

MANGANITY I KOBALTINY STRONTOWO-CEROWE JAKO MATERIAŁY KATODOWE OGNIW ELEKTROCHEMICZNYCH

Barbara Gröger¹⁾

Manganity i kobaltyny strontowo-cerowe o przewodności 185 i 300 Scm⁻¹ otrzymane tradycyjną metodą reakcji w stanie stałym testowano jako materiały katodowe w tlenowych ogniwach stężeniowych. Katody w postaci grubych warstw naniesionych technologią sitodruku zostały wykonane w dwóch wersjach. W wersji pierwszej katody były warstwami manganitów z dodatkiem szklivi, a w wersji drugiej warstwami czystych manganitów lub kobaltynów. Poprzez wprowadzenie szklivi do warstw katodowych uzyskano zdecydowaną poprawę ich własności mechanicznych i adhezji do podłoża, ale jednocześnie wystąpił niekorzystny znaczący spadek przewodności i porowatości katod.

Porowate warstwy katodowe z czystych manganitów lub kobaltynów o konduktywności 8-16 Scm⁻¹ lub 58-80 Scm⁻¹ otrzymano obniżając temperatury spiekania do odpowiednio 1050 lub 1000°C. Doświadczalne siły elektromotoryczne (SEM) ogniw z katodami Sr_{0,8}Ce_{0,2}MnO_{3-δ} i Sr_{0,9}Ce_{0,1}CoO_{3-δ} mierzone w przedziale temperatur 600 - 950°C posiadają dobrą zgodność z teoretycznymi wartościami SEM wyliczonymi z równania Nernsta.

1. WSTĘP

Tlenki metali o ogólnym wzorze R_{1-x}A_xBO_{3±δ} posiadające strukturę perowskitu, w których jako R oznaczono jony metali ziem rzadkich, jako A domieszki jonów metali ziem alkalicznych, a jako B jony metali przejściowych Mn, Fe, Co i Ni od dawna przyciągają uwagę swoim bardzo dobrym przewodnictwem jonowo-elektro-nowym, dużą dyfuzją jonów tlenu i katalizowaniem procesów utleniania. Z powodu

¹⁾ Instytut Technologii Elektronowej, ul. Zabłocie 39, 30-701 Kraków, e-mail: bgroger@ite.waw.pl

wymienionych własności tlenki te są materiałami aktualnie stosowanymi na katody ogniw paliwowych i sensorów gazów takich jak np. tlen i węglowodory oraz są używane do wytwarzania pomp tlenowych.

W latach dziewięćdziesiątych w manganitach np. $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ stwierdzono duży magnetoopór tj. zmianę oporu pod wpływem pola magnetycznego, co dało początek intensywnym badaniom niezwykłych własności magnetycznych tlenków perowskitowych. Zjawisko magnetooporu dla manganitów otrzymało nazwę kolosalnego magnetooporu (*colossal magnetoresistance effect*).

Jednymi z najlepiej poznanych związków są manganity, dlatego też na ich przykładzie pokrótce omówione zostaną własności związków $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{BO}_{3\pm\delta}$.

W strukturze perowskitu wyróżnia się dwie podsieci kationowe i jedną wspólną podsieć anionową. Elementem budującym strukturę są oktaedry BO_6 , które łączą się ze sobą narożami zajętej przez wspólne jony tlenu. Jedną z podsieci kationowych budują jony B o liczbie koordynacji 6, zajmujące wnętrza oktaedrów, natomiast drugą podsieć tworzą jony A i R o liczbie koordynacji 12, usytuowane w płaszczyznach wyznaczonych przez wierzchołki oktaedrów.

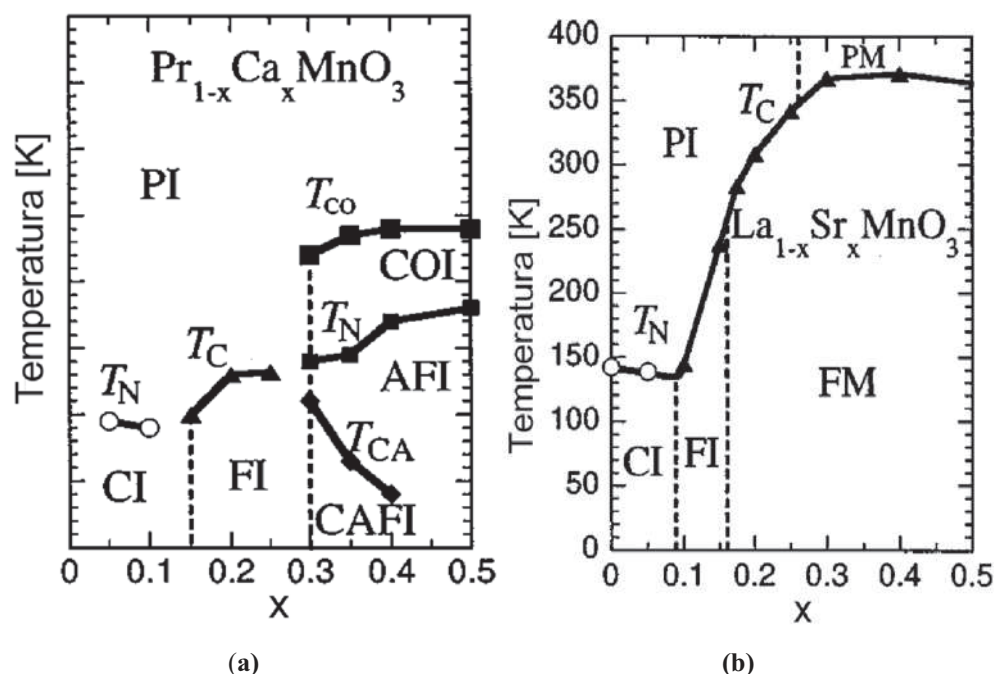
Omawiane związki są układami, w których występują różnego typu wzajemne oddziaływania pomiędzy ładunkami, spinami i siecią. Konsekwencjami tych oddziaływań są licznie reprezentowane uporządkowane magnetycznie, ładunkowo i orbitalnie fazy, występowanie separacji faz (współistnienie obszarów wielkości rzędu 1 nm np. o uporządkowaniu fazy ferromagnetycznej oraz antyferromagnetycznej) oraz zjawisko kolosalnego magnetooporu.

