УДК 544.228:544.6.018.42-16

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ВИСМУТСОДЕРЖАЩИХ МАНГАНИТОВ ЛАНТАНА ПРИ ДВОЙНОМ ДОПИРОВАНИИ

Каймиева О.С., Морозова М. В.
научный руководитель д-р хим. наук Жуковский В. М.
Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина

В настоящее время актуальной является проблема выбора подходящих электродов для висмутсодержащих твердых электролитов. Среди известных электродных материалов со смешанным типом проводимости особый интерес представляют перовскитоподобные оксиды $ABO_{3-\delta}$ (где позиции A занимают редкоземельные и щелочноземельные металлы; позиции B – 3d-переходные металлы). Акцепторное допирование катионной подрешетки обеспечивает появление вакансий кислорода и, следовательно, обеспечивает высокие значения кислородно-ионной проводимости, а наличие в структуре элемента, способного к легкой смене степени окисления (3d-переходные металлы) – высокую электронную проводимость. Спорным вопросом является химическая и термическая совместимость перовскитоподобных электродных материалов с электролитами, в основном из-за формирования промежуточных фаз на границе раздела. Одним из традиционно используемых катодных материалов является $LaMnO_3$ (LSM). Частичное замещение лантана висмутом может способствовать увеличению электронной проводимости, с одной стороны, а с другой стороны – минимизировать потери из-за образования новой фазы. Таким образом, висмут-замещенные манганиты-ферриты могут являться наиболее подходящими электродами для висмут-содержащих электролитов.

Настоящая работа посвящена получению твердых растворов общего состава $La_{1-x}Bi_xMn_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ различными методами, а также изучению структурных и физико-химических характеристик данных сложнооксидных материалов.

Методика эксперимента

Для получения порошков манганитов лантана были использованы следующие методы синтеза:

- твердофазный синтез из исходных оксидов в интервале температур 600 - 1000°C с промежуточными перетираниями в агатовой ступке;
- цитратно-нитратный метод синтеза.

Для проведения фазового и структурного анализа оксидных материалов использованы дифрактометр ДРОН-6 (Россия) и D8 ADVANCE Bruker (Германия; CuKα-излучение, β-фильтр, позиционно-чувствительный детектор VANTEC). Нахождение параметров элементарных ячеек проведено на компьютере с помощью специализированных программ: «FPeak», «Match», «Celref», идентификация фаз - с использованием картотек ICDD.

Для физико-химической аттестации полученных образцов порошки были спрессованы в таблетки диаметром около 10 мм и спечены при температуре 600-1000°C (конечная температура синтеза) в течение 5-8 часов. Для изучения электропроводности керамики торцевые стороны брикетов покрывались тонким слоем из материала электродов (мелкодисперсная платина).

Исследование морфологии поверхности и скола спеченных брикетов , а также энергодисперсионный микроанализ были проведены с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6390LA.

Исследование электропроводности проведено с использованием метода импедансной спектроскопии двухконтактным методом в ячейке с платиновыми электродами на установке, состоящей из ячейки, системы питания, регулятора разогрева и измерительной части с использованием автоматизированных импедансметров Z-500AX, Z-3000 фирмы “Elins”.

Результаты и обсуждение

1. Твердофазный метод синтеза был проведен из исходных оксидов в интервале температур 600-1000°C с промежуточными перетираниями в агатовой ступке в соответствии со следующим уравнением реакции:

$(1-x)/2La_2O_3 + x/2Bi_2O_3 + (1-y)MnO_2 + y/2Fe_2O_3 \rightarrow La_{1-x}Bi_xMn_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$,

где x=0.1-0.5, y=0.1-0.5

2. Для цитратно-нитратного метода синтеза были взяты оксиды и нитраты соответствующих металлов, которые отдельно растворяли в дистиллированной воде с добавлением азотной кислоты, затем полученные растворы смешивали с лимонной кислотой и выпаривали до образования сухого остатка по данной схеме реакции:

$(1-x)/2La_2O_3 + xBi(NO_3)_3{*}5H_2O + (1-y)Mn(NO_3)_2{*}4H_2O + yFe(NO_3)_3{*}9H_2O + C_6H_8O_7 \rightarrow La_{1-x}Bi_xMn_{1-y}Fe_yO_{3-\delta} + 7/2N_2 + 2CO_2 + 24H_2O$,

где x=0.1-0.5, y=0.1-0.5

Конечная температура синтеза порошков для растворного метода синтеза составила 850-1000°C.

Выявлено, что конечная температура синтеза уменьшается при увеличении содержания висмута в твердофазных образцах.

3. Полученные соединения аттестованы с помощью РФА, по результатам которого установлено, что образцы обладают гексагональной структурой (Пр.гр. *R*-3*c*). В случае растворного метода получения достигается бóльшая однородность образцов и требуется меньшая конечная температура синтеза. Были рассчитаны параметры элементарных ячеек и построены концентрационные зависимости (рис. 1).

