

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{La}_{1-x}\text{V}_x\text{CoO}_{3\pm\delta}$

Барыкина Ю.А., Каймиева О. С.

научный руководитель канд. хим. наук Морозова М. В.

Уральский федеральный университет

В настоящее время актуальными являются проблемы нахождения альтернативных источников энергии, поэтому очевидна необходимость поиска и создания новых эффективных материалов для использования в качестве сенсоров, мембран, электродов и электролитов в электрохимических устройствах. В качестве превосходных кислородно-ионных проводников выделяют V_2O_3 , а также твердые растворы на его основе. Главной проблемой при работе с данными проводниками является проблема подбора электродов, в особенности катодных материалов. Традиционно используемые электроды не подходят для практического применения с такими электролитами. Так, платина при высокой температуре и длительном времени отжига реагирует с висмут-содержащими соединениями, а серебро активно растворяется в них. Это обуславливает необходимость разработки других составов для использования в качестве электродов. Для этих целей часто предлагают смешанные проводники с перовскитоподобной структурой, к примеру, манганиты и кобальтиты РЗЭ, и твердые растворы на их основе.

Целью настоящей работы является поиск, синтез и аттестация составов катодных материалов на основе кобальтитов лантана, допированных висмутом, а так же исследование их электрических свойств и физико-химических характеристик.

Образцы $\text{La}_{1-x}\text{V}_x\text{CoO}_{3\pm\delta}$ ($x=0.0-0.5$) были синтезированы по стандартной керамической технологии и с использованием цитратно-нитратного метода. В качестве исходных соединений были взяты V_2O_3 , La_2O_3 , $\text{V}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Co_3O_4 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Для того, чтобы ускорить взаимодействие и обеспечить более полное связывание исходных веществ, синтез по стандартной керамической технологии вели при ступенчатом повышении температуры от 600 до 1200°C через каждые 100°C. Для увеличения поверхности контакта и скорости взаимодействия необходимо использовать, по возможности, тонкодисперсные порошки, поэтому после каждой ступени нагрева промежуточные продукты подвергали перетиранию. Для лучшей гомогенизации смесей добавляли изопропиловый спирт. Перетирание проводили в агатовой ступке. При цитратно-нитратном синтезе навески оксидов и нитратов растворяли в дистиллированной воде при нагревании с добавлением небольшого количества азотной кислоты. В качестве окислителя использовалась лимонная кислота в соотношении к металлам 1:2. Окончательный отжиг проводился при температуре 1000°C.

Аттестацию полученных порошкообразных образцов проводили с помощью РФА (рис.1). По данным рентгенограмм было определено, что образцы обладают ромбоэдрической симметрией (Пр. гр. $R-3C$). Были рассчитаны параметры элементарных ячеек и построены их зависимости от состава (рис. 2).

Для синтеза твердых растворов методом механоактивации готовили смесь из исходных оксидов в соответствии с уравнениями реакций. Затем смесь оксидов помещалась в планетарную мельницу АГО-2 и в течение заданного времени находилась под воздействием перемалывающих шаров. Состав исследуемой смеси контролировался

