

05.2;06

Материалы со смешанной проводимостью в системе $\text{HfO}_2\text{—YbO}_{1.5}\text{—PrO}_{1.5}$

© М.В. Калинина, П.А. Тихонов

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
С.-Петербург

Поступило в Редакцию 28 октября 1996 г.

В работе проведено определение фазового состава и электрических свойств систем $\text{HfO}_2\text{—YbO}_{1.5}\text{—PrO}_{1.5}$. Выявлено влияние добавок оксида празеодима при постоянном содержании оксида иттрия, а также влияние взаимозаменяемости оксида празеодима на оксид иттрия при постоянном содержании диоксида гафния на специфические электрические свойства изучаемых твердых растворов.

В результате исследований последних лет было показано, что на основе твердых растворов $\text{HfO}_2(\text{ZrO}_2)\text{—Ln}_2\text{O}_3$ могут быть получены разнообразные материалы, обладающие различной долей электронной и ионной проводимости. По нашим предварительным исследованиям в системе $\text{HfO}_2\text{—YbO}_{1.5}\text{—PrO}_{1.5}$ твердые растворы обладают значительной величиной удельной электропроводности и большой долей электронной проводимости, что важно при создании материалов для высокотемпературной техники. Кроме того, в данной системе обнаружены и чисто ионные проводники, используемые в качестве твердых электролитов в высокотемпературных топливных ячейках и в качестве датчиков кислорода.

В данной системе проведено определение фазового состава и электрических свойств по следующим псевдобинарным разрезам: $(\text{HfO}_2)_{0.5}(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y\text{O}_{1.5})_{0.5}$; $(\text{HfO}_2)_{0.75}(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y\text{O}_{1.5})_{0.25}$; $(\text{YbO}_{1.5})_{0.095}[(\text{HfO}_2)_{1-y}(\text{YbO}_{1.5})_y]_{0.905}$.

Рассчитанные смеси исходных оксидов прессовали в таблетки с использованием раствора поливинилового спирта и обжигали в вакуумной печи типа СШВЛ при температуре 1800°C в течение 3 ч. (вакуум ~ 0.1 Па). Затем образцы быстро охлаждали с печью и подвергали рентгенофазовому анализу. На рис. 1 представлены результаты, полученные таким образом, с учетом того, что фиксируемая

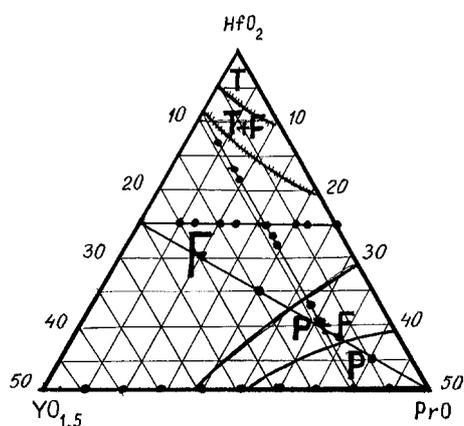


Рис. 1. Изотермический разрез (1800°C) диаграммы состояния системы $\text{HfO}_2\text{--YO}_{1.5}\text{--PrO}$.

при комнатной температуре моноклинная фаза на основе HfO_2 , при температуре 1800°C находилась в тетрагональной модификации.

Для этой системы характерно наличие широкой области твердых растворов типа флюорита.

В данной трехкомпонентной системе построены области существования тетрагонального твердого раствора и двухфазная область существования тетрагонального и кубического твердых растворов. Определены границы существования гетерогенной области сосуществования кубических твердых растворов типа флюорита и типа пироклора.

Фазовые соотношения в изученной системе имеют достаточно близкую аналогию с описанной ранее [1] системой $\text{HfO}_2\text{--DyO}_{1.5}\text{--PrO}_{1.5}$.

С помощью метода "блокированного электрода" [2,3] выполнено измерение удельной электропроводности с разделением ионной и электронной доли в интервале температур $800\text{--}1400^{\circ}\text{C}$.