Diagramy fazowe związków o różnych rodzajach metali R i A różnią się bardzo typami faz, np. nieprzewodzących i metalicznych, a także zakresami ich stabilności. Diagramy charakteryzują się licznymi fazami uporządkowanymi ładunkowo, orbitalnie i magnetycznie. Jako przykład podano diagramy fazowe związków $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ i $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (Rys. 1) [1].

W tlenkach perowskitowych obserwuje się zależność pomiędzy rodzajem metali R i A oraz ich koncentracją, a szerokością pasma, co dobrze przedstawia diagram fazowy manganitów $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ zamieszczony w pracy H. Kajimoto i in. [2].

Manganity posiadające wąskie pasma w całym zakresie x są izolatorami jak np. $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. Wraz z poszerzaniem się pasma omawiane materiały posiadają tendencję do tworzenia faz przewodzących i manganit $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ o najszerszym paśmie jest przewodnikiem dla x w dużym zakresie stężeń od 0,17 do 0,6 (Rys. 1-2).

W omawianych związkach metali przejściowych szerokość pasma jest określona jako nakładanie się dwóch orbitali *d* sąsiednich atomów metali przejściowych. Ponieważ „promienie” funkcji falowych elektronów *d* są małe w porównaniu ze stałymi sieci krystalicznej, to ich nakładanie jest małe, a zatem pasma są wąskie. Jeśli w tych związkach atomy tlenu zajmują pozycje mostkowe pomiędzy sąsiadującymi atomami metali przejściowych, to szerokość pasma często określana jest pośrednio przez stopień hybrydyzacji orbitalu *d* atomu metalu przejściowego i orbitalu *p* są-



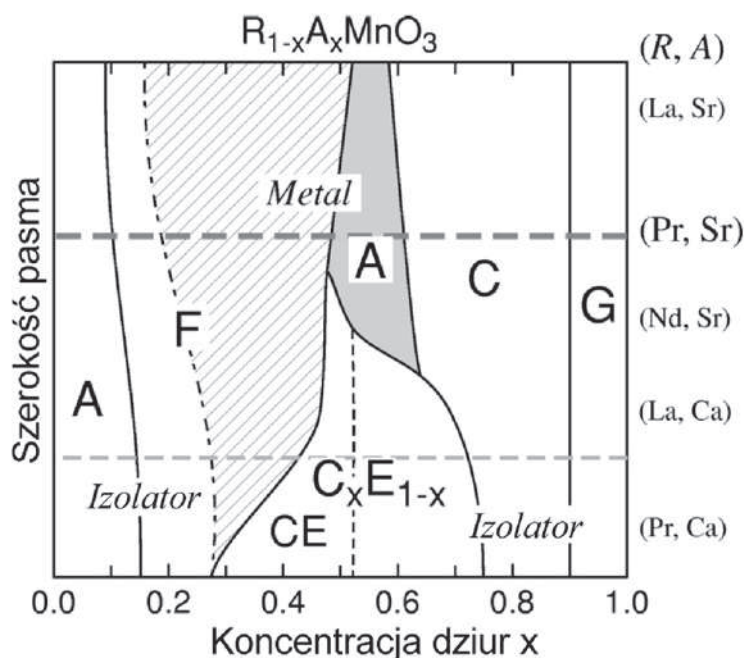
Rys. 1. Diagramy fazowe: (a) $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, (b) $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. T_N - temperatura Neéla, T_C - temperatura Curie, fazy: FI - ferromagnetyczny izolator, FM - metal ferromagnetyczny, PI - izolator paramagnetyczny, PM - metal paramagnetyczny, AFI - izolator antyferromagnetyczny, COI - uporządkowany ładunkowo izolator, CI - izolator z niekolinearnym uporządkowaniem spinowym, CAFI - izolator z niekolinearnym uporządkowaniem antyferromagnetycznym [1].

Fig. 1. Phase diagrams of (a) $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, (b) $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, T_N - Néel temperature, T_C - Curie temperature, FI - ferromagnetic insulator, FM - ferromagnetic metal, PI - paramagnetic insulator, PM - paramagnetic metal, AFI - antiferromagnetic insulator, COI - charge-ordered insulator, CI - spin-canted insulator, CAFI - canted antiferromagnetic insulator [1].

siedniego atomu tlenu, co na ogół powoduje dalsze zwężenie pasma. Dodatkowo, mocne przesunięcie pasm $4s$ i $4p$ ponad pasmo $3d$, skutkuje słabszym ekranowaniem elektronów $3d$ przez elektrony $4s$ i $4p$. W tej sytuacji oddziaływania wzajemne są silniejsze niż w obrębie pasma [1].

Mechanizm transportu ładunku w paramagnetycznych tlenkach metali przejściowych nadal jest dyskusyjny. Obecnie do opisu zjawiska stosuje się trzy modele:

- model pasmowy, $\rho = \rho_0 \exp(E_d/kT)$,
- model małych polaronów, $\rho = AT \exp(E_d/kT)$,
- model VRH (*variable-range hopping of small polaron* - hopping o zmiennym zasięgu małych polaronów), $\rho = \rho_0 \exp(T_0/T)^{1/4}$ [3],
gdzie ρ - rezystywność, T - temperatura bezwzględna.



Rys. 2. Diagram fazowy związków $R_{1-x}A_xMnO_3$ w niskich temperaturach [2].

A - płaszczyzny uporządkowane ferromagnetycznie sprzężone antyferromagnetycznie; C - ferromagnetyczne łańcuchy sprzężone antyferromagnetycznie; E - ferromagnetyczne zyg-zaki spinów sprzężone antyferromagnetycznie; G - wszystkie sąsiednie spiny są skierowane przeciwnie (faza antyferromagnetyczna); CE - elementy uporządkowania fazy C i E; C_xE_{1-x} - uporządkowanie pośrednie między fazami CE i E; F - faza ferromagnetyczna.

Fig. 2. Phase diagram of $R_{1-x}A_xMnO_3$ at low temperatures [2].

