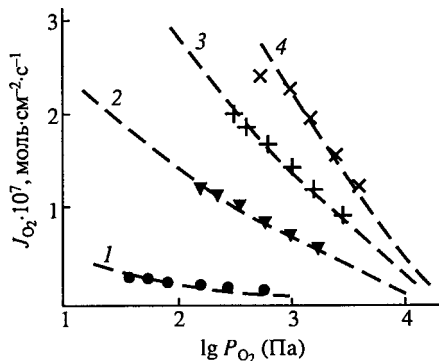


Рис. 5.7. Зависимость кислородопроницаемости мембраны $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ толщиной 1 мм от $P_{\text{O}_2}^{\text{выход}}$ ($P_{\text{O}_2}^{\text{вход}} = \text{воздух}$) при 1273 К: x : 1 — 0,1; 2 — 0,2; 3 — 0,3; 4 — 0,4; значки — эксперимент, кривые — расчет по соотношениям (5.3), (5.7) [1]

Таблица 5.8

**Энергии активации коэффициента диффузии кислородных
вакансий $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ [1]**

x	$P_{\text{O}_2} \cdot 10^{-2}$, Па	$E_{\text{акт}}(D_V)$, кДж/моль
0,1	1,0	122±7
0,2	2,5	161±18
0,3	5,0	174±12
0,4	3,0	152±11

Видно, что значения коэффициентов диффузии кислородных вакансий, определенные обоими методами, достаточно близки. Наибольшее отклонение D_V наблюдается для состава $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ при $x = 0,4$ и составляет 20 %. Значения D_V , полученные из кислородопроницаемости на 20—60 %, меньше данных, определенных изотопным обменом (см. табл. 5.5 и 5.6)

С помощью соотношения (5.8) определены энергии активации коэффициента диффузии кислородных вакансий по данным кислородопроницаемости и нестехиометрии $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$.

Результаты вычислений приведены в табл. 5.8. Видно, что энергии активации коэффициентов диффузии кислородных вакансий $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ находятся в интервале 113—175 кДж/моль.

5.1.3. Кислородно-ионная проводимость $\text{Y}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{FeO}_3$

Ионная проводимость $\text{Y}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{FeO}_3$ определена с помощью электродов, блокирующих электроны в ячейке:

$$P_{\text{O}_2}, \text{Pt} \mid \text{т. э.} \mid \text{Y}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{FeO}_3 \mid \text{т. э.} \mid \text{Pt}, P_{\text{O}_2}, \quad (5.22)$$

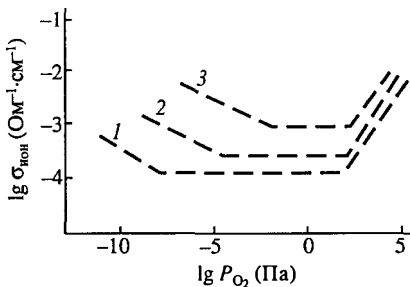
где т. э. — $0,92\text{ZrO}_2 + 0,08\text{Y}_2\text{O}_3$.

Проводимость вычисляли по данным импедансспектроскопии и релаксации напряжения ячейки после поляризации ее постоянным током [12].

Ионная проводимость находится в интервале от 10^{-4} до 10^{-2} Ом $^{-1}$ ·см $^{-2}$ (рис. 5.8). Величина σ_i уменьшается в логарифмических координатах вначале с наклоном 1/2 при уменьшении P_{O_2} от 10^5 до 10 Па, затем остается постоянной и в конце увеличивается с наклоном менее 1/2. Такой ход зависимости ионной проводимости объясняется анти-френкелевскими дефектами

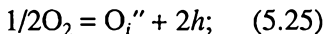
$$\text{O}_\text{O}^\times = \text{O}_i^{\prime\prime} + V_\text{O}^\bullet, \quad (5.23)$$

Рис. 5.8. Зависимость кислородно-ионной проводимости $Y_{0,9}Ca_{0,1}FeO_3$ от парциального давления кислорода. $t, ^\circ C$: 1 — 900; 2 — 1000; 3 — 1100 [12]



$$K_F = [O_i'] [V_{\ddot{O}}], \quad (5.24)$$

и реакцией окисления



$$K_{ок} = [O_i''] p^2 P_{O_2}^{-1/2}; \quad (5.26)$$

т. е.

$$[O_i'] = K_{ок} p^{-2} P_{O_2}^{1/2}. \quad (5.27)$$

Энергии активации ионной проводимости вычислены по соотношению

$$E_a = k \left(\frac{\partial \ln(T\sigma_i)}{\partial (1/T)} \right), \quad (5.28)$$

$E_a = 1,6 \pm 0,3$ эВ и $1,4 \pm 0,3$ эВ для участков, где σ_i зависит от давления кислорода в степени $1/2$ и не зависит от P_{O_2} ($[Ca'_\gamma] = 2[V_{\ddot{O}}]$) соответственно.

5.2. ФЕРРИТЫ ЛАНТАНОИДОВ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА, ДОПИРОВАННЫЕ ПО ПОДРЕШЕТКАМ А И В

5.2.1. Кислородопроницаемость, диффузия кислорода и кислородно-ионная проводимость $Sr_{1-x}Ce_xFe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$

Влияние замещения стронция церием на кислородопроницаемость $SrCo_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$ рассматривалось в работе [13].

Кислородопроницаемость $Sr_{1-x}Ce_xFe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$ исследовали в интервале температур $400 \dots 1000$ $^\circ C$ и парциальных давлений кислорода $10^5 \dots 10^2$ Па в зависимости от величины x ($x = 0,0 \dots 0,15$), толщины мембраны и количества добавок серебра. Кислородопроницаемость контролируется диффузией кислорода в объеме. Введение серебра до 20 мас. % повышает устойчивость мембраны к растрескиванию при термоциклировании.

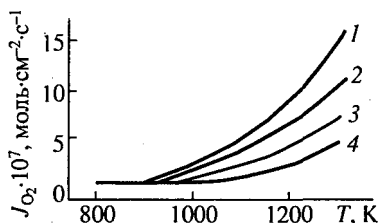
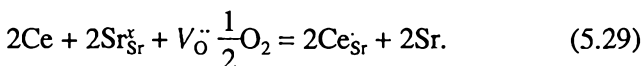


Рис. 5.9. Зависимость кислородопроницаемости $Sr_{1-x}Ce_xFe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}$ от температуры при перепаде давления кислорода на мембране. $d = 2,1$ мм.
 x : 1 — 0; 2 — 0,05; 3 — 0,10; 4 — 0,15 [13]

На рис. 5.9 представлены температурные зависимости проницаемости по отношению к кислороду керамических мембран $Sr_{1-x}Ce_xFe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}$ при толщине 2,1 мм и перепаде давления кислорода 21 000 Па/160 Па. Видно, что увеличение содержания церия приводит к закономерному снижению кислородопроницаемости мембран. Это связано с уменьшением концентрации кислородных вакансий, что обусловлено реакцией



Исследования нестехиометрического коэффициента кислорода $Sr_{1-x}Ce_xFe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}$ в работе [14] подтверждают это. Кислородный индекс $3-\delta$ действительно увеличивается при замещении стронция церием [14].

В более широком интервале составов исследована кислородопроницаемость $Sr_{1-x}Ce_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ [15]. По данным кислородопроницаемости определены удельная кислородопроницаемость (j), коэффициент химической диффузии кислорода (D_O^*) и кислородно-ионная проводимость (σ_i). D_O^* и σ_i вычисляли в предположении, что кислородопроницаемость контролируется в большей степени диффузией кислорода в объеме мембраны, чем кинетикой обмена кислорода на ее поверхности. Поток кислорода зависел обратно пропорционально от толщины мембраны. На рис. 5.10 и 5.11 представлена температурная зависимость удельной кислородопроницаемости, коэффициента химической диффузии кислорода и кислородно-ионной проводимости $Sr_{1-x}Ce_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$. Видно, что кислородопроницаемость увеличивается с уменьшением содержания церия (см. рис. 5.10), за исключением состава $Sr_{0.8}Ce_{0.2}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}$, для которого она возрастает за счет присутствия следов второй фазы CeO_2 , кроме фазы перовскита [15]. Уменьшение проницаемости $Sr_{1-x}Ce_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ с повышением x обусловлено ростом δ (см. (5.29)).

