

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$

Чистякова А. А., Каймиева О. С.

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

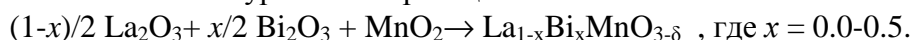
Уральский федеральный университет

В настоящее время исследование допированных манганитов редкоземельных элементов привлекает большое внимание, поскольку эти соединения демонстрируют набор свойств, необходимых для электродных материалов. Манганиты лантана обладают огромным разнообразием характеристик, например, чувствительность к таким факторам как средний размер катионов в подрешетке лантана, действию магнитных и электрических полей, гидростатическому давлению, а также к изотопическим и химическим замещениям. Большой интерес представляет поиск новых электродных материалов, инертных по отношению к висмутсодержащим электролитам, поэтому в качестве допанта был выбран Bi^{3+} .

Целью настоящей работы является получение и изучение структурных и транспортных особенностей системы $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$, где в качестве допанта на позицию лантана был выбран Bi^{3+} .

Образцы $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ ($x=0.0-0.5$) были синтезированы по стандартной керамической технологии и с использованием цитратно-нитратного метода.

Твердофазный синтез осуществлялся из смеси оксидов, взятых в стехиометрическом соотношении по уравнению реакции:



Для того, чтобы ускорить взаимодействие и обеспечить более полное связывание исходных веществ, синтез твердых растворов осуществляли при ступенчатом повышении температуры от 600 до 1200°C через каждые 100°C. Для увеличения площади контакта и скорости взаимодействия необходимо использовать, по возможности, тонкодисперсные порошки, поэтому после каждой ступени нагрева промежуточные продукты подвергали перетиранию. Для лучшей гомогенизации смесей добавляли этиловый спирт. Перетирание проводили в агатовой ступке.

В качестве исходных веществ для цитратно-нитратного метода были взяты соединения La_2O_3 , $\text{Mn}(\text{NO}_3)_3$, Bi_2O_3 . В одном стакане готовили растворы нитрата лантана и нитрата висмута, растворяя оксиды в концентрированной азотной кислоте. Отдельно готовили раствор нитрата марганца и раствор лимонной кислоты. Растворы смешивали, затем нагревали и выпаривали до получения порошкообразного полупродукта. Окончательную термическую обработку проводили при температуре 900-1200 °С.

Аттестацию полученных порошкообразных образцов проводили с помощью РФА. По данным рентгенограмм было определено, что соединения обладают ромбоэдрической (Пр. гр. $R-3C$) и/или орторомбической (Пр. гр. $R-3C$) симметрией при увеличении содержания висмута в образцах. Были рассчитаны параметры элементарных ячеек и построены их зависимости от состава (рис. 1).