A - the planes ordered ferromagnetically coupled antiferromagnetically; C - ferromagnetic chains coupled antiferromagnetically; E - ferromagnetic zigzags of spins coupled antiferromagnetically; G - all adjacent spins are oppositely directed; CE - elements of ordering of C and E phases; C_xE_{1-x} - intermediate arrangement between CE and E phases; F - ferromagnetic phase

Przyjęty jest pogląd, że w rozważanych związkach obecne są małe polarony, których natura i własności transportowe są ściśle związane z charakterem ich lokalizacji. W manganitach wyróżnia się lokalizację pochodzącą od sprzężenia elektron-fonon, lokalizację związaną z fluktuacjami potencjału kulombowskiego oraz lokalizację magnetyczną. W materiałach polikrystalicznych dodatkowe bariery potencjału powodujące lokalizację nośników mogą istnieć na granicach międzyziarnowych.

Jony manganu z niecałkowicie zapełnionym orbitalem $3d$ znajdują się w polu krystalicznym o symetrii oktaedrycznej. Pole elektrostatyczne pochodzące od ujemnych ładunków jonów tlenu powoduje, że zniesiona zostaje pięciokrotna degeneracja orbitalu d i powstają dwa poziomy energetyczne: niższy potrójnie zdegenerowany

B. Gröger

poziom t_{2g} i wyższy podwójnie zdegenerowany poziom e_g . Obecne w związkach jony Mn^{3+} i Mn^{4+} zgodnie z regułą Hunda przyjmują konfigurację wysokospinową, odpowiednio $t_{2g}^3 e_g^1$ i t_{2g}^3 .

Sprężenie elektron-fonon związane jest z trzema rodzajami dystorsji sieci, takimi jak: zniekształcenia oktaedrów tlenowych związane z efektami Jahn-Tellera, dystorsje typu „breathing” wywołane obecnością jonów Mn^{3+} i Mn^{4+} oraz dystorsje wywołane różnymi rozmiarami kationów R i A. W manganitach sprężenie elektron-fonon może być wystarczająco mocne, aby lokalizować nośniki w postaci małych polaronów, jeśli pasmo jest wystarczająco wąskie.

Zmiany potencjału kulombowskiego powoduje obecność jonów R^{3+} i A^{2+} w sieci i efektem jest lokalizacja Andersona.

W manganitach stany t_{2g} uznaje się za zlokalizowane, a elektrony e_g są odpowiedzialne za przewodnictwo związków.

Domieszkowanie o stężeniu x jonami metali ziem alkalicznych w manganitach $R_{1-x}A_xBO_{3\pm\delta}$ powoduje zwiększenie liczby dziur w płaszczyznach MnO_2 , a x określa ich koncentrację w stosunku do niedomieszkowanego związku RBO_3 . W ten sposób kontroluje się wypełnienie pasma.

W tlenkach perowskitowych można kontrolować szerokość pasma modyfikując promienie jonowe R i A. Dystorsje sieci perowskitowej określa współczynnik tolerancji $f = (r_A + r_O) / \sqrt{2} (r_B + r_O)$, w którym jako r_A oznaczono średni promień kationów R i A, a jako r_B i r_O promienie jonów B i tlenu. Jeśli wartość f jest zbliżona do 1 to realizowana jest kubiczna struktura perowskitowa i kąt pomiędzy wiązaniami B-O-B zbliżony jest do wartości idealnej 180° , a szerokość pasma jest największa. Przez dobór jonów R i A można zmieniać o 30-40% szerokość pasma [1].

Podstawą określenia mechanizmu transportu ładunku w danym związku są badania jego przewodnictwa i współczynnika Seebecka w funkcji temperatury, ciśnienia tlenu i stężenia domieszki A oraz niestechiometrii tlenowej w funkcji ciśnienia tlenu i stężenia domieszki.

W artykule przedstawiono wyniki badań przewodności i współczynnika termicznej rozszerzalności liniowej w funkcji temperatury ceramiki $Sr_{1-x}Ce_xMnO_{3-\delta}$ i $Sr_{1-x}Ce_xCoO_{3-\delta}$ oraz grubowarstwowych katod wykonanych na bazie $Sr_{1-x}Ce_xMnO_{3-\delta}$ i $Sr_{1-x}Ce_xCoO_{3-\delta}$. Warstwy katodowe wykonano w dwóch wersjach: z różnymi szkliwami oraz bez szkliw.

Manganity strontowo-cerowe charakteryzują się wąskim zakresem stężeń ceru, w którym tworzone są roztwory stałe. Manganity otrzymywane w warunkach atmosferycznych tworzą związki z deficytem tlenu. Cer wprowadzony do $SrMnO_3$ w ilości do 0,3 mola stabilizuje nietrwałą w temperaturze pokojowej strukturę perowskitową $SrMnO_3$ i powoduje wzrost przewodnictwa do dużej wartości 270 Scm^{-1} w temperaturze 800°C [4].

Kobaltyny strontowo-cerowe tworzą związki jednofazowe w jeszcze węższym zakresie stężeń ceru dla $x = 0,05-0,15$ mola. Wprowadzenie ceru skutkuje wzro-

stem przewodnictwa, jego maksymalna wartość wynosi 500 Scm^{-1} w temperaturze 400°C [5].

2. METODYKA BADAŃ

Wszystkie tlenki perowskitowe $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($x = 0,1; 0,2; 0,3$) i $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0,1; 0,15; 0,2; 0,3$) otrzymano tradycyjną metodą reakcji w stanie stałym. Odpowiednie wyjściowe tlenki metali odważono w ilościach proporcjonalnych do wzorów chemicznych otrzymywanych związków oraz poddano procesowi mielenia i homogenizacji w obecności alkoholu propylowego w młynku planetarnym. Po sprasowaniu w tabletki, tlenki poddano reakcji kalcynacji w temperaturach: 1350°C tlenki z manganem, a w 1200°C tlenki z kobaltem. Spiekanie związków z manganem przeprowadzono w temperaturze $1400\text{-}1460^\circ\text{C}$, a z kobaltem w 1250°C .

Z kalcynowanych i spiekanych tlenków sporządzono pasty w dwóch wersjach: ze szkliwem i bez szkliwa. Do past wprowadzono szkliwa B, E i Termisil w ilościach: 1; 1,5; 2; 3 i 5% wag. liczonych w stosunku do masy tlenku. Składy chemiczne, temperaturze mięknięcia i ciężary właściwe szkliv zestawiono w Tab. 1.

Tabela 1. Składy chemiczne, temperatura mięknięcia i ciężary właściwe szkliv B, E i Termisil.
Table 1. Chemical compositions, softening points and specific weights of B, E and Termisil glass.