Увеличение кислородопроницаемости с повышением температуры может быть обусловлено ростом как подвижности (тер-

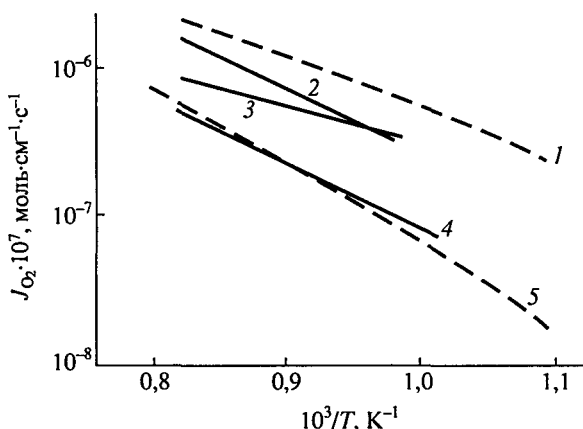


Рис. 5.10. Зависимость удельной кислородопроницаемости мембран толщиной 1 см при перепаде давления кислорода воздух/аргон + P_{O_2} (70—80 Па) от температуры:
 1 — $Sr_{0,95}Co_{0,05}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-x}$; 2 — $Sr_{0,9}Ce_{0,1}CoO_{3-x}$; 3 — $Sr_{0,8}Ce_{0,2}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-x}$; 4 — $Sr_{0,9}Ce_{0,1}FeO_{3-x}$; 5 — $Sr_{0,85}Ce_{0,15}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-x}$ [15]

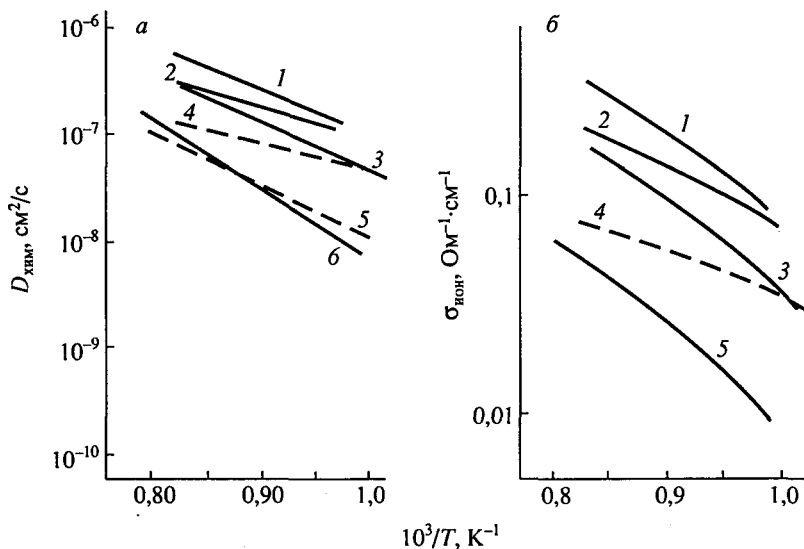


Рис. 5.11. Зависимость коэффициента химической диффузии кислорода (а) и кислородно-ионной проводимости $Sr_{1-a}Ce_aFe_{1-b}Co_bO_{3-x}$ (б):
 1 — $Sr_{0,9}Ce_{0,1}CoO_{3-x}$; 2 — $Sr_{0,95}Co_{0,05}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-x}$; 3 — $Sr_{0,9}Ce_{0,1}FeO_{3-x}$; 4 — $Sr_{0,8}Ce_{0,2}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-x}$; 5 — $Sr_{0,85}Ce_{0,15}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-x}$; 6 — $La_{0,68}Sr_{0,3}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-x}$ [15]

Таблица 5.9

Энергии активации ионной проводимости $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ [14]

x	y	$t, ^\circ\text{C}$	$E_a, \text{эВ}$
0,1	0	700...1000	0,87
0,1	1	700...1000	0,82
0,05	0,2	700...1000	0,74
0,15	0,2	750...1000	1,00
0,20	0,2	750...1000	0,46

моактивационным процессом), так и концентрации кислородных вакансий.

Изменение наклона в температурной зависимости кислородопроницаемости при температуре 750°C для состава с большим содержанием церия ($x = 0,15$) вызвано переходом порядок—беспорядок кислородных вакансий во время перехода фазы перовскита к фазе браунмиллерита подобно изменениям для $\text{SrCo}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{O}_{3-x}$ ($M = \text{Cr, Fe, Cu}$) [16] и $\text{SrCo}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-x}$ [17]. При низких температурах проницаемость контролируется обменом кислорода на ее поверхности, что приводит к изменению энергии активации кислородопроницаемости [15].

Энергии активации, вычисленные по температурным зависимостям ионной проводимости (рис. 5.11, б), представлены в табл. 5.9.

Видно, что они находятся в пределах $0,46\text{—}1,0$ эВ и по величинам близки к значениям $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ [18]. Наименьшее значение E_a наблюдается для сильно легированного церием состава $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$, что обусловлено присутствием второй фазы CeO_2 [15, 19].

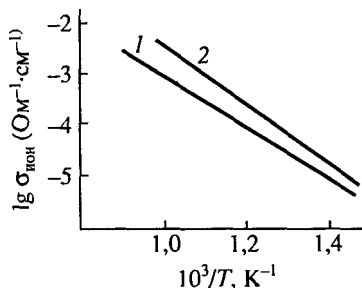
Коэффициенты диффузии кислорода достаточно велики (рис. 5.11, а) и имеют значения порядка $10^{-7}\text{—}10^{-8} \text{ см}^2\cdot\text{с}^{-1}$ при температурах 1000 и 800°C соответственно.

5.2.2. Кислородно-ионная проводимость $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$

Проводимость ионов кислорода $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ исследована на воздухе в температурном интервале $400\text{—}800^\circ\text{C}$ импедансспектроскопией [20] в интервале частот $10^{-1}\text{—}10^6$ Гц на ячейке, подобной (5.22). В качестве электродов, блокирующих электроны, использованы твердые электролиты $0,92\text{ZrO}_2 + 0,08\text{Y}_2\text{O}_3$ и $\text{Ce}_{0,85}\text{Sm}_{0,15}\text{O}_2$.

Рис. 5.12. Зависимость кислородно-ионной проводимости от температуры:

1 — $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$; 2 — $0,92\text{ZrO}_2 + 0,08\text{Y}_2\text{O}_3$ [20]



Температурная зависимость кислородно-ионной проводимости $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ представлена на рис. 5.12. Проводимость ионнов кислорода почти не изменялась с изменением толщины блокирующего электрода $\text{Ce}_{0,85}\text{Sm}_{0,15}\text{O}_2$ в пределах 0,3—1,0 мкм. Ионная проводимость $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ сравнима с проводимостью твердого электролита $0,92\text{ZrO}_2 + 0,08\text{Y}_2\text{O}_3$, но меньше ионной проводимости $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ [18].

Энергия активации кислородно-ионной проводимости приблизительно равна 1,1 эВ, что близко к значению $E_a = 1,0$ эВ, определенному в работе [15] для состава $\text{Sr}_{0,85}\text{Ce}_{0,15}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (см. табл. 5.9).

5.2.3. Диффузия кислорода в $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ в окислительной и восстановительной атмосферах

Диффузия кислорода $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ в различных газовых средах и изменение коэффициента диффузии во времени исследованы в работе [21].

Коэффициент диффузии кислорода исследовали двумя методами. В первом случае — прямой обмен ^{18}O . Образцы $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ выдерживали в газовой атмосфере $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2/\text{O}_2$ при 750 °С в течение от 3,75 ч до 3 дней и охлаждали в этой же атмосфере до комнатной температуры. Затем обжигали в атмосфере кислорода, обогащенной ^{18}O , в течение 3,75 ч при 750 °С.

Во втором случае — обратный обмен. Образцы предварительно обжигали в атмосфере ^{18}O , далее обжигали при температуре 750 °С в течение 3,75 ч в атмосфере H_2 $^{16}\text{O}/\text{C}$ $^{16}\text{O}_2/^{16}\text{O}_2$ в соотношении 2:1:1. Также проводили обжиги керамики, обогащенной ^{18}O , только в атмосфере кислорода $^{16}\text{O}_2$ (753 °С и 250 мбар) и углекислого газа C^{16}O_2 (773 °С и $2,5 \cdot 10^4$ Па).

Коэффициенты диффузии D^* (см²/с) и обмена k (см/с) кислорода определяли методом подгонки экспериментального профиля к уравнению, представляющему собой реше-

Коэффициенты диффузии кислорода $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, полученные при обратном обмене кислорода [21]

Атмосфера обжига	$D_{\text{O}^{16}} \cdot 10^8, \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	Температура обжига, °C
$\text{H}_2^{16}\text{O}/\text{C}^{16}\text{O}_2/^{16}\text{O}_2$	1,3	750
$^{16}\text{O}_2$	1,3	753
C^{16}O_2	2,5	773

ние второго закона Фика при диффузии в полубесконечную среду [22]:

$$C(x) = \frac{(C - C_0)}{(C_r - C_0)} = \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D^*t}}\right) - \exp(hx + h^2 D^* t) \operatorname{erfc}\left[\left(\frac{x}{2\sqrt{D^*t}}\right) + (h\sqrt{D^*t})\right], \quad (5.30)$$

где $C(x)$ — концентрация ^{18}O на глубине x , нормализованная относительно концентрации ^{18}O в газе; $h = k/D^*$; C — экспериментально определенная концентрация ^{18}O на расстоянии x (см) от поверхности; C_0 — природная концентрация ^{18}O (0,204 %); C_r — концентрация ^{18}O в газовой фазе; t — время отжига, с.

Значения D^* , полученные при измерениях обратного обмена ^{16}O , представлены в табл. 5.10. Видно, что присутствие CO_2 и H_2O в газовой фазе не сказывается на величине коэффициента диффузии кислорода в течение периода исследований в сравнении D^* с измеренными коэффициентами диффузии для образцов, обожженных в атмосфере кислорода.

Коэффициенты диффузии кислорода D^* , полученные обоими методами, различаются несущественно — в пределах $(1,3—1,4) \cdot 10^{-8} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, за исключением значения коэффициента диффузии кислорода, измеренного в атмосфере C^{16}O_2 .

Коэффициент диффузии кислорода D^* $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, полученный первым методом, не изменялся во времени в течение всего периода исследования (72 ч при температуре 750 °C). В других газовых средах (в сухом кислороде, в парах воды и смеси пар воды/водород/азот) исследован коэффициент диффузии кислорода $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{Cr}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ в работе [23].

Замещение В-позиций хромом в ферритах со структурой перовскита увеличивает стабильность материала по сравнению с кобальтитами и манганитами, обладающими хорошей кислородно-ионной и электронной проводимостью [24—28].

Исследования проводили на дискообразных образцах диаметром 11 мм и толщиной 1,5 мм.

