

ПОЛУЧЕНИЕ, АТТЕСТАЦИЯ И ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ

ХАРАКТЕРИСТИКИ $\text{La}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3\pm\delta}$

Каймиева О.С., Морозова М.В.

научный руководитель канд. хим. наук Буянова Е.С.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России

Б.Н. Ельцина

Поиск новых возобновляемых источников энергии, которые были бы экологически безопасными и с высоким значением КПД относят к актуальным проблемам современности. Одним из таких источников являются твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ). Основная задача при создании ТОТЭ – разработка новых материалов электролитов и электродов, которые бы отвечали необходимым требованиям: высоким значениям электропроводности, химической и термодинамической стабильности, совместимости этих материалов между собой и с другими компонентами ТОТЭ. В качестве электродов часто предлагают перовскитоподобные соединения со смешанным электронно-ионным типом проводимости и достаточной пористостью. Одними из перспективных электролитных материалов являются соединения на основе $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, которые имеют высокие значения электропроводности за счет большого числа кислородных вакансий. Трудность применения данных электролитов заключается в том, что они реагируют с электродными материалами при высоких температурах. Чтобы увеличить химическую совместимость данных компонентов, предложено создание висмутсодержащих электродных материалов, что может приводить к меньшим потерям висмута при образовании вторых фаз.

Поэтому целями настоящей работы является получение висмутсодержащих перовскитоподобных электродных материалов на основе манганита лантана $\text{La}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3\pm\delta}$, где $y=0.1-0.5$.

Данные образцы были получены с помощью керамической технологии и раствором методом синтеза. В качестве исходных компонентов были взяты: La_2O_3 , Bi_2O_3 , Mn_2O_3 , Fe_2O_3 , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Твердофазный синтез проводился ступенчато в интервале температур 600-1200°C с промежуточными перетираниями в агатовой ступке с использованием этилового спирта в качестве гомогенизатора. Растворный метод синтеза проводили с лимонной кислотой в соотношении 2:1 (лимонная кислота : количество металлических атомов). Для этого сначала по отдельности растворяли требуемые компоненты с необходимым соотношением в дистиллированной воде с добавлением азотной кислоты. Затем полученные растворы сливали в термостойкий стакан, добавляли лимонную кислоту и упаривали на плите до образования гелеобразной массы, которая впоследствии сгорала. Полученный таким образом, порошок отжигали при температурах 600°C, 900°C, 1000-1100°C. Данные образцы аттестованы с помощью РФА. Определено, что полученные соединения обладают ромбоэдрической (Пр. гр. $R\text{-}3\text{C}$) и/или орторомбической (Пр.гр. $Pbmn$) структурой в зависимости от содержания допанта Fe^{3+} . Определены области гомогенности твердых растворов. Рассчитаны параметры элементарных ячеек и рентгенографическая плотность.

Распределение частиц порошков по размерам определено с помощью лазерного анализатора дисперсности SALD-7101 Shimadzu. Образцы, полученные твердофазным методом, имеют больший размер частиц порошков - порядка 10-15 мкм, тогда как в случае цитратно-нитратного метода 3-5 мкм. Дифференциальная сканирующая

калориметрия и термогравиметрический анализ выполнены с использованием прибора термического анализа STA 409 Luxx (NETZSCH, Германия) в интервале температур 25-1200°C. В качестве материала сравнения был использован Al₂O₃. Определена убыль массы образцов (~1%) при температурах выше 600°C, что связано с частичной потерей кислорода. Дальнейшие исследования проведены на спеченных в брикеты образцах. Методом гидростатического взвешивания было определено, что пористость спеченной при 900°C керамики в среднем составляет 25-30%. Данная величина уменьшается при возрастании степени замещения марганца на железо.

Термическое поведение образцов оценено с использованием дилатометрического анализа (дилатометр DIL-402C). Рассчитано значение КТР исследуемых образцов, которое составляет $11,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Определено, что фазовые переходы отсутствуют (рис.1).

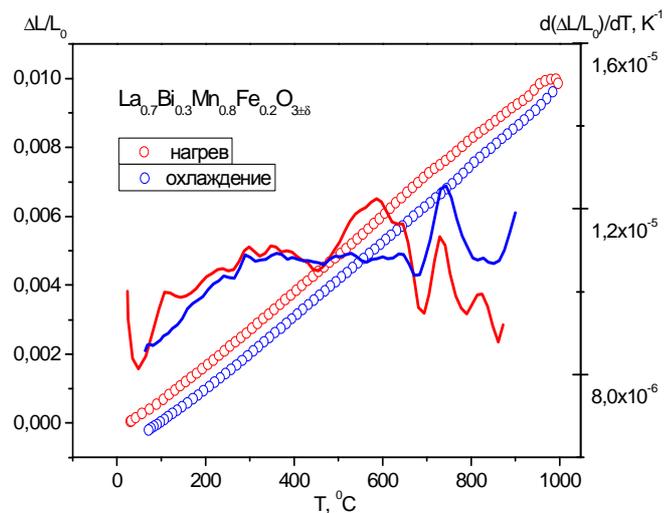


Рис. 1. Изменение линейных размеров и КТР образца $\text{La}_{0,7}\text{Bi}_{0,3}\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3\pm\delta}$ с температурой.