Rodzaj szkliva	Skład chemiczny szkliva, % wag.	Temperatura mięknięcia, $^\circ\text{C}$	Ciężar wł., g/cm^3
B	B_2O_3 56.0, Al_2O_3 25.0, CaO 18.0, ZrO_2 1.0	750	2.66
E	SiO_2 54.1, B_2O_3 8.5, Al_2O_3 14.5, CaO 20.5, Na_2O 0.4, K_2O 0.2	870	2.6
Termisil	SiO_2 78.8, B_2O_3 11.7, Al_2O_3 2.3, CaO 1.0, BaO 1.6, Na_2O 3.8, K_2O 0.8	820	2.23

Czynnikiem organicznym nadającym właściwą reologię pastom był 10% roztwór etylocelulozy wprowadzany do każdej pasty w tej samej ilości 40% wag. w stosunku do masy tlenku.

Pasty nanoszono sitodrukiem na podłoża 96% Al_2O_3 lub cyrkonowe (8-YSZ) i po wypaleniu uzyskano perowskitowe warstwy o grubości $\sim 10\text{-}12 \mu\text{m}$. Pasty ze szklivami wypalano w temperaturze 960°C , a pasty bez szkliwa w dwóch etapach. W temperaturze 550°C usuwano etylocelulozę, a spiekanie warstw manganitowych przeprowadzono w temperaturach 1050 i 1250°C , natomiast warstw kobaltynowych w 1000 i 1100°C .

B. Gröger

Tlenki po kalcynacji i spieki tlenków poddano badaniom rentgenowskim w celu potwierdzenia założonych składów i czystości chemicznej otrzymanych materiałów (dyfraktometr f-my Philips X Pert). Dla spieków wykonano pomiary termicznych współczynników rozszerzalności liniowej w przedziale temperaturowym 20-900°C (dylatometr Linseis Messgeräte).

Rezystancję spieków i warstw przewodzących na podłożu Al_2O_3 mierzono w funkcji temperatury w zakresie 30-820°C metodą czteropunktową (piec f-my Czylok wyposażony w przestawkę pomiarową z wyprowadzeniami platynowymi).

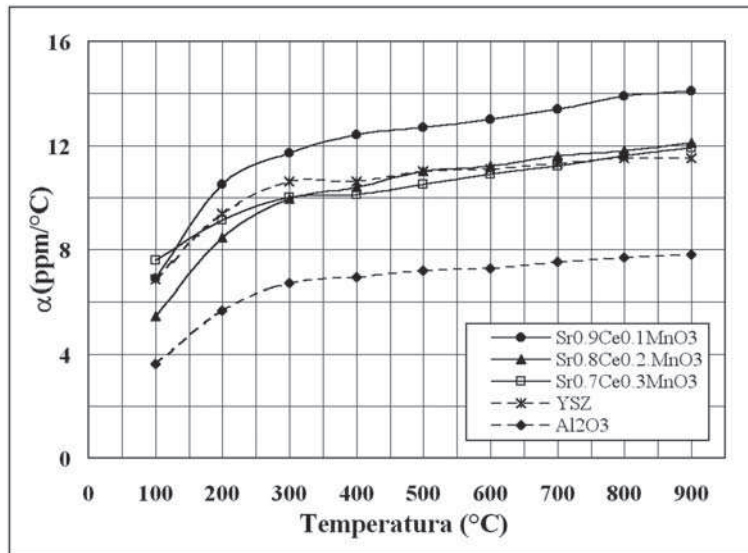
Mikrostrukturę warstw i ich porowatość obserwowano pod mikroskopem skaningowym f-my Jeol.

Elektrody wykonane z warstw katodowych testowano w stężeniowych ogniwach tlenowych poprzez pomiar siły elektromotorycznej w zakresie temperaturowym 500-950°C i porównanie otrzymanych wartości SEM z teoretycznymi, obliczonymi z równania Nernsta. Wykonano ogniwa, w których elektrodami (katodami i anodami) były warstwy perowskitowe, a elektrolitem stałym tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru (8-YSZ). Ogniwa umieszczano w rurze pomiarowej zamkniętej w piecu wyposażonym w programator temperatury f-my Czylok. Do jednej z elektrod dopływało powietrze, a do drugiej elektrody, mieszanina azotu i tlenu (1%), ze stałą szybkością. Temperaturę ogniwa rejestrowano przy użyciu termopary typu K, a SEM ogniwa miernikiem napięcia PM 2527 f-my Philips.

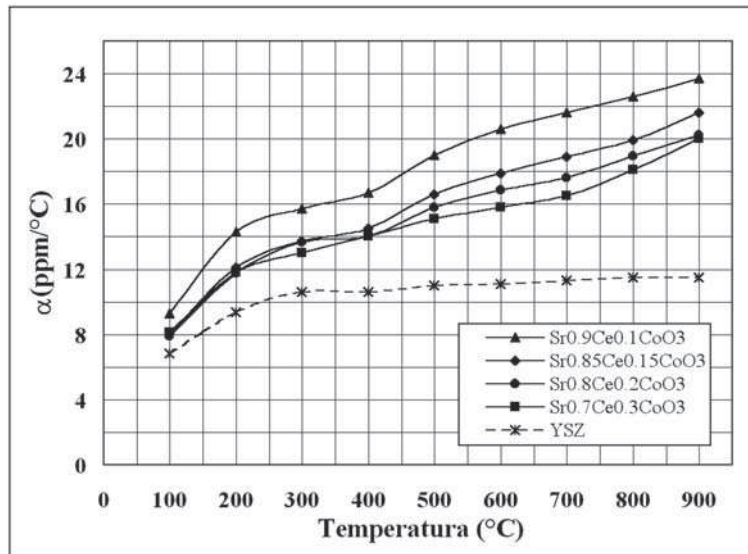
3. WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

Wyniki badań rentgenowskich wszystkich próbek tlenków $Sr_{1-x}Ce_xMnO_{3-\delta}$ ($x = 0,1; 0,2; 0,3$) po etapie kalcynacji wskazują na obecność dodatkowych faz, co świadczy o niecałkowitym przereagowaniu substratów. Czyste, jednofazowe związki uzyskano w wyniku spiekania. Na dyfraktogramach spiekanych manganitów strontowo-cerowych nie obserwuje się przesunięć charakterystycznych pików w zależności od stężenia ceru w związkach, ani pików pochodzących od faz dodatkowych. Z porównania dyfraktogramów spieków $Sr_{1-x}Ce_xCoO_{3-\delta}$ ($x = 0,1; 0,15; 0,2; 0,3$) wynika, że związkiem jednofazowym jest tylko kobaltyn $Sr_{0,9}Ce_{0,1}CoO_{3-\delta}$. W pozostałych dwóch składach $Sr_{0,8}Ce_{0,2}CoO_{3-\delta}$ i $Sr_{0,7}Ce_{0,3}CoO_{3-\delta}$ widoczna jest na dyfraktogramach druga faza - CeO_2 .