Диффузионный профиль обрабатывали по уравнению [22]:

$$c(x) = \frac{C(x) - C_0}{C_r - C_0} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2L \cos(x\beta_n/l)}{(\beta_n^2 - L^2 + L) \cos \beta_n} \exp(-\beta_n^2 Dt/l^2), \quad (5.31)$$

где C_0 — начальная концентрация; C_r — концентрация в газе; $2l$ — толщина образца; $L = lk/D$ и β_n — n -е положительные корни соотношения $\beta_n \tan \beta_n = L$; c — нормализованная концентрация кислорода.

Это уравнение (5.31) применяли для всех случаев, когда диффузия кислорода в материале была очень быстрой и обе поверхности образца давали вклад в диффузионный профиль.

В сухом кислороде при температурах меньше 900 °С коэффициенты диффузии кислорода малы, и поэтому использовали уравнение (5.30), которое является решением второго закона Фика при диффузии в полубесконечную среду. Численные значения полученных коэффициентов диффузии кислорода (D^*) $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{Cr}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ представлены в табл. 5.11, соответствующие им аррениусовские параметры приведены в табл. 5.12.

Для анализа зависимости коэффициентов диффузии кислорода от его активности использованы аррениусовские выражения D^* из табл. 5.12 [23]. Коэффициент диффузии вычисляли в каждой из трех атмосфер для температур 1000, 1100, 1200 и 1300 К. Активности кислорода, соответствующие этим температурам и газовым средам, оценены в предположении термодинамического равновесия в газовой смеси.

Результаты вычисления зависимости коэффициента диффузии кислорода $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{Cr}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ от активности кислорода (рис. 5.13) показали, что он увеличивается с уменьшением последней. Это следует ожидать при увеличении концентрации кислородных вакансий при уменьшении P_{O_2} в газовой фазе.

Таблица 5.11

Условия эксперимента и коэффициенты диффузии кислорода

 $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{Cr}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ [23]

$t, ^\circ\text{C}$	Давление $\cdot 10^{-5}$, Па	$D^*, \text{cm}^2\cdot\text{c}^{-1}$	α_{O_2} , Па
716	O_2 (0,2)	$(7,6\pm 2,5)10^{-12}$	$0,2\cdot 10^5$
760	O_2 (0,2)	$(2,5\pm 0,5)10^{-11}$	$0,2\cdot 10^5$
806	O_2 (0,2)	$(1,5\pm 0,4)10^{-10}$	$0,2\cdot 10^5$
912	O_2 (0,2)	$(9,4\pm 2)10^{-10}$	$0,2\cdot 10^5$
1014	O_2 (0,2)	$(4,8\pm 0,9)10^{-9}$	$0,2\cdot 10^5$
699	H_2O (0,1)	$(1,8\pm 0,3)10^{-10}$	$1,6\cdot 10^{-3}$
747	H_2O (0,1)	$(7,5\pm 1,8)10^{-10}$	$4,2\cdot 10^{-3}$
800	H_2O (0,1)	$(3,5\pm 0,9)10^{-9}$	$1,1\cdot 10^{-2}$
872	H_2O (0,1)	$(4,7\pm 0,9)10^{-9}$	$3,3\cdot 10^{-2}$
979	H_2O (0,1)	$(2,8\pm 1,6)10^{-7}$	$1,5\cdot 10^{-1}$
700	*	$(1,4\pm 0,6)10^{-7}$	$6,0\cdot 10^{-16}$
746	*	$(1,3\pm 0,4)10^{-7}$	$1,2\cdot 10^{-14}$
796	*	$(1,2\pm 0,5)10^{-7}$	$1,8\cdot 10^{-13}$
898	*	$(2,3\pm 0,5)10^{-7}$	$2,1\cdot 10^{-11}$
1005	*	$(9,4\pm 5)10^{-7}$	$1,3\cdot 10^{-9}$

* H_2 (0,05), H_2O (0,1) и N_2 (0,15).

Таблица 5.12

Аррениусовские параметры коэффициентов диффузии кислорода

 $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{Cr}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ для различных газовых сред [23]

Давление $\cdot 10^{-5}$, Па	$D^* = D_0^* \exp(-E_D/kT)$	
	$D_0^*, \text{cm}^2\cdot\text{c}^{-1}$	E_D , эВ
O_2 (0,2)	11,3±4	2,37±0,15
H_2O (0,1)	$(2,9\pm 2,6)10^3$	2,56±0,39
H_2 (0,05), H_2O (0,1) и N_2 (0,15)	$(4\pm 1,8)10^{-4}$	0,71±0,19

Концентрация кислородных вакансий (и следовательно, D^*) зависит от активности кислорода в степени $-1/2$ при следующих реакциях дефектообразования [7, 29—30]:

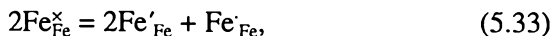
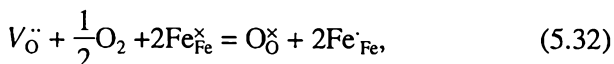
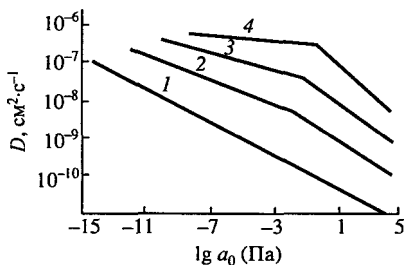


Рис. 5.13. Зависимость коэффициента диффузии кислорода $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{Cr}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ от активности кислорода.
 Т, К: 1 — 1000; 2 — 1100; 3 — 1200 и 4 — 1300 К [23]



при условии электронейтральности

$$2[V_{\text{O}}^{\bullet}] + [\text{Fe}'_{\text{Fe}}] = [\text{Fe}'_{\text{Fe}}] + [\text{Sr}'_{\text{La}}] \quad (5.34)$$

и сохранении узлов Fe в подрешетке В перовскита

$$[\text{Fe}'_{\text{Fe}}] + [\text{Fe}'_{\text{Fe}}] + [\text{Fe}^{\times}_{\text{Fe}}] = 1. \quad (5.35)$$

Экспериментальные результаты описываются зависимостью D^* от активности кислорода в степени $-1/2$ при высоких температурах и интервале $P_{\text{O}_2} = 0,21 \cdot 10^5$ — 10 Па (см. рис. 5.13). При дальнейшем уменьшении активности кислорода концентрация кислородных вакансий увеличивается пока, не достигнет концентрации насыщения, равной половине концентрации Sr, и далее не зависит от активности кислорода. Это обуславливает независимость коэффициента диффузии кислорода от его активности при низких активностях и высоких температурах.

При низких температурах экспериментальный показатель степенной зависимости D^* от активности кислорода приблизительно равен $-1/5$. Для разрешения этого различия между экспериментальными и теоретическими значениями степенных показателей требуются более обстоятельные измерения зависимости D^* от активности кислорода, температуры и состава и измерения нестехиометрии [23].

5.3. ФЕРРИТЫ СТРОНЦИЯ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА И СЛОИСТОГО ПЕРОВСКИТА ($\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{O}_{13-8}$), ДОПИРОВАННЫЕ ПО ПОДРЕШЕТКЕ А

5.3.1. Кислородопроницаемость, кислородно-ионная проводимость и коэффициент диффузии кислорода $\text{SrFe}_{0,67}\text{Co}_{0,33}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{SrFe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta} + 20$ мас. % Ag

Исследования кислородопроницаемости $\text{SrFe}_{0,67}\text{Co}_{0,33}\text{O}_{3-\delta}$ в зависимости от температуры показали [31], что проницаемость

Кислородопроницаемость при 1000 °С и энергия активация $\text{SrFe}_{0,67}\text{Co}_{0,33}\text{O}_{3-\delta}$ при перепаде давления кислорода на мембране воздух/гелий [31]

Толщина мембраны, мм	Поток кислорода*·10 ⁶ , моль/(с·см ²)	E_a , кДж/моль
0,95	1,86	—
1,24	1,85	96
1,50	1,87	108
1,96	1,56	107
2,05	1,55	101
3,06	1,11	88

* В предположении идеальности газа.

мембраны при перепаде давлений кислорода на ней воздух/гелий очень строго описывается линейной зависимостью в координатах $\lg J_{\text{O}_2}$ и $1/T$; т. е. механизм проницаемости неизменен во всем температурном интервале исследования. Значения максимальной кислородопроницаемости $\text{SrFe}_{0,67}\text{Co}_{0,33}\text{O}_{3-\delta}$ при 1000 °С и энергия активации кислородопроницаемости приведены в табл. 5.13.

Энергия активации кислородопроницаемости $\text{SrFe}_{0,67}\text{Co}_{0,33}\text{O}_{3-\delta}$ изменяется в пределах 88—108 кДж/моль для мембран разной толщины и между энергией активации проницаемости и толщиной мембраны невозможно определить какую-либо зависимость.

Из зависимости кислородопроницаемости $\text{SrFe}_{0,67}\text{Co}_{0,33}\text{O}_{3-\delta}$ от толщины мембраны при 900 и 1000 °С (рис. 5.14, а) следует, что для мембран с $L \leq L_c = 1,5$ мм при 1000 °С поток кислорода не зависит от их толщины. Это указывает на то, что кинетика обмена кислорода с поверхностью для мембран с $L < L_c$ определяющая в процессе кислородного переноса.