Исследование морфологии поверхности и локальный энергодисперсионный анализ поверхности и скола спеченных брикетов выполнены с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM 6390LA и энергодисперсионного анализатора JEOL JED 2300. По полученным микроизображениям определено, что полученные образцы однофазные, пористые, межзеренная граница чистая, формируются зерна различных размеров (рис.2).

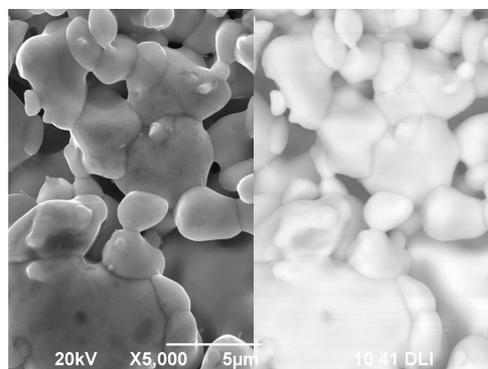


Рис. 2. Микроизображения поверхности спеченного образца $\text{La}_{0,7}\text{Bi}_{0,3}\text{Mn}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_{3\pm\delta}$, полученные во вторичных (слева) и отраженных (справа) электронах.

Сняты цветные карты распределения элементов по поверхности образца. По снятым линейчатым рентгеновским энергодисперсионным спектрам (рис. 3) определен локальный химический состав образцов, который соответствует формульному значению.

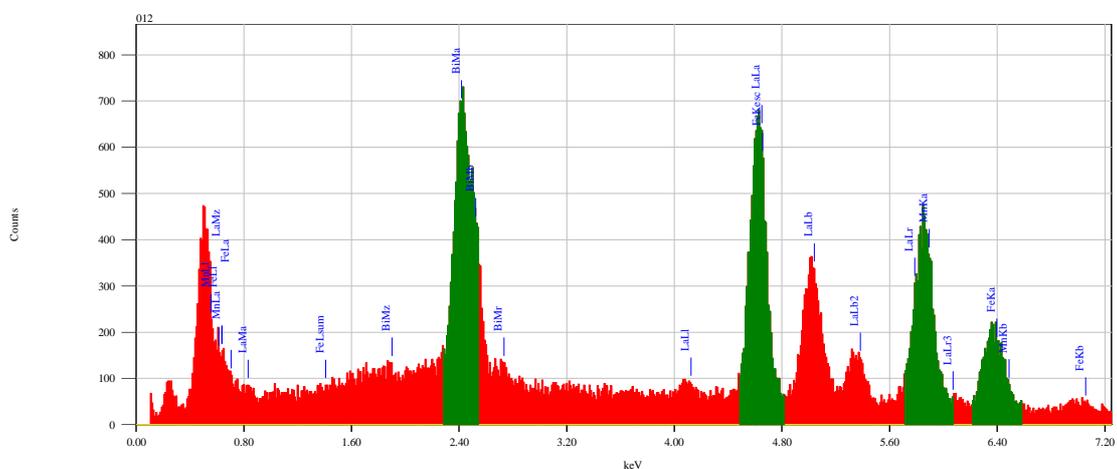


Рис. 3. Линейчатый рентгеновский энергодисперсионный спектр образца $\text{La}_{0,7}\text{Bi}_{0,3}\text{Mn}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_{3\pm\delta}$ (зеленым отмечены линии, взятые для количественного определения элементов).

Электропроводность образцов исследована методом импедансной спектроскопии в режиме охлаждения в интервале температур $800\text{--}200^\circ\text{C}$. По полученным данным построены температурные зависимости электропроводности в координатах $\lg(\sigma T)\text{--}1000/T$ (рис.4). Рассчитана энергия активации для данных соединений. Определено, что с увеличением концентрации железа электропроводность образцов уменьшается.

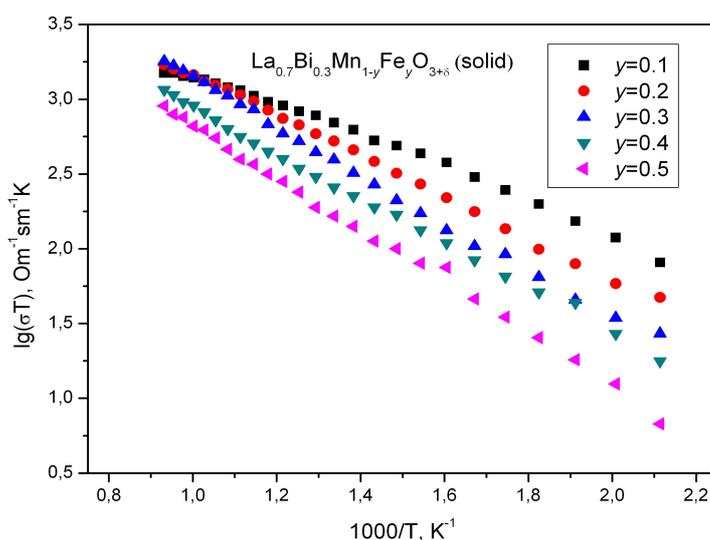


Рис. 4. Температурные зависимости электропроводности $\text{La}_{0,7}\text{Bi}_{0,3}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3\pm\delta}$, полученного с помощью твердофазного синтеза.