Termiczny współczynnik rozszerzalności liniowej w manganitach maleje wraz ze wzrostem stężenia ceru w związkach i w temperaturze 900 °C dla $Sr_{0,7}Ce_{0,3}MnO_{3-\delta}$ (11,9 ppm/°C) osiąga najlepszy stopień dopasowania do współczynnika rozszerzalności elektrolitu stałego 8-YSZ (11,5 ppm/°C) (Rys. 3a). Największa jest niezgodność współczynników $Sr_{0,9}Ce_{0,1}CoO_{3-\delta}$ i 8-YSZ, odpowiednio 24,0 i 11,5 ppm/°C (Rys. 3b).



(a)



(b)

Rys. 3. Termiczne współczynniki rozszerzalności liniowej: a) $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_{3-\delta}$, b) $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ w funkcji temperatury w przedziale 20-900°C.

Fig. 3. Temperature expansion coefficient of $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ (a) and $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ (b) in temperature range 20-900°C.

B. Gröger

Rezystywności spieków manganitów w temperaturze 30°C zmieniają się od wartości 21,2 mΩcm dla $\text{Sr}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{MnO}_3$ do 425 mΩcm dla $\text{Sr}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_3$. W temperaturze 820°C rezystywności badanych materiałów stają się porównywalne - 5,4 mΩcm dla $\text{Sr}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{MnO}_3$ i 6,6 mΩcm dla $\text{Sr}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_3$, a przeliczone na przewodność dają odpowiednio wartości 185 i 152 Scm^{-1} . Rys. 4a prezentuje przewodność manganitów w funkcji temperatury i w zależności od zawartości ceru.

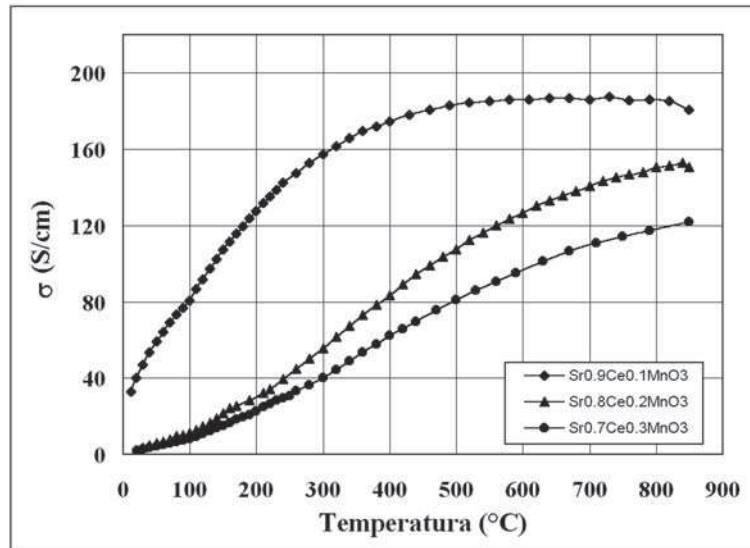
Zależność przewodności manganitów od temperatury jest w początkowym zakresie temperatur typowa dla półprzewodników, tzn. ze wzrostem temperatury obserwuje się szybki wzrost przewodnictwa, po czym nachylenie krzywych zmienia się i pojawia się tendencja do spadku przewodności wraz ze wzrostem temperatury (Rys. 4a). Charakter przewodnictwa manganitów zmienia się na półmetaliczny. Energia aktywacji, obliczona wg zależności Arrheniusa wynosi 0,06-0,15 eV w zakresie od temperatur pokojowych do 300-470°C, po czym maleje do wartości 0,01-0,08 eV w temperaturach do 820°C.

W spiekach kobaltynów $\text{Sr}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{CoO}_{3-\delta}$ i $\text{Sr}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{CoO}_{3-\delta}$ obecność drugiej fazy tj. CeO_2 zaznacza się dużo mniejszą przewodnością materiałów, ~ 150 Scm^{-1} w temperaturze 850°C (Rys. 4b). Dla jednofazowego kobaltynu $\text{Sr}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{CoO}_{3-\delta}$ przewodność osiąga maksimum wartości 300 Scm^{-1} w temperaturze 420°C. Wraz z dalszym wzrostem temperatury następuje szybki spadek wartości przewodności do ~ 180 Scm^{-1} w temperaturze 820°C, co sugeruje zdecydowanie bardziej metaliczny charakter przewodnictwa niż obserwowany w manganitach (Rys. 4b).

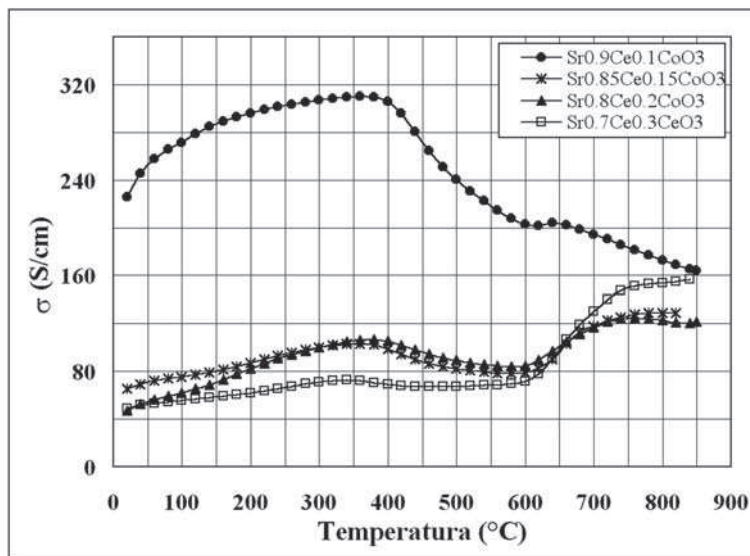
Uzyskane małe wartości energii aktywacji są typowe dla tlenków, w których transport ładunku ma charakter polaronowy i są zgodne z danymi literaturowymi [6-7].