L_c уменьшается с температурой и близко к значениям для $\text{SrFe}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ [17], которые находятся в пределах 1,0—1,5 мм для температурного интервала 650...800 °С. Кислородопроницаемость этого соединения (рис. 5.14, б) при 1000 °С уменьшается с увеличением $P_{\text{O}_2}^{\text{вых}}$ для толщин мембран от 1,05 до 3,06 мм. Линейное увеличение кислородопроницаемости с $\lg P_{\text{O}_2}$ выходной стороны мембраны следует из контроля проницаемости диффузией кислорода в объеме.

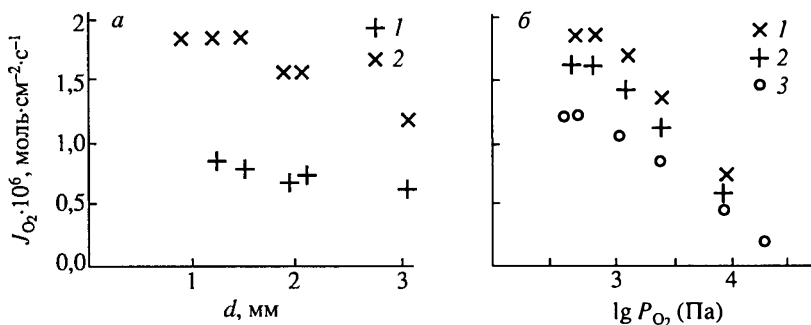


Рис. 5.14. Зависимость кислородопроницаемости мембран $\text{SrFe}_{0,67}\text{Co}_{0,33}\text{O}_{3-d}$ от толщины при перепаде давления кислорода на мембране воздух/гелий при 900 (1) и 1000 °С (2) (а) и от $P_{O_2 \text{ выход}}$ ($P_{O_2 \text{ вход}} = 0,21 \cdot 10^5$ Па) (б).
 d , мм: 1 — 1,24, 2 — 2,05, 3 — 3,0 [31]

Так как зависимость описывается соотношением

$$J_{O_2} = \frac{RT}{16F^2 \cdot L} \left(\frac{\sigma_e \cdot \sigma_i}{\sigma_e + \sigma_i} \right) (\ln P_1 - \ln P_2), \quad (5.36)$$

где σ_e — электронная, (σ_i) — ионная проводимости и давления кислорода с входной стороны мембраны имеют постоянные значения.

Изменение наклона в зависимости от P_{O_2} отражает изменение ионной проводимости $\text{SrFe}_{0,67}\text{Co}_{0,33}\text{O}_{3-d}$ в зависимости от P_{O_2} .

Кислородно-ионная проводимость $\text{SrFe}_{0,67}\text{Co}_{0,33}\text{O}_{3-d}$, вычисленная по данным кислородопроницаемости мембраны $\sigma_{\text{ион}} = 1,2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ для температуры 1000 °С и гелия на выходной стороне мембраны, когда в ее объеме диффузия кислорода определяется процессом кислородопроницаемости и $\sigma_{\text{электр}} \gg \sigma_{\text{ион}}$.

Коэффициент самодиффузии кислорода, вычисленный по соотношению Нернста-Эйнштейна:

$$\sigma = \frac{c \cdot D \cdot z^2 \cdot F^2}{RT} \quad (5.37)$$

и стехиометрическим данным $\text{SrFe}_{0,67}\text{Co}_{0,33}\text{O}_{3-d}$, равен $4,73 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Коэффициент химической диффузии $D_{\text{хим}} = 5,5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ при использовании в вычислениях значения термодинамического фактора увеличения $\gamma = 109$.

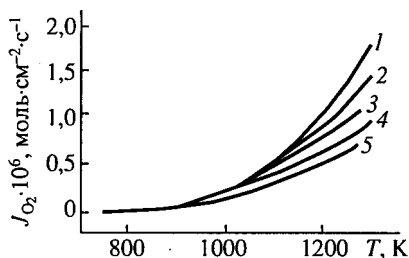


Рис. 5.15. Зависимость кислородопроницаемости $\text{SrFe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} + 20 \text{ мас.}\% \text{ Ag}$ от температуры, d , мм: 1 — 1,05; 2 — 1,5; 3 — 1,7; 4 — 2,7; 5 — 4,6 [13]

Кислородопроницаемость $\text{SrFe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} + 20 \text{ мас.}\% \text{ Ag}$ при градиенте парциального давления кислорода на мембране $0,21 \cdot 10^5 \text{ Па}/18 \text{ Па}$ также контролируется диффузией кислорода в объеме мембраны (рис. 5.15), так как проницаемость по отношению к кислороду уменьшается с увеличением толщины мембраны от 1 до 4,6 мм в температурном интервале 800...1300 К.

5.3.2. Кислородопроницаемость слоистого перовскита $\text{Sr}_4(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_6\text{O}_{13+\delta}$

Кислородопроницаемость слоистого перовскита $\text{Sr}_4(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_6\text{O}_{13+\delta}$ исследовалась в работах [32—44] в целях создания керамики для кислородопроницаемых мембран и электродов электрохимических устройств, более стабильной по механическим и структурным свойствам в восстановительных средах в сравнении с хорошо изученными оксидными мембранами на основе кобальтсодержащих перовскитов.

Проницаемость $\text{Sr}_4(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_6\text{O}_{13+\delta}$ в меньшей степени зависит от метода исследования, но существенно — от содержания кобальта в соединении, способа получения (твердофазный синтез и золь-гель метод) и фазового состава.

Наибольшая кислородопроницаемость ($6 \cdot 10^{-7} \text{ моль} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ при 900 °С для мембраны $\text{SrFeCo}_{0.5}\text{O}_2$ толщиной 2,9 мм при перепаде на мембране воздух / газ с $P_{\text{O}_2} = 101,5 \text{ Па}$) получена в работах [32, 39]. Соединение получено твердофазным синтезом и имело структуру слоистого перовскита [45—50]. Процесс проницаемости мембраны $\text{SrFeCo}_{0.5}\text{O}_2$ толщиной $\approx 1 \text{ мм}$ при температурах ($> 650 \text{ °С}$) определялся диффузией кислорода в объеме [51]. Кислородопроницаемость существенно увеличивалась при уменьшении P_{O_2} ($P_{\text{O}_2}^{\text{вход}} = 0,21 \cdot 10^5 \text{ Па}$) с выходной стороны мембраны от $0,21 \cdot 10^3$ до 10^2 Па и при дальнейшем уменьшении давления повышалась постепенно.

На рис. 5.16 представлена температурная зависимость кислородопроницаемости $\text{SrFeCo}_{0.5}\text{O}_2$, определенная при конверсии метана и с помощью электрохимической ячейки. Данные, полу-

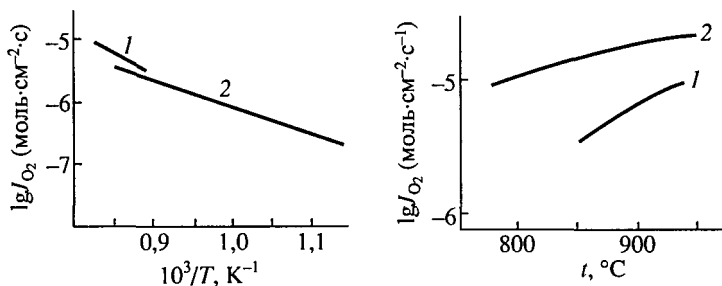


Рис. 5.16. Зависимость кислородопроницаемости $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{Co}_2\text{O}_{13\pm\delta}$ от температуры, полученная (1) при конверсии метана [42] и измеренная (2) в газоплотной ячейке электрохимическим методом [43]

Рис. 5.17. Зависимость кислородопроницаемости $\text{SrFeCo}_{0,5}\text{O}_x$ от температуры, полученная (1) при конверсии метана и вычисленная (2) из ионной проводимости [39]

ченные обоими методами, близки между собой. Кислородопроницаемость, вычисленная в работе [39] по ионной проводимости $\text{SrFeCo}_{0,5}\text{O}_x$ (твёрдофазный синтез) в 2—3 раза выше значений, измеренных при конверсии метана (рис. 5.17).

На рис. 5.18 представлена зависимость кислородопроницаемости мембраны в виде пробирки $\text{SrFeCo}_{0,5}\text{O}_{3,25-\delta}$ от P_{O_2} при различных температурах [32]. $\text{SrFeCo}_{0,5}\text{O}_x$ до и после эксперимента содержал следующие фазы: 68 % $\text{SrFe}_{1,5-x}\text{Co}_x\text{O}_{3,25-x}$, 17 % $\text{Sr}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_{2,5-\delta}$ и 15 % — оксиды кобальта. Последние не сильно отличались в среднем от шпинели $\text{Co}_{2,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_4$.

Экспериментальные зависимости проницаемости от P_{O_2} описываются лучше соотношением, полученным при контроле кислородопроницаемости диффузией кислорода через объем трубки [35]:

$$F = \frac{\pi w c_i D_a}{2 \ln(r_1/r_2)} \ln(p_1/p_2), \quad (5.38)$$

где D_a — коэффициент амбиполярной диффузии ионов; r_1 , r_2 — внешний и внутренний радиусы трубки соответственно; w — ее длина; c_i — концентрация кислородных ионов.

Температурная зависимость кислородопроницаемости $\text{SrFeCo}_{0,5}\text{O}_x$ при $P_1 = 0,21 \cdot 10^5$ Па имела энергию активации 73 кДж/моль. Проницаемость $\text{SrFeCo}_{0,5}\text{O}_x$ такого фазового состава на два порядка меньше данных, полученных в работах [39,43].