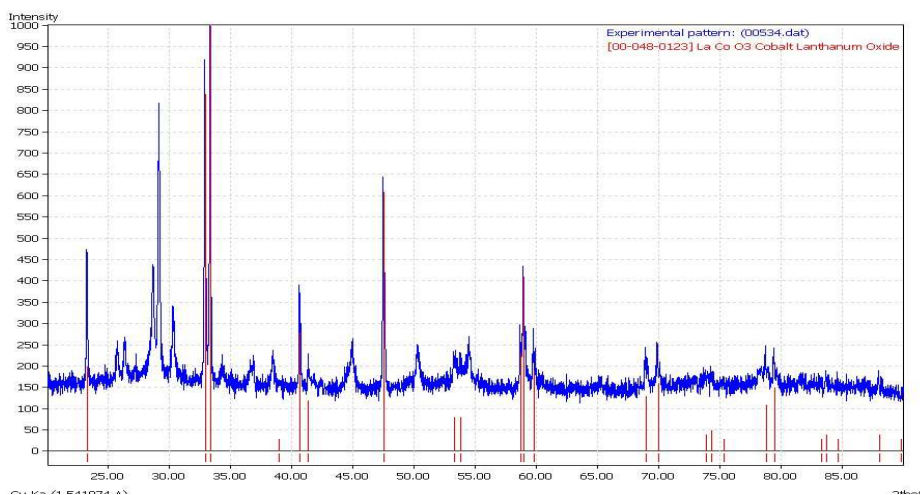


Рис. 1. Рентгенограмма образца $\text{La}_{0.7}\text{Vi}_{0.3}\text{CoO}_{3\pm\delta}$ при $T = 1000^\circ\text{C}$ (обозначены рефлекссы LaCoO_3).

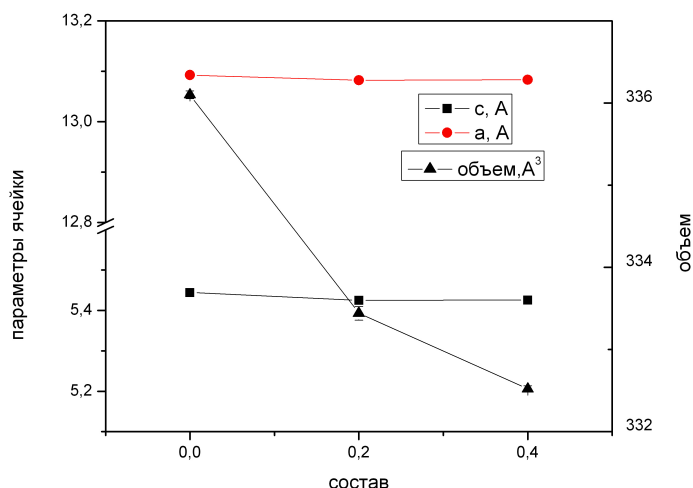


Рис. 2. Зависимости параметров и объема элементарной ячейки $\text{La}_{1-x}\text{Vi}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ от состава.

методом РФА через определённые промежутки времени с целью определения последовательности фазообразования (рис.3). На рисунке приведены рентгенограммы твердого раствора состава $\text{La}_{0.8}\text{Vi}_{0.2}\text{CoO}_{3.5}$ при различных значениях времен активации. Исходя из данных РФА можно сделать вывод о том, что ни в одном случае не идет образования фазы $\text{La}_{0.8}\text{Vi}_{0.2}\text{CoO}_{3.5}$. Однако образуются твердые растворы типа $(1-x)\text{Vi}_2\text{O}_3 * x\text{La}_2\text{O}_3$ с гексагональной структурой (такие как $\text{Vi}_{0.66}\text{La}_{0.33}\text{O}_{1.5}$, $\text{Vi}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{O}_{1.5}$, $\text{Vi}_{0.775}\text{La}_{0.225}\text{O}_{1.5}$ и т.д.), твердые растворы типа $(1-x)\text{Vi}_2\text{O}_3 * x\text{Co}_3\text{O}_4$ с кубической структурой. Кроме того, идентифицируется малое количество твердых растворов типа La_2CoO_4 , $\text{Vi}_8\text{La}_{10}\text{O}_{27}$ и т.п. При этом фаза, изоструктурная LaCoO_3 , в составе порошковых смесей отсутствует. Другими словами, при механическом воздействии на смеси $\text{La}_{1-x}\text{Vi}_x\text{CoO}_{3\pm\delta}$ происходит лишь измельчение и перемалывание порошка, для протекания же химической реакции использованные условия не подходят.