Oczekiwano, że wprowadzenie do warstw $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ niewielkiej ilości dodatkowej fazy nieprzewodzącej jaką jest szkliwo poprawi własności mechaniczne warstw, zwłaszcza odporność na ścieranie oraz adhezję do podłoża. Brano oczywiście pod uwagę fakt, że w obecności fazy nieprzewodzącej przewodność warstw musi się obniżyć. Należało zatem dokonać wyboru szkliwa o składzie zapewniającym dobre przewodnictwo w wysokich temperaturach i ustalić minimalną jego ilość, ale jeszcze zapewniającą warstwom wymagane własności mechaniczne w temperaturze pracy tj. 800°C.

Minimalna ilość szkliwa, przy której uzyskano zadowalającą adhezję i odporność na ścieranie dla wszystkich użytych szkliw wynosi 2% wag. w stosunku do ilości użytego manganitu. Próby wprowadzenia do warstw szkliwa należy jednak uznać za nieudane z powodu bardzo znaczącego spadku przewodności warstw i zmniejszenia ich porowatości. W przypadku najlepiej przewodzącego szkliwa Termisil, o stosunkowo dużej ilości związków alkalicznych (Tab. 1), które powodują poprawę jego przewodności w wysokich temperaturach, wystąpił spadek przewodności warstw rzędu 200-500% w stosunku do przewodności warstw bez szkliwa.



(a)



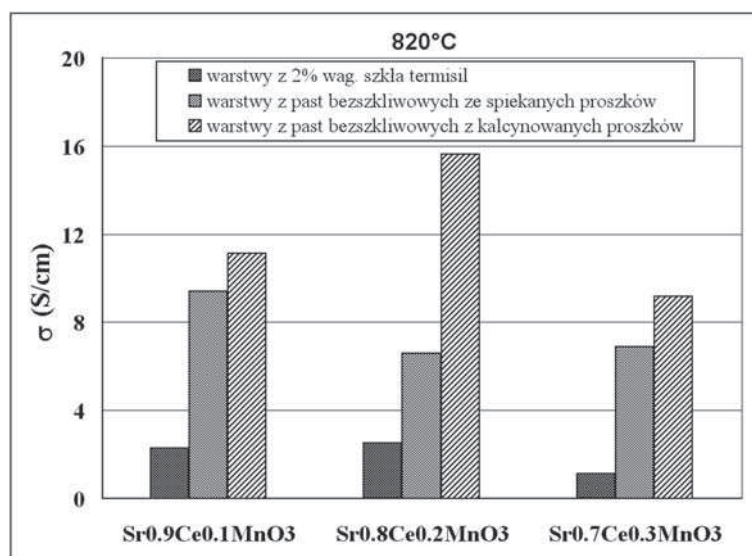
(b)

Rys. 4. Przewodność właściwa ceramiki o różnym składzie w funkcji temperatury: a) $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_{3-\delta}$, $x = 0,1; 0,2; 0,3$ i b) $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, $x = 0,1; 0,2; 0,3$.

Fig. 4. Conductivities of ceramics as a function of temperature: a) $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_{3-\delta}$, $x = 0,1; 0,2; 0,3$; b) $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, $x = 0,1; 0,2; 0,3$.

B. Gröger

Zmiany przewodności warstw, które powoduje wprowadzenie 2% wag. Termisilu prezentuje Rys. 5.



Rys. 5. Przewodności właściwe warstw katodowych wykonanych w wersjach: z 2% wag. Termisilu, ze spiekаными manganitami bez szkliwa, z kalcynowanymi manganitami bez szkliwa.

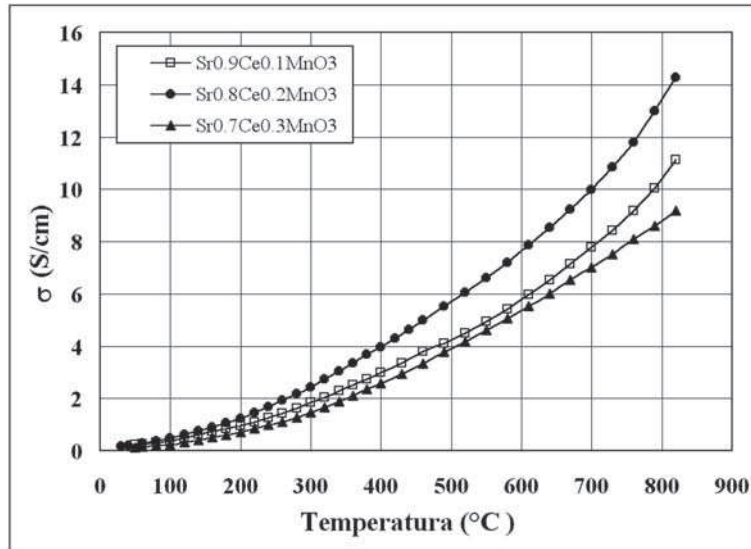
Fig. 5. Conductivities of manganite cathodic layers prepared in versions: with 2 wt.% of Termisil, with glassfree sintered manganites, with glassfree calcined manganites.

Zmniejszenie porowatości warstw, a tym samym granicy trójfazowej gaz-elektroda-elektrolit stały niekorzystnie wpływa na wydajność pracy elektrody, tzn. reakcję redukcji i utleniania tlenu oraz jego transport przez warstwę elektrolitu stałego.