Были построены изотермы электронной, ионной и общей проводимости от состава исследуемых образцов по первому псевдобинарному разрезу трехкомпонентной системы при температуре 1400°C (рис. 2). Из рисунка видно, что образец состава $(\text{HfO}_2)_{0.5}\text{--}(\text{PrO}_{1.5})_{0.5}$ обладает преимущественной электронной проводимостью. С заменой празеодима иттрием обнаруживается рост ионной доли проводимости. Такой непре-

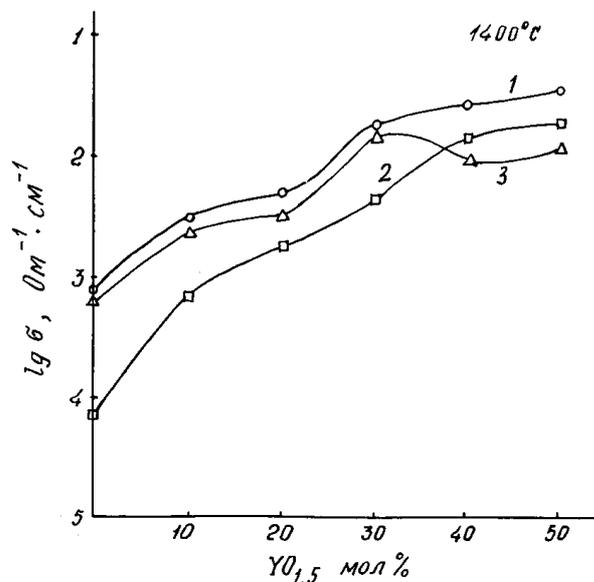


Рис. 2. Зависимость электрических свойств твердых растворов по разрезу $(\text{HfO}_2)_{0.5}(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y\text{O}_{1.5})_{0.5}$ (1400°C , гелий высокой чистоты). Обозначения: 1 — общая проводимость, 2 — ионная доля проводимости, 3 — электронная доля проводимости.

равный рост ионной составляющей электропроводности подтверждает наличие в данной системе широкой области существования твердых растворов структуры флюорита. В области, богатой диоксидом гафния, твердые растворы типа флюорита являются твердыми электролитами, т.е. характеризуются преимущественной ионной проводимостью.

Это подтверждается также характером вольт-амперных характеристик для соответствующих образцов. На рис. 3 представлена вольт-амперная характеристика образца состава $(\text{HfO}_2)_{0.828}(\text{PrO}_{1.5})_{0.77}(\text{YO}_{1.5})_{0.095}$ в атмосфере гелия высокой чистоты (постоянный ток). Потенциал разложения 2.3 В является типичным для твердых растворов типа флюорита на основе ZrO_2 и HfO_2 [4].

Вышеприведенные исследования позволили выявить влияние добавок оксида празеодима при постоянном содержании оксида иттрия в

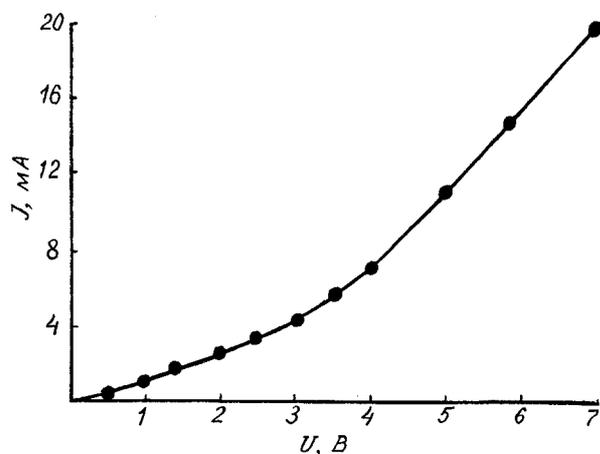


Рис. 3. Вольт-амперная характеристика образца состава: $(\text{HfO}_2)_{0.828}(\text{YO}_{1.5})_{0.095}(\text{PrO}_{1.5})_{0.077}$ в атмосфере гелия высокой чистоты при температуре 1000°C .

тройном твердом растворе, а также влияние взаимозаменяемости оксида празеодима на оксид иттрия при постоянном содержании диоксида гафния в тройных твердых растворах на специфические электрические свойства изучаемых твердых растворов.

Таким образом, знание конкретных зависимостей структура–свойства позволяет нам получать материалы с контролируемыми свойствами для их использования в различных областях современной техники.

Список литературы

- [1] Кравчинская М.В., Тихонов П.А., Кузнецов А.К., Ганиц Ф. // ДАН СССР. 1978. Т. 238. № 3. С. 583–585.
- [2] McClane L.A., Coppel C.P. // J. Electrochem. Soc. 1966. Vol. 113. N 1. P. 80.
- [3] Тихонов П.А., Кузнецов А.К., Кравчинская М.В. // Заводская лаб. 1978. № 7.
- [4] Тихонов П.А., Кузнецов А.К., Красильников М.Д., Кравчинская М.В. // Ж. физической химии. 1977. Т. L1. № 1. С. 143–146.