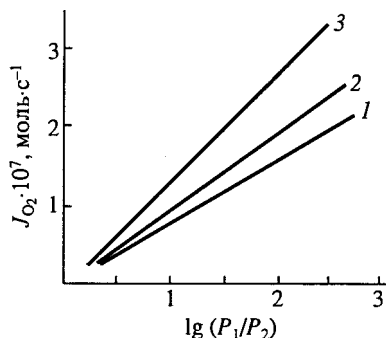


Рис. 5.18. Зависимость кислородопроницаемости трубки из $\text{SrFeCo}_{0,5}\text{O}_{3,25-\delta}$ от $\lg(P_1/P_2)$:
 $P_1 = 10^2 - 10^5$ Па (снаружи трубки), $P_2 = 30 - 2,7 \cdot 10^2$ Па (внутри); $r_1 = 0,66$ см, $r_2 = 0,50$ см, $l = 2,87$ см; t , °C: 1 — 894; 2 — 918; 3 — 942 [32]

Очевидно, основной причиной такого различия является разный фазовый состав мембран.

Растворимость кобальта в слоистом перовските $\text{Sr}_4\text{Fe}_{6-x}\text{Co}_x\text{O}_{13+\delta}$ зависит от метода синтеза, длительности и температуры обжига.

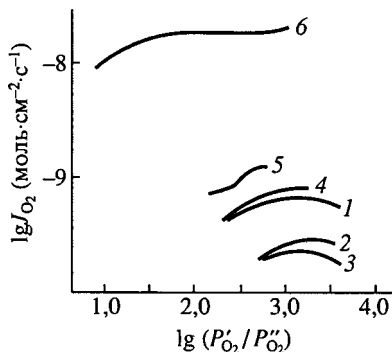
В работе [33] золь-гель-методом получена большая растворимость Co в сравнении с образцами, полученные обычным твердофазным синтезом.

Кислородопроницаемость $\text{Sr}_4\text{Fe}_{6-x}\text{Co}_x\text{O}_{13+\delta}$ исследована в широкой области составов $0 \leq x \leq 3$ при перепаде давления на мембране воздух/гелий с контролируемым P_{O_2} . Для мембраны толщиной 1,5 мм при 900 °C она уменьшалась вначале в течение первых 2—3 ч и затем стабилизировалась между значениями $1 \cdot 10^{-10}$ и $1 \cdot 10^{-9}$ моль·см⁻²·с⁻¹ для образцов с содержанием кобальта $x \leq 2,0$. Эти значения приблизительно на три порядка меньше значений кислородопроницаемости перовскитов [16, 17].

Кислородопроницаемость $\text{Sr}_4\text{Fe}_{6-x}\text{Co}_x\text{O}_{13+\delta}$ с $x = 2,6$ также быстро уменьшается в течение первых 2 дней. Однако в отличие от образцов с содержанием Co $x \leq 2,0$ она продолжала уменьшаться в течение последующих 6 дней. Авторы [33] считают, что это медленное уменьшение потока для образца с $x = 2,6$ обусловлено уменьшением со временем доли фазы перовскита при 900 °C, что подтверждается рентгеновскими исследованиями.

Изотермическая проницаемость $\text{Sr}_4\text{Fe}_{6-x}\text{Co}_x\text{O}_{13+\delta}$, измеренная в зависимости от $\lg(P'_{\text{O}_2}/P''_{\text{O}_2})$ ($P'_{\text{O}_2} = 0,209 \cdot 10^5$ Па) при 900 °C для мембран с $0 \leq x \leq 2,6$ приведена на рис. 5.19. Величина кислородопроницаемости вначале уменьшается с увеличением содержания кобальта для интервала $0 \leq x \leq 1,5$ и затем увеличивается для области составов $1,5 \leq x \leq 2,6$. Уменьшение кислородопроницаемости с ростом содержания кобальта в однофазных образцах $\text{Sr}_4\text{Fe}_{6-x}\text{Co}_x\text{O}_{13+\delta}$ с $x \leq 1,5$ может быть обусловлено как увеличением объема единичной ячейки, так и уменьшением содержания кислорода при увеличении концентрации кобальта в слоистом перовските $\text{Sr}_4\text{Fe}_{6-x}\text{Co}_x\text{O}_{13}$ [33].

Рис. 5.19. Зависимость кислородопроницаемости мембран толщиной 1,5 мм $\text{Sr}_4(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_6\text{O}_{13\pm\delta}$ от перепада давления кислорода при 900 °С ($P_{\text{O}_2}'' = 0,209 \cdot 10^5$ Па). x : 1 — 0,0; 2 — 1; 3 — 1,5; 4 — 1,8; 5 — 2,0; 6 — 2,6 [33]



Согласно данным [45], содержание кислорода в $\text{Sr}_4\text{Fe}_{6-x}\text{Co}_x\text{O}_{13\pm\delta}$ уменьшается от 13,4 при $x = 0$ до 13,0 для $x = 1,5$. Увеличение потока кислорода при $x > 1,5$ авторы объясняют ростом количества фазы перовскита. Рентгеновские исследования показали разительное ее увеличение в $\text{Sr}_4\text{Fe}_{6-x}\text{Co}_x\text{O}_{13\pm\delta}$ для $x \geq 2$. Очевидно, это соединение при $x = 1,8$ содержит следы фазы перовскита, которые не видны при рентгеновских исследованиях. Даже в присутствии большого количества этой фазы кислородопроницаемость образца с $x = 2,6$ на два порядка меньше проницаемости состава $\text{SrFeCo}_{0,5}\text{O}_x$ [43].

Для более объективного определения вклада каждой фазы в кислородопроницаемость трехфазной смеси $\text{SrFeCo}_{0,5}\text{O}_2$ в работе [34] применены различные методы синтеза в целях получения однофазного слоистого перовскита $\text{Sr}_4\text{Fe}_{6-x}\text{Co}_x\text{O}_{13\pm\delta}$ и трехфазной смеси, состоящей из слоистого перовскита $\text{Sr}_4\text{Fe}_{6-x}\text{Co}_x\text{O}_{13\pm\delta}$, перовскита $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ и шпинели $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ при одном и том же соотношении Co к Fe.

Однофазный образец $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{Co}_2\text{O}_{13\pm\delta}$, приготовленный золь-гель-методом, показывает после начального переходного времени (~ 1 ч) стабильную кислородопроницаемость (кривая 3, рис. 5.20). Кислородопроницаемость однофазного перовскита $\text{SrFe}_{0,75}\text{Co}_{0,25}\text{O}_{3-\delta}$ уменьшается в течение более длительного периода (~ 5 дней) (кривая 1). Для трехфазной смеси, полученной твердо-

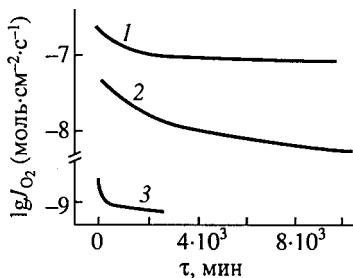


Рис. 5.20. Изменение кислородопроницаемости мембраны толщиной 1,5 мм во времени при 900 °С, $P_{\text{O}_2}^{\text{внеш}} \sim 0,209 \cdot 10^5$ Па, $P_{\text{O}_2}^{\text{внутр}} \sim 3 \cdot 10^2$ Па:

1 — $\text{SrFe}_{0,75}\text{Co}_{0,25}\text{O}_{3-\delta}$; 2 — трехфазный $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{Co}_2\text{O}_{13\pm\delta}$; 3 — однофазный слоистый перовскит $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{Co}_2\text{O}_{13\pm\delta}$; 1, 3 — получены золь-гель-методом; 2 — твердофазным синтезом

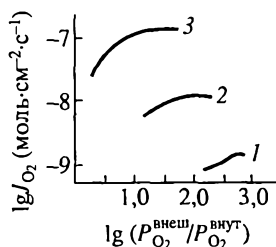


Рис. 5.21. Зависимость кислородопроницаемости мембран толщиной 1,5 мм от перепада давления кислорода на них при 900 °С.

$P_{O_2}^{\text{внеш}} = 0,209 \cdot 10^5$ Па (воздух); 1 — однофазный слоистый перовскит $Sr_4Fe_4Co_2O_{13+\delta}$; 2 — трехфазный $Sr_4Fe_4Co_2O_{13+\delta}$; 3 — однофазный перовскит $SrFe_{0,75}Co_{0,25}O_{3-\delta}$; 1, 3 — получены золь-гель-методом; 2 — твердофазным синтезом [34]

фазным синтезом, она слабо уменьшается в течение порядка 7 дней (кривая 2).

Образец со структурой перовскита $SrFe_{0,75}Co_{0,25}O_{3-\delta}$ после исследования кислородопроницаемости имел некоторые рефлексy браунмиллерита $SrFe_{1-x}Co_xO_{2,5}$. Это говорит о том, что фаза перовскита теряет кислород при высоких температурах и низких значениях P_{O_2} [16], следствием чего является уменьшение кислородопроницаемости во времени.

Исследованиями кислородопроницаемости установлено, что в трехфазной смеси $Sr_4Fe_4Co_2O_{13+\delta}$ уменьшается количество фазы перовскита и увеличивается фазы слоистого перовскита $Sr_4Fe_4Co_2O_{13+\delta}$. Это уменьшение обусловлено различием термодинамического равновесия в трехфазной смеси при температуре обжига 1150 °С и температуре проведения исследований кислородопроницаемости 900 °С [34]. В последнем случае фаза слоистого перовскита стабильнее в сравнении с фазой перовскита и наблюдается слабое ее уменьшение в трехфазных образцах [32]. Таким образом, уменьшение кислородопроницаемости во времени при 900 °С обусловлено уменьшением количества фазы перовскита.