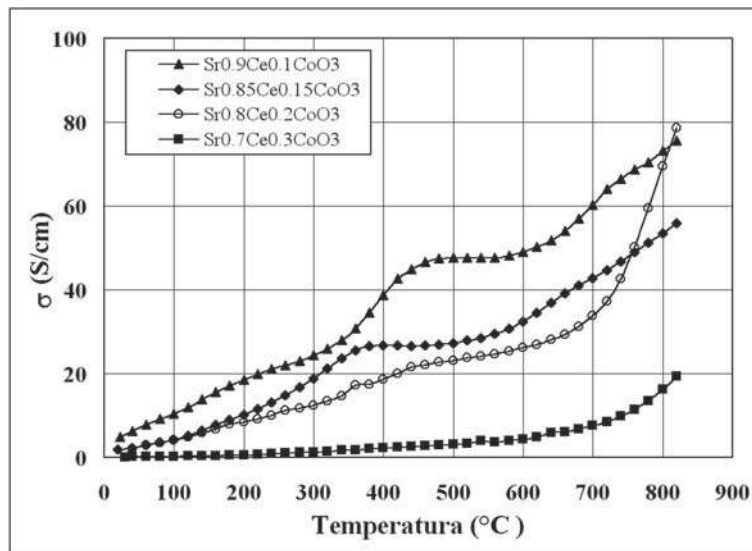
Zdecydowanie wyższe wartości przewodności uzyskano dla warstw wykonanych pastami z kalcynowanymi i spiekаными manganitami, bez szkliwa. W temperaturze 820°C wartości przewodności dla warstw ze spiekаными manganitami są w przedziale 6-10 Scm⁻¹, natomiast dla warstw z kalcynowanymi manganitami w przedziale 8-16 Scm⁻¹ (Rys. 6a). Prawdopodobnie większa jest aktywność w trakcie spiekania warstw tlenków tylko kalcynowanych, niż tlenków dodatkowo spiekanych po kalcynacji.

Warstwy kobaltynowe wykonano tylko z tlenków kalcynowanych i uzyskano w nich bardzo dobre przewodności rzędu 80 Scm⁻¹ dla Sr_{0,9}Ce_{0,1}CoO_{3-δ} oraz 58 Scm⁻¹ dla Sr_{0,8}Ce_{0,2}CoO_{3-δ} zmierzone dla temperatury 820°C. Kobaltyn Sr_{0,8}Ce_{0,2}CoO_{3-δ} jest już układem dwufazowym, ale graniczne stężenie CeO₂ 0,15-0,17%, przy którym jeszcze tworzony jest roztwór stały, zostało w niewielkim stopniu przekroczone

i warstwy nadal posiadają bardzo dobrą przewodność (Rys. 6b). Przedstawione wartości przewodności należy traktować jako wartości orientacyjne ze względu



(a)



(b)

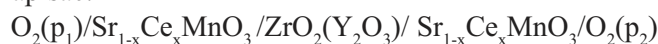
Rys. 6. Przewodności właściwe manganitowych (a) i kobaltynowych (b) warstw bez szkliwa w funkcji temperatury.

Fig. 6. Conductivities of glassfree manganite (a) and cobaltite (b) layers as a function of temperature.

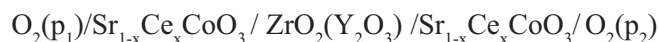
B. Gröger

na przeprowadzenie pomiarów rezystancji warstw osadzonych na podłożu Al_2O_3 , którego współczynnik rozszerzalności jest odpowiednio $\sim 1,5$ i 3 razy niższy od współczynników manganitów i kobaltynów, a więc podłoże musi ograniczać proces swobodnego spiekania materiałów.

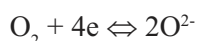
W stężeniowych ogniwach tlenowych sprawdzano warstwy z manganem i kobaltem jako katody. Doświadczalne wartości SEM ogniw porównywano z teoretycznymi wartościami wyliczonym z równania Nernsta. Wielkość odstępstw od wartości teoretycznej była podstawą oceny materiału katody. Zbudowano ogniwa, które można zapisać:



lub



Reakcją potencjałotwórczą na katodzie była redukcja tlenu, a na anodzie utlenianie tlenu:

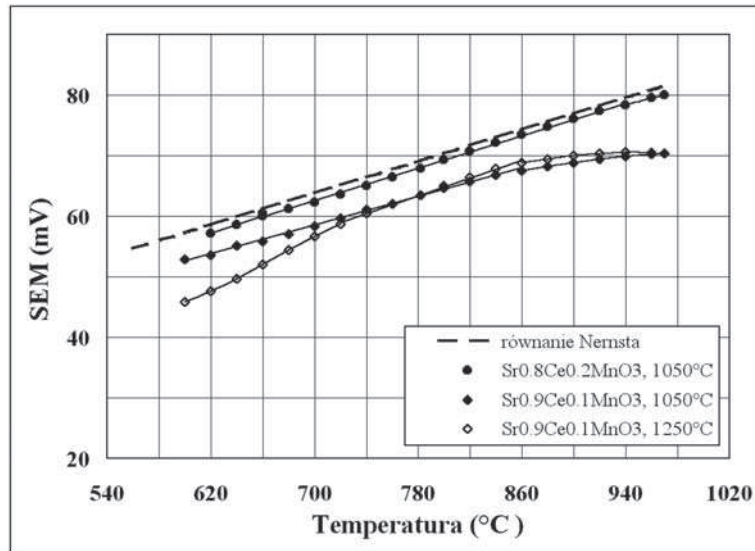


W przypadku badanych ogniw równanie Nernsta upraszcza się do postaci:

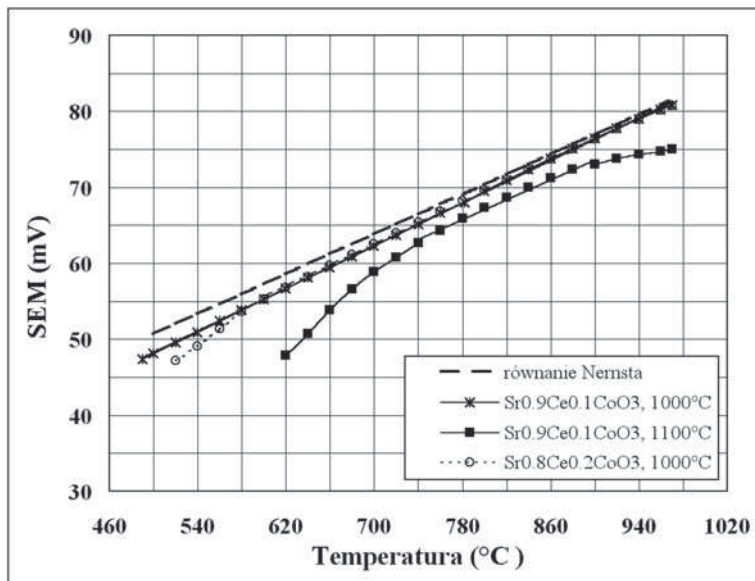
$$E = (RT/4F)\ln(p_1/p_2) \quad (1)$$

gdzie: 4 jest liczbą wymienianych w reakcji elektronów, p_1 - ciśnieniem parcjalnym tlenu w mieszaninie z azotem, p_2 - ciśnieniem parcjalnym tlenu w powietrzu.