а) б)

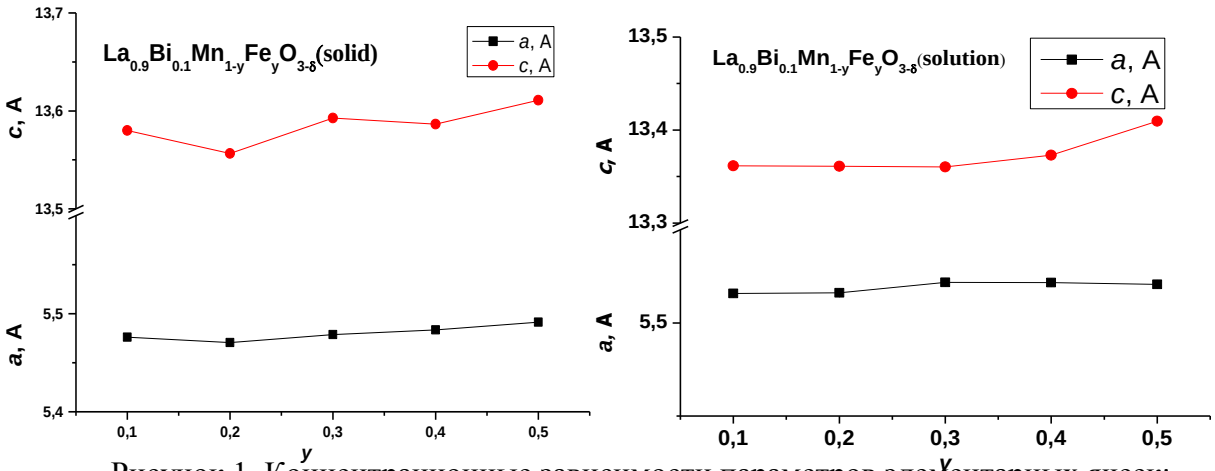

Рисунок 1. Концентрационные зависимости параметров элементарных ячеек: а) $La_{0.9}Bi_{0.1}Mn_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ (твердофазный синтез); б) $La_{0.9}Bi_{0.1}Mn_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ (цитратно-нитратный синтез).

С ростом содержания железа в образцах параметры ячейки несколько увеличиваются.

Для дальнейшего изучения порошки были спрессованы и спечены в брикеты.

4. Морфологию поверхности и локальный энергодисперсионный анализ образца состава $La_{0.8}Bi_{0.2}Mn_{0.9}Fe_{0.1}O_{3-\delta}$, полученного через жидкие прекурсоры, исследовали с помощью РЭМ. Анализ полученных изображений (рис. 2) показал, что спеченный образец гомогенный, пористый, образуются зерна кубической формы, средний размер частиц находится в области 1 микрона.

а) б)

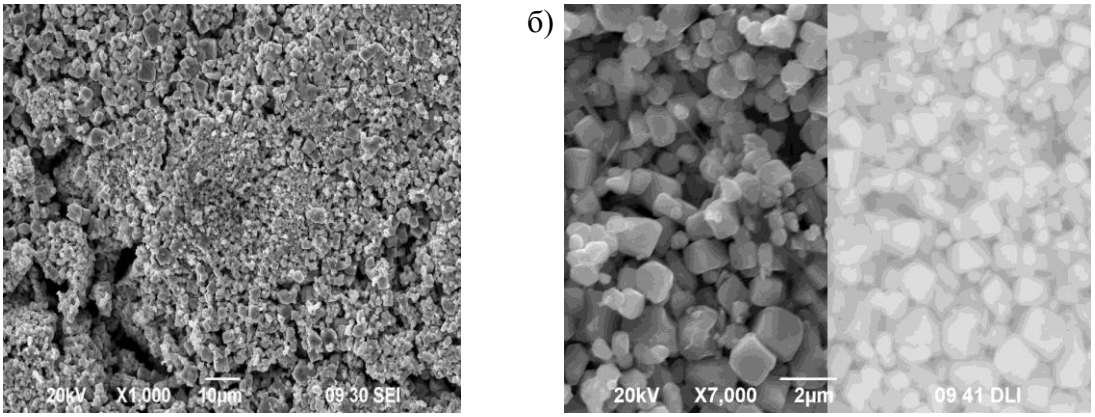

Рис.2. Микроизображения поверхности (а) и скола (б) таблетки $La_{0.8}Bi_{0.2}Mn_{0.9}Fe_{0.1}O_{3-\delta}$, полученного через жидкие прекурсоры.

5. По результатам исследования электропроводности в режиме охлаждения в интервале температур 800-200°C построены температурные зависимости в координатах lg(σT)-1000/T (рис. 3). Зависимость имеет прямолинейный вид. С увеличением содержания допанта общая электропроводность уменьшается.

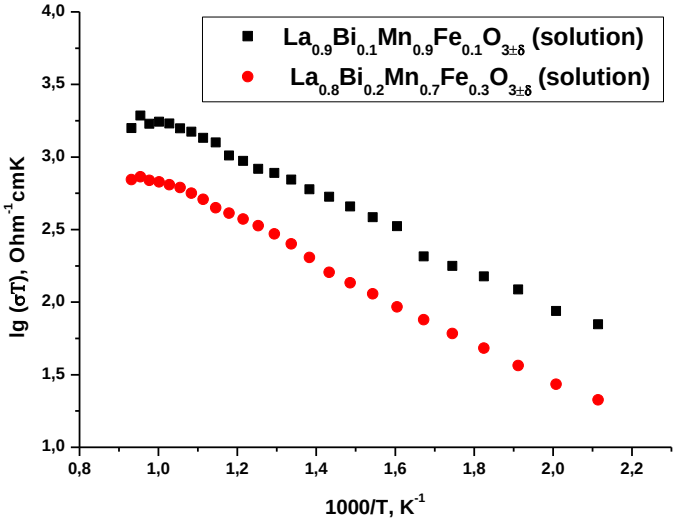

Рис. 3. Температурные зависимости электропроводности $La_{1-x}Bi_xMn_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 12-03-00953-а.