На рис. 5.21, б представлена зависимость кислородопроницаемости от перепада давления кислорода на мембране для однофазного слоистого перовскита $Sr_4Fe_4Co_2O_{13+\delta}$ (приготовленного золь-гель-методом), трехфазного $Sr_4Fe_4Co_2O_{13+\delta}$ (полученного твердофазным синтезом) и перовскита $SrFe_{0,75}Co_{0,25}O_{3-\delta}$ (приготовленного золь-гель-методом). Видно, что кислородопроницаемость $Sr_4Fe_4Co_2O_{13+\delta}$ на порядок выше, чем однофазного слоистого перовскита $Sr_4Fe_4Co_2O_{13+\delta}$. Это обусловлено присутствием фазы перовскита в трехфазном $Sr_4Fe_4Co_2O_{13+\delta}$, которая имеет кислородопроницаемость на два порядка выше, чем однофазного.

Таким образом, можно считать, что присутствие фазы перовскита $SrFe_{0,75}Co_{0,25}O_{3-\delta}$ ответственно за основную часть кислородопроницаемости трехфазного материала $Sr_4Fe_4Co_2O_{13+\delta}$.

5.3.3. Коэффициенты химической диффузии кислорода слоистого перовскита $\text{SrFe}_{1,5-x}\text{Co}_x\text{O}_z$ и $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$

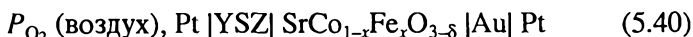
Химическая диффузия кислорода в слоистом перовските $\text{SrFe}_{1,5-x}\text{Co}_x\text{O}_z$ и $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ исследовалась различными методами в работах [32, 35, 52—57].

Коэффициент химической диффузии кислорода $\text{SrFeCo}_{0,5}\text{O}_x$ определен по кривым зависимости электропроводности от времени при скачкообразном изменении давления кислорода в газовой фазе от воздуха к газовой смеси 0,1 % кислород—азот [54]. Коэффициенты химической диффузии кислорода определяли с помощью соотношения, полученного в работе [54] для тонкой пластинки с размерами L , W и $2l$ ($2l \ll L$, W ; $W < L$) при измерениях электропроводности четырехзондовым методом:

$$\frac{\sigma_t - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma_0} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp \left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 \tilde{D} t}{4l^2} \right]. \quad (5.39)$$

Температурная зависимость коэффициента химической диффузии кислорода в $\text{SrFeCo}_{0,5}\text{O}_x$ представлена на рис. 5.22. Также приведены температурные зависимости коэффициента химической диффузии кислорода $\text{SrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ для $x = 0,2$; 0,5 и 0,8 [57].

Коэффициенты химической диффузии $\text{SrFe}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_x$, $\text{SrFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_x$ и $\text{SrFe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_x$ определены с помощью электрохимической ячейки



при скачке потенциала на ячейке относительно воздуха 20 мВ. Видно, что слоистый перовскит $\text{SrFeCo}_{0,5}\text{O}_x$ имеет более низкие коэффициенты диффузии кислорода по сравнению с ферритом стронция.

Исследования гравиметрическим методом коэффициента химической диффузии кислорода в слоистом перовските $\text{SrFe}_{1,5-x}\text{Co}_x\text{O}_z$

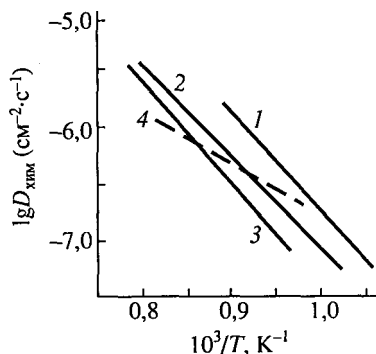


Рис. 5.22. Зависимость коэффициента химической диффузии кислорода от температуры в $\text{SrFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_x$ (1) [57], $\text{SrFe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_x$ (2) [57], $\text{SrFe}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_x$ (3), $\text{SrFeCo}_{0,5}\text{O}_x$ (4) [54]

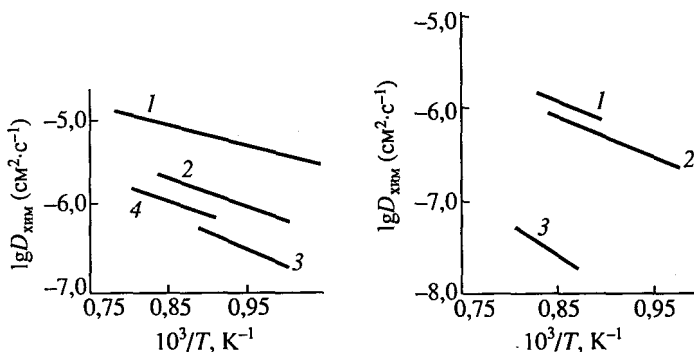


Рис. 5.23. Зависимость коэффициента химической диффузии кислорода в $\text{SrFe}_{1.5-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, определенного гравиметрическим методом [55], от температуры. 1 — 0; 2 — 0,05; 3 — 0,25; 4 — 0,5

Рис. 5.24. Зависимость коэффициента химической диффузии $\text{SrFe}_{1.5-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ при $x = 0,5$ от температуры:

1 — данные получены термогравиметрическим методом [55], 2 — из переходных характеристик электропроводности [54], 3 — из стационарной кислородопроницаемости [32]

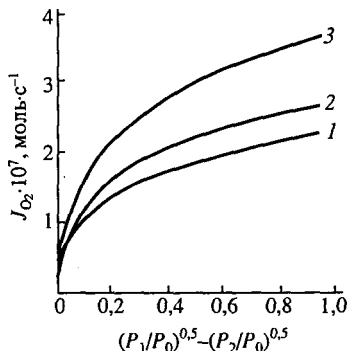
[55] при изменении x от 0 до 0,5 показали, что коэффициент D_{O}^* уменьшается с увеличением x до 0,25 и далее возрастает (рис. 5.23). Энергии активации коэффициентов химической диффузии кислорода данных составов близки между собой.

Сравнение коэффициентов химической диффузии кислорода $\text{SrFeCo}_{0.5}\text{O}_x$, полученных различными методами [32, 54, 55], представлено на рис. 5.24. Из него следует, что коэффициенты, полученные гравиметрическим методом и определенные из релаксации электропроводности $\text{SrFeCo}_{0.5}\text{O}_x$, по своим величинам достаточно близки. Коэффициент химической диффузии кислорода, определенный из стационарной кислородопроницаемости [32], приблизительно на 1,5—2 порядка меньше.

Коэффициенты диффузии авторы [32] вычисляли по данным кислородопроницаемости $\text{SrFeCo}_{0.5}\text{O}_x$, основываясь на наклоне кривых на рис. 5.25 и соотношении, описывающем кислородный транспорт в мембране при лимитировании процесса скоростью обмена кислорода газовой фазы с поверхностью мембраны в виде трубки [35]:

$$F = \frac{\pi r_1 r_2 w c_i k_{i0}}{r_1 + r_2} (\sqrt{p_1/p_0} - \sqrt{p_2/p_0}), \quad (5.41)$$

Рис. 5.25. Зависимость кислородопроницаемости трубки из $\text{SrFeCo}_{0,5}\text{O}_{3,25-\delta}$ от $(P_1/P_2)^{0,5} : (P_1/P_2)^{0,5}$: P_1 (снаружи трубки) = 10^2 — 10^5 Па, P_2 (внутри трубки) = 30 — $2,7 \cdot 10^2$ Па, $r_1 = 0,66$ см, $r_2 = 0,50$ см, $l = 2,87$ см. $P_0 = 10^5$ Па: 1 — $T = 894$; 2 — 918 и 3 — 942 °C [32]



где r_1 и r_2 — внешний и внутренний радиусы трубки соответственно; w — ее длина; c_i — концентрация кислородных ионов; k_{j0} — коэффициент скорости обмена кислорода с поверхностью и p_0 давление кислорода, равное 10^5 Па.

Расхождение может быть связано в большей степени не с методом определения коэффициента диффузии кислорода, а с различием фазового состава $\text{SrFeCo}_{0,5}\text{O}_x$. Мембрана до и после эксперимента содержала следующие фазы: 68 % $\text{SrFe}_{1,5-x}\text{Co}_x\text{O}_{3,25-x}$, 17 % $\text{Sr}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_{2,5-\delta}$ и 15 % — оксиды кобальта, которые не сильно отличались в среднем от шпиннели $\text{Co}_{2,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_4$.

Из температурных зависимостей видно, что энергии активации коэффициентов диффузии, определенные различными методами, близки между собой.

5.3.4. Кислородно-ионная проводимость слоистого перовскита $\text{SrFe}_{1,5-x}\text{Co}_x\text{O}_z$

Кислородно-ионная проводимость $\text{SrFe}_{1,5-x}\text{Co}_x\text{O}_z$ исследована в работах [39, 43, 55, 58]. Измерения ионной проводимости проводили четырехзондовым методом. Зонды (блокирующие электроны) были изготовлены из твердого электролита $0,92\text{ZrO}_2 + 0,08\text{Y}_2\text{O}_3$.