Doświadczalne i teoretyczne przebiegi SEM ogniw w funkcji temperatury przedstawiono na Rys.7. Elektrody manganitowe wypalone w 1250°C są materiałem gęstym, a w temperaturze 1050°C posiadają widoczną porowatość. W przypadku elektrod kobaltynowych, które wymagają niższych temperatur wypału, w 1100°C uzyskano gęste warstwy, a w 1000°C porowate warstwy. Wpływ porowatości na osiągnięte w ogniwach siły elektromotoryczne jest wyraźny. Najmniejsze odchylenia SEM od wartości teoretycznych posiadają ogniwa z perowskitowymi elektrodami porowatymi $\text{Sr}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{MnO}_{3-\delta}$ i $\text{Sr}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{CoO}_{3-\delta}$. Wspomniane wcześniej rozwinięcie powierzchni granicy trójfazowej jest jednym z ważnych parametrów wpływającym na wydajność reakcji utleniania i redukcji tlenu oraz na transport jonów O^{2-} przez warstwę elektrolitu stałego. Obniżenie temperatur wypału warstw elektrodowych zmniejsza również reakcję pomiędzy elektrolitem stałym a materiałem elektrod. Z danych literaturowych [4] wiadomo, że materiały nie są względem siebie całkowicie obojętne chemicznie i w wysokich temperaturach $1200\text{-}1400^\circ\text{C}$ tworzy się na granicy materiałów faza nieprzewodzącego związku SrZrO_3 .



(a)



(b)

Rys. 7. SEM ogniw w funkcji temperatury: a) elektrody manganitowe: gęsta warstwa spiekana w 1250 °C, porowata warstwa spiekana w 1050 °C, b) elektrody kobaltynowe: gęsta warstwa spiekana w 1100 °C, porowata warstwa spiekana w 1000 °C.

Fig. 7. EMF of cells as a function of temperature: a) manganite electrodes: dense layers sintered at 1250°C, porous layers sintered at 1050°C, b) cobaltite electrodes: dense layers sintered at 1100°C, porous layers sintered at 1000°C.

4. PODSUMOWANIE

Stwierdzono, że wprowadzenie szkliwa do manganitowych warstw katodowych podnosi ich odporność na ścieranie i adhezję do podłoża, ale jest niewskazane ze względu na zbyt duży spadek zarówno przewodności, jak i porowatości katod.

O własnościach katod decyduje dobór temperatur kalcynacji wyjściowych tlenków i spiekania elektrod. Katody z manganitów i kobaltynów strontowo-cerowych posiadają najwyższe przewodności właściwe i zadowalający stopień porowatości, jeżeli do wytwarzania warstw katod używa się związków po etapie kalcynacji, dla manganitów w temperaturze 1350°C, a dla kobaltynów w temperaturze 1250°C. Wystarczającą porowatość warstw osiąga się spiekając katody manganitowe w temperaturze 1050°C, a katody kobaltynowe w temperaturze 1000°C. Doświadczalne SEM stężeniowych ogniw tlenowych z wykonanymi w podanym reżimie temperaturowym katodami $\text{Sr}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{MnO}_{3-\delta}$ i $\text{Sr}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{CoO}_{3-\delta}$ osiągnęły wartości bliskie teoretycznym w przedziale temperatur 600-950°C.

LITERATURA

- [1] Imada M., Fujimori A., Tokura Y.: Metal-insulator transitions. *Rev. Mod. Phys.*, 70, (1998), 1039
- [2] Kajimoto R., Yoshizawa H., Tomioka Y., Tokura Y.: Stripe-type charge ordering in the metallic A-type antiferromagnet $\text{Pr}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$. *Phys. Rev. B*, 66, (2002), 180402
- [3] Sun Y., Xu X., Zhang Y.: Variable-range hopping of small polarons in mixed-valence manganites. *J. Phys.:Condens. Matter.*, 12, (2000), 10475
- [4] Hashimoto S., Iwahara H.: Study on the structural and electrical properties of $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($x = 0.1, 0.3$) perovskite oxide. *Mater. Res. Bull.*, 35, (2000), 2253
- [5] Trofimenko N.E., Paulsen J., Ullmann H., Muller R.: Structure, oxygen stoichiometry and electrical conductivity in the system Sr-Ce-Co-O. *Solid State Ionics*, 100, (1997), 183
- [6] Mitberg E.B., Patrakeev M.V., Leonidov I.A., Kozhevnikov V.L., Poeppelmeier K.R.: High-temperature electrical conductivity and thermopower in nonstoichiometric $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0.6$). *Solid State Ionics*, 130, (2000), 325
- [7] Shluger A.L., Stoneham A.M.: Small polarons in real crystals: concepts and problems. *J. Phys. Condens.Matter.*, 5, (1993), 3049

SUMMARY

STRONTIUM CERIUM MANGANITES AND COBALTITES AS CATHODE MATERIALS FOR ELECTROCHEMICAL CELLS

Strontium-cerium manganites and cobaltites with conductivities of 185 and 300 Scm^{-1} prepared by solid-state reaction were tested as cathode materials in oxygen concentration cells. Screen-printed cathode layers were made in two versions. In the first version the cathodes were manganite layers with addition of glasses and in the second version the layers consisted of pure manganites or cobaltites. Introduction of glasses into cathode thick films resulted in the improvement of their mechanical properties and adhesion to the substrate, but simultaneously caused a substantial, detrimental decrease of conductivity and porosity of cathode.

Porous cathode layers of pure manganites or cobaltites were obtained at lower sintering temperatures - 1050 and 1000°C, respectively. Investigated electromotive forces (EMF) of cells with porous $\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{MnO}_{3-d}$ and $\text{Sr}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CoO}_{3-d}$ measured in temperature range 600 - 950°C are consistent with the theoretical values of EMF calculated from Nernst equation.