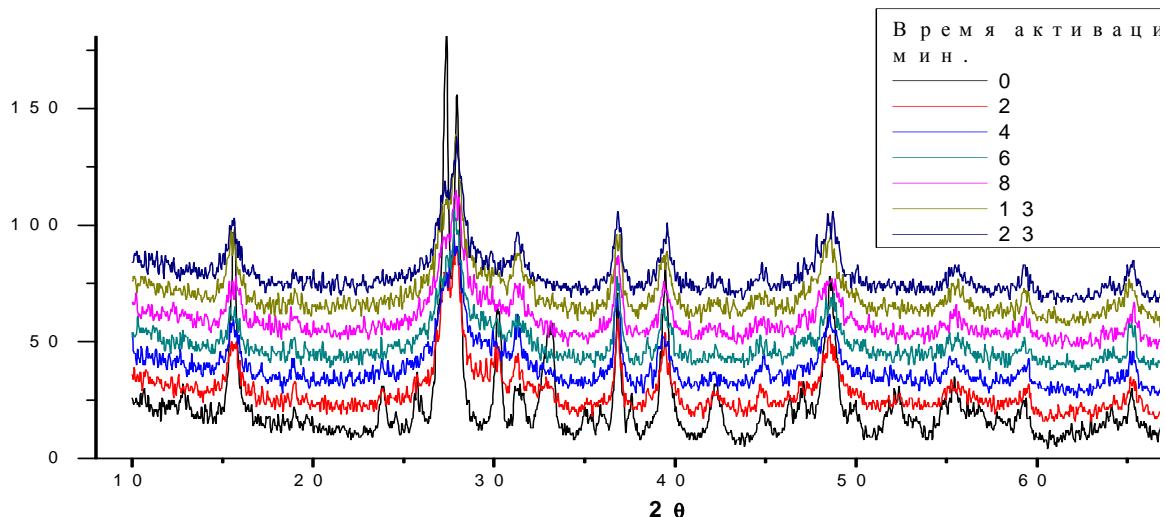


Рис.3. Рентгенограммы твердого раствора состава $\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{CoO}_{3\pm\delta}$ при различных временах активации.

Методом лазерной дифракции определены размеры частиц порошков. Максимум распределения приходится на область 2-20 мкм в случае твердофазного метода синтеза и 2-10 мкм для цитратного метода (рис.4) .

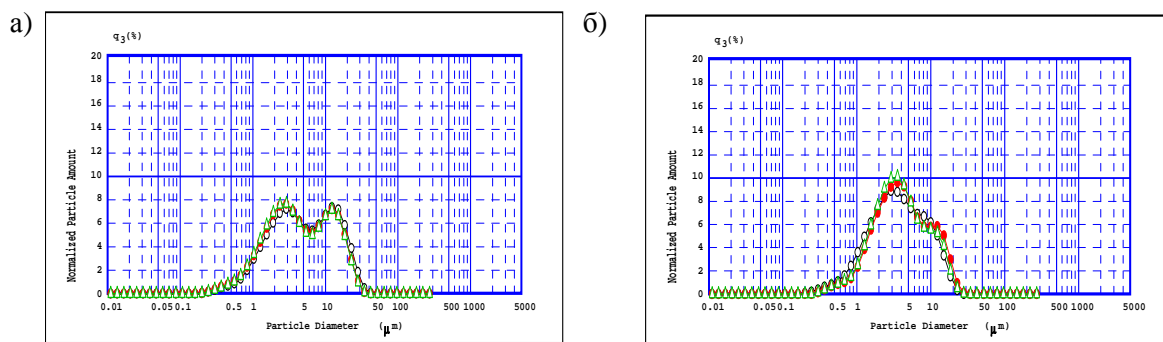


Рис. 4. Распределение частиц по размерам для образца состава $\text{La}_{0.6}\text{Bi}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$, синтезированного а) по стандартной керамической технологии б) цитратно-нитратным методом.

Исследование морфологии поверхности спеченного брикета и локального химического состава $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{CoO}_{3\pm\delta}$, полученного твердофазным методом, выполнено с использованием РЭМ JEOL JSM 6390LA и энергодисперсионного анализатора JEOL JED 2300. Объемная плотность образцов, спрессованных в таблетки и спеченных при температуре 1100°C , определена методом гидростатического взвешивания. Для образца состава $\text{La}_{0.6}\text{Bi}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ она равна 51%.

Изучение электропроводящих характеристик образцов выполнено с помощью импедансной спектроскопии в режиме охлаждения в интервале температур $800\text{-}200^\circ\text{C}$. Исследуемые порошки спрессовывали в таблетки толщиной около 4 мм и диаметром примерно 10 мм, которые затем отжигали при температуре 1000°C . Для выравнивания поверхности образцов перед измерением электропроводности, таблетки шлифовали на наждачной бумаге.

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