Зависимость кислородно-ионной проводимости $\text{SrFeCo}_{0,5}\text{O}_2$ от парциального давления кислорода представлена на рис. 5.26, а. Ионная проводимость в координатах $\lg \sigma_i - \lg P_{\text{O}_2}$ уменьшается с наклоном порядка 1/2 с уменьшением P_{O_2} до давлений кислорода в газовой фазе $10^{1,5}$ Па. Проводимость уменьшается далее медленнее и, достигнув минимального значения, вновь увеличивается медленно от P_{O_2} при дальнейшем уменьшении давления кислорода. Это говорит о том, что междуузельный ион кислорода является основным дефектом в $\text{SrFeCo}_{0,5}\text{O}_2$ при $P_{\text{O}_2} > 10^{-1}$ Па. Кислородно-ионная проводимость обусловлена вакансиями кислорода при

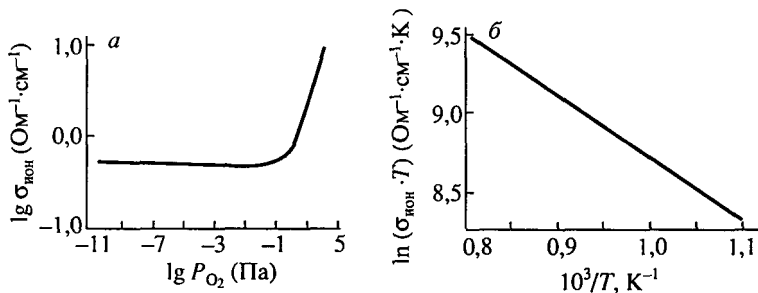


Рис. 5.26. Зависимость кислородно-ионной проводимости $\text{SrFeCo}_{0.5}\text{O}_x$ от P_{O_2} при 950 °С (а) и ионной от температуры на воздухе [39] (б)

меньших активностях кислорода. Энергия активации кислородно-ионной проводимости составляет 0,37 эВ на воздухе (рис. 5.23, б).

Кислородно-ионная проводимость при 900 °С на воздухе [43, 55] увеличивается и для $\text{SrFe}_{1,20}\text{Co}_{0,30}\text{O}_z$ составляет 7,9, а для $\text{SrFeCo}_{0,5}\text{O}_z$ — 9,3 Ом·см⁻¹.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ten Elshof J. E., Boumeester H. J. M., Verweij H. Oxygen transport though $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ membranes. I. Permeation in air/He gradients // *Solid State Ionics*. 1995. Vol. 81, N 1, 2. P. 97—109.
2. Ishigaki T., Yamauchi S., Mizusaki J. et al. Diffusion of oxide ions LaFeO_3 single crystal // *J. Solid State Chem*. 1984. Vol. 55, N 1. P. 50—53.
3. Ishigaki T., Yamauchi S., Kishio K. et al. Diffusion of oxide ion vacancies in perovskite-type oxides // *J. Solid State Chem*. 1988. Vol. 73, N 1. P. 179—187.
4. Bouwmeester H. J. M., Kruidhof H., Burggraf A. J. Importance of the surface exchange kinetics as rate limiting step in oxygen permeation through mixed-conducting oxides // *Solid State Ionics*. 1994. Vol. 72, pt 2. P. 185—194.
5. Wagner C. Beitrag zur Theorie des Anlaufvorgangs // *Zs. Phys. Chem*. 1933. Bd 21. S. 25—41
6. Van Hassel B. A., Kawada T., Sakai N. et al. Oxygen permeation modeling of perovskites // *Solid State Ionics*. 1993. Vol. 66, N 3—4. P. 295—305.
7. Mizusaki J., Yoshihiro M., Yamauchi S., Fueki K. Nonstoichiometry and defect structure of the perovskite-type oxides $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ // *J. Solid State Chem*. 1985. Vol. 58, N 2. P. 257—266.
8. Ten Elshof J. E., Boumeester H. J. M., Verweij H. Oxygen transport though $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ membranes. II. Permeation in air/ CO , CO_2 gradients // *Solid State Ionics*. 1996. Vol. 89, N 1, 2. P. 81—92.
9. Kim M. C., Park S. J., Haneda H. et al. Self-diffusion of oxygen in lanthanum strontium iron oxide ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$) // *J. Mater. Sci. Lett*. 1990. Vol. 9, N 1. P. 102—104.

10. Mizusaki J., Mima Y., Yamauchi S., Fueki K. Nonstoichiometry of the Perovskite-Type Oxides $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ // *J. Solid State Chem.* 1989. Vol. 80, N 1. P. 102—107.
11. Compaan K., Haven Y. Correlation factors for diffusion in solids // *Trans. Faraday Soc.* 1956. Vol. 52, N 6. P. 786—801.
12. Kim C.-S., Yoo H.-ill. A new candidate for the solid oxide fuel cell cathode $\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{FeO}_3$ // *J. Electrochem. Soc.* 1996. Vol. 143, N 9. P. 2863—2870.
13. Вaшук В. В., Пытлев С. И., Ольшевская О. П. и др. Кислородная проницаемость керамических мембран составов $\text{Sr}_1\text{Ce}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ // *Неорган. мат-лы.* 2000. Т. 36, № 8. С. 1016—1022.
14. Вaшук В. В., Ольшевская О. П., Савченко В. Д. и др. Твердые растворы $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($x < 0.15$; $0 < y < 1$) // *Неорган. мат-лы.* 2000. Т. 36, № 11. С. 1392—1397.
15. Trofimenko N. E., Ullmann H. Oxygen stoichiometry and mixed ionic-electronic conductivity of $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-x}$ perovskite-type oxides // *J. Eur. Cer. Soc.* 2000. Vol. 20, N 9. P. 1241—1250.
16. Kruidhof H., Bouwmeester H. J. M., Doorn R. H. E., Burggraaf A. J. Influence of order-disorder transitions on oxygen permeability through selected nonstoichiometric perovskite-type oxides // *Solid State Ionics.* 1993. Vol. 63—65, N 1—4. P. 816—822.
17. Qiu L., Lee T. H., Liu L.-M. et al. Oxygen permeation studies of $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ // *Solid State Ionics.* 1995. Vol. 76, N 3—4. P. 321—329.
18. Teraoka Y., Zhang H.-M., Okamoto K., Yamazoe N. Mixed ionic-electronic conductivity of lanthanum strontium cobalt iron oxide ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$) perovskite-type oxides // *Mater. Res. Bull.* 1988. Vol. 23, N 1. P. 51—58.
19. Trofimenko N. E., Paulsen J., Ullmann H., Muller R. Structure, oxygen stoichiometry and electrical conductivity in system Sr—Ce—Fe—O // *Solid State Ionics.* 1997. Vol. 100, N 2. P. 201—214.
20. Chen C. C., Nasrallah M. M., Anderson H. U., Alim M. A. Immitance response of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ based electrochemical cells // *J. Electrochem. Soc.* 1995. Vol. 142, N 2. P. 491—496.
21. Benson S. J., Waller D., Kilner J. A. Degradation of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ in carbon dioxide and water atmospheres // *J. Electrochem. Soc.* 1999. Vol. 146, N 4. P. 1305—1309.
22. Crank J. / 2nd ed. *The Mathematics of Diffusion.* Oxford University Press, N. Y., 1975. P. 75.
23. Atkinson A., Chater R. J., Rudkin R. Oxygen diffusion and surface exchange in $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ under reducing conditions // *Solid State Ionics.* 2001. Vol. 139, N 2. P. 233—240.
24. Teraoka Y., Nobunaga T., Yamazoe N. Effect of cation substitution on the oxygen semipermeability of perovskite-type oxides // *Chem. Lett.* 1988. N 3. P. 503—506.
25. Nakamura T., Petrov G., Gauckler L. J. Stability of the perovskite phase LaBO_3 (B = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) in a reducing atmosphere. I. Experimental results // *Mater. Res. Bull.* 1979. Vol. 14, N 5. P. 649—659.
26. Miura N., Murae H., Kusaba H. et al. Oxygen permeability and phase transformation of $\text{Sr}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{CoO}_{2.5+\delta}$ // *J. Electrochem. Soc.* 1999. Vol. 146. N 7. P. 2581—2586.

27. Van Doorn R. H. E., Fullarton I. C., De Souza R. F. et al. Surface oxygen exchange of $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CoO}_{3-\delta}$ // *Solid State Ionics*. 1997. Vol. 96, N 1, 2. P. 1—7.
28. De Souza R. A., Kilner J. A. Oxygen transport in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ perovskites. Pt 1. Oxygen tracer diffusion // *Solid State Ionics*. 1998. Vol. 106, N 3—4. P. 175—187.
29. Mizusaki J., Yamauchi S., Fueki K., Ishikawa A. Nonstoichiometry of the perovskite-type oxide $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ // *Solid State Ionics*. 1984. Vol. 12, N 1. P. 119—124.
30. Mizusaki J. Nonstoichiometry, diffusion and electrical properties of perovskite-type oxide electrode materials // *Solid State Ionics*. 1992. Vol. 52, N 1—3. P. 79—91.
31. Aasland S., Tangen I. L., Wiik K., Odegard R. Oxygen permeation of $\text{SrFe}_{0.67}\text{Co}_{0.33}\text{O}_{3-\delta}$ // *Solid State Ionics*. 2000. Vol. 135, N 1—4. P. 713—717.
32. Kim S., Yang Y. L., Christoffersen R., Jacobson A. J. Determination of oxygen permeation kinetics in a ceramic membrane based on the composition $\text{SrFeCo}_{0.5}\text{O}_{3.25-\delta}$ // *Solid State Ionics*. 1998. Vol. 109, N 3—4. P. 187—196.
33. Xia Y., Armstrong T., Prado F., Manthiram A. Sol-gel synthesis, phase relationships and oxygen permeation properties of $\text{Sr}_4\text{Fe}_{6-x}\text{Co}_x\text{O}_{13+\delta}$ ($0 < x < 3$) // *Solid State Ionics*. 2000. Vol. 130, N 1—2. P. 81—90.
34. Armstrong T., Prado F., Xia Y., Manthiram A. Role of Perovskite Phase on the Oxygen Permeation Properties of the $\text{Sr}_4\text{Fe}_{6-x}\text{Co}_x\text{O}_{13+\delta}$ system // *J. Electrochem. Soc.* 2000. Vol. 147, N 2. P. 435—438.
35. Kim S., Yang Y. L., Jacobson A. J., Abeles B. Diffusion and surface exchange coefficient in mixed ionic electronic conducting oxides from the pressure dependence of oxygen permeation // *Solid State Ionics*. 1998. Vol. 106, N 3—4. P. 189—195.
36. Ma B., Park J.-H., Segre C. U., Balachandran U. Electronic/ionic conductivity and oxygen diffusion coefficient of the Sr—Fe—Co—O system // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 1995. N. 393. P. 49—54.
37. Balachandran U., Ma B., Maiya P. S. et al. Development of mixed-conducting oxides for gas separation // *Solid State Ionics*. 1998. Vol. 108, N 1—3. P. 363—370.
38. Mazanec T. J., Cable T. L., Frye Jr. J. G. Electrocatalytic cells for chemical reaction // *Solid State Ionics*. 1992. Vol. 53—56, pt 1. P. 111—118.
39. Ma B., Balachandran U., Park J.-H. Electrical transport properties and defect structure of $\text{SrFeCo}_{0.5}\text{O}_x$ // *J. Electrochem. Soc.* 1996. Vol. 143, N 5. P. 1736—1744.
40. Balachandran U., Dusek J. T., Mieville R. L. et al. Dense ceramic membranes for partial oxidation of methane to syngas // *Appl. Catal. A*. 1995. Vol. 133, N 1. P. 19—29.
41. Pei S., Kleefisch M. S., Kobylinski T. P. et al. Failure mechanism of ceramic membrane reactors in partial oxidation of methane to synthesis gas // *Catal. Lett.* 1995. Vol. 30, N 1—4. P. 201—212.
42. Balachandran U., Dusek T. J., Sweeney S. M. et al. Methane to syngas via ceramic membranes // *Am. Ceram. Soc. Bull.* 1995. Vol. 74, N 1. P. 71—75.
43. Ma B., Hodges J. P., Jorgensen J. D. et al. Structure and property relationships in mixed-conducting $\text{Sr}_4(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_6\text{O}_{13+\delta}$ materials // *J. Solid State Chem.* 1998. Vol. 141, N 2. P. 576—586.

44. Armstrong T., Guggilla S., Manthiram A. Oxygen permeability studies of $\text{Sr}_4\text{Fe}_{6-x}\text{Co}_x\text{O}_{13}$ ($x = 0,6$) // Mat. Res. Bull. 1999. Vol. 34, N 6. P. 837—844.
45. Armstrong T., Guggilla S., Manthiram A. Oxygen permeability studies of $\text{Sr}_4\text{Fe}_{6-x}\text{Co}_x\text{O}_{13}$ ($x = 0,6$) // Mat. Res. Bull. 1997. Vol. 34, N 6. P. 837—844.
46. Yoshiasa A., Ueno K., Kanamaru F., Horiuchi H. Structure of strontium iron oxide ($\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$) a new perovskite-derivative in strontium-iron-oxygen system // Mater. Res. Bull. 1986. Vol. 21, N 2. P. 175—181.
47. Guggilla S., Armstrong A., Manthiram A. Synthesis, crystal chemistry, and electrical properties of the intergrowth oxides $\text{Sr}_{4-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{6-y}\text{Co}_y\text{O}_{13+\delta}$ // J. Solid State Chem. 1999. Vol. 145, N 1. 260—266.
48. Ma B., Balachandran U. Phase stability of $\text{SrFeCo}_{0.5}\text{O}_x$ in reducing environments // Mater. Res. Bull. 1998. Vol. 33, N 2. P. 223—236.
49. Kanamaru F., Shimada S., Koizumi M. Crystallographic properties of an Moessbauer effect in $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$ // J. Phys. Chem. Solid 1972. Vol. 33, N 2. P. 1169—1171.
50. Fjellvag H., Hauback B. C., Bredesen R. Crystal structure of the mixed conductors $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{Co}_2\text{O}_{13}$ // J. Mater. Chem. 1997. Vol. 7, N 12. P. 2415—2419.
51. Don S., Mason C. R., Pacey P. D. Mechanism of oxygen permeation through line-stabilized zirconia // J. Electrochem. Soc. 1985. Vol. 132, N 8. P. 1843—1849.
52. Holt A., Norby T., Glenne R. Defect and transport in $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ // Ionics. 1999. Vol. 5, N 5—6. P. 434—443.
53. Ten Elshof J. E., Lankhorst M. H. R., Boumeester H. J. M. Oxygen exchange and diffusion coefficient of strontium-doped lanthanum ferrites by electrical conductivity relaxation // J. Electrochem. Soc. 1997. Vol. 144, N 3. P. 1060—1067.
54. Ma B., Balachandran U., Park J.-H., Segre C. U. Determination of chemical diffusion coefficient of $\text{SrFeCo}_{0.5}\text{O}_x$ by the conductivity relaxation method // Solid State Ionics. 1996. Vol. 83, N 1—2. P. 65—71.
55. Bredesen R., Norby T. On phase relations, transport properties and defect structure in mixed conducting $\text{SrFe}_{1.5-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ // Solid State Ionics. 2000. Vol. 129. P. 285—297.
56. Lee T. H., Yang Y. L., Jacobson A. J. et al. Oxygen permeation in dense $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ membrane surface exchange kinetics versus bulk diffusion // Solid State Ionics. 1997. Vol. 100, N 1. P. 77—85.
57. Nisancioglu K., Gur T. M. Potentiostatic step technique to study ionic transport in mixed conductors // Solid State Ionics. 1994. Vol. 72, pt 2. P. 199—203.
58. Wang S., Jiang Y., Zhang Y. et al. Electrochemical performance of mixed ionic-electronic conducting oxides as anodes for oxide fuel cell // Solid State Ionics. 1999. Vol. 120, N 1—3. P. 75—84.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Глава 1. Структурные характеристики перовскитов с преобладающей электронной проводимостью	4
1.1. Кристаллическая структура кобальтитов	4
1.2. Кристаллическая структура манганитов	13
1.3. Кристаллическая структура хромитов	24
1.4. Кристаллическая структура ферритов	29
Список литературы	32
Глава 2. Кислородный транспорт в кобальтитах	38
2.1. Недопированные кобальтиты двухвалентных металлов	38
2.2. Кобальтиты щелочно-земельных металлов, допированные по А-подрешетке	39
2.3. Кобальтиты щелочно-земельных металлов, допированные по подрешетке В	44
2.4. Кислородно-ионная проводимость, кислородопроницаемость и коэффициент самодиффузии кислорода $\text{LaCoO}_{3-\delta}$	51
2.5. Кобальтиты лантаноидов, допированные по подрешетке А ...	54
2.6. Кобальтиты лантаноидов, допированные по подрешетке В ...	70
2.7. Кобальтиты лантаноидов, допированные по подрешеткам А и В ..	72
2.8. Перенос кислорода через границу кобальтита и твердого кислородно-ионного электролита	82
Список литературы	83
Глава 3. Кислородный транспорт в манганитах	88
3.1. Манганиты щелочно-земельных металлов	88
3.2. Коэффициенты диффузии кислорода в стехиометрическом $\text{LaMnO}_{3\pm\delta}$ и с дефицитом лантана в А-позициях $\text{La}_{0.9}\text{MnO}_{3\pm\delta}$	89
3.3. Манганиты лантаноидов, допированные по подрешетке А	91
3.4. Манганиты лантаноидов, допированные по подрешеткам А и В	110
Список литературы	116
Глава 4. Кислородный транспорт в хромитах	120
4.1. Хромиты лантаноидов, допированные по подрешетке А	120
4.2. Хромиты лантаноидов, допированные по подрешетке В	142
4.3. Хромиты лантаноидов, допированные по подрешеткам А и В ..	142
Список литературы	144

Глава 5. Кислородный транспорт в ферритах	146
5.1. Ферриты лантаноидов со структурой перовскита, допированные по подрешетке А	146
5.2. Ферриты лантаноидов со структурой перовскита, допированные по подрешеткам А и В	159
5.3. Ферриты стронция со структурой перовскита и слоистого перовскита ($\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13+\delta}$), допированные по подрешетке А	167
Список литературы	178

Научное издание

**Сергей Федорович Пальгуев
Виктор Карлович Гильдерман**

**КИСЛОРОДНЫЙ ПЕРЕНОС
В ОКСИДНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ ПРОВОДНИКАХ**

Рекомендовано к изданию
Ученым советом Института высокотемпературной электрохимии
и НИСО УрО РАН

**Редактор Л. А. Урядова
Технический редактор Е. М. Бородулина
Корректор Н. В. Каткова
Компьютерная верстка Г. П. Чащиной**

ЛР № 020764 от 24.04.98

НИСО УрО РАН № 83(03)—86. Сдано в набор 19.04.04. Подписано в печать 29.06.04. Формат 60×84 1/16. Бумага типографская. Печать офсетная. Усл. печ. л. 11,5. Уч.-изд. л. 13. Тираж 300. Заказ 127.

Оригинал-макет изготовлен в РИО УрО РАН.
620219, Екатеринбург, ГСП-169, ул. Первомайская, 91.

Отпечатано с готовых диапозитивов в типографии УрО РАН.
620219, Екатеринбург, ГСП-169, ул. С. Ковалевской, 18.