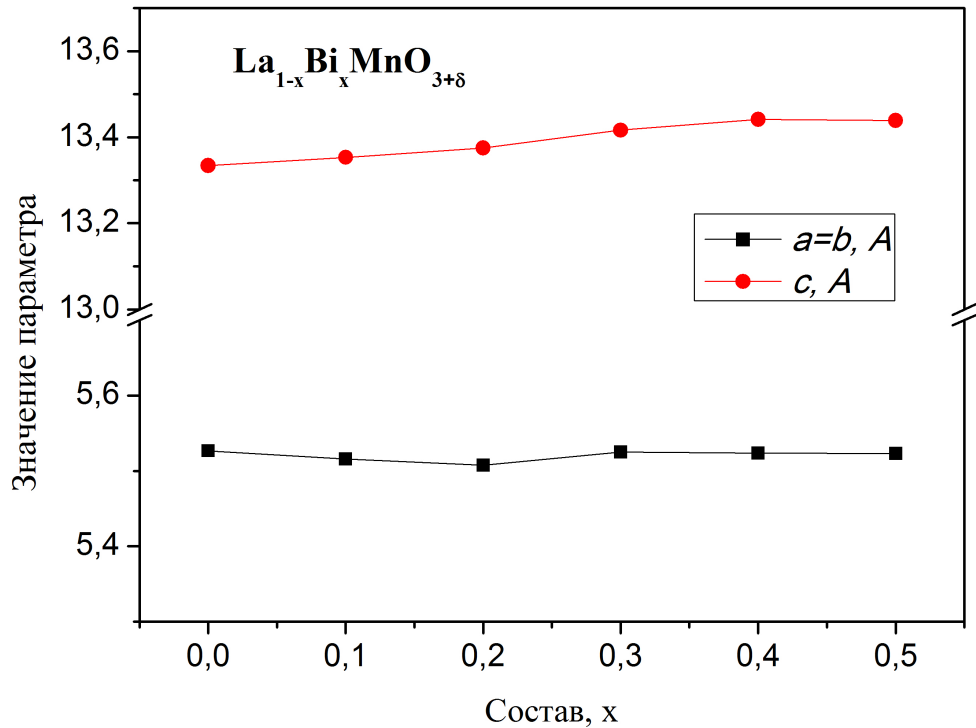


Рис. 1. Зависимости параметров элементарной ячейки $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ от состава.

Методом лазерной дифракции найдено, что распределение частиц порошков по размерам при цитратно-нитратном методе синтеза находится в узкой области 1-10 мкм, а для твердофазного метода - 15-20 мкм. С помощью ДТА (25-1000°C) зафиксирована убыль массы образцов выше 700°C. КТР образца $\text{La}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{MnO}_{3\pm\delta}$ найден с использованием дилатометрического анализа (рис. 2).

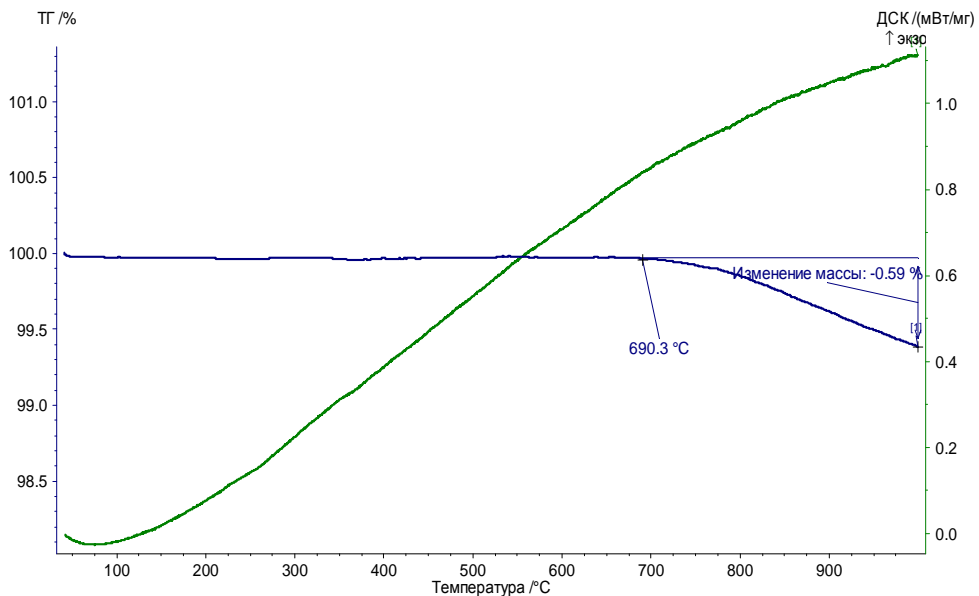


Рис.2 Дериватограмма для образца $\text{La}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{MnO}_{3\pm\delta}$.

Объемная плотность определена методом гидростатического взвешивания, таблетки спекались при 1000°C, полученные значения представлены в таблице 1.

Таблица 1. Объемная плотность образцов $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ ($x=0.0-0.5$).

Образец	Объемная плотность, г/см ³
LaMnO_3	6,6509
$\text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{MnO}_{3\pm\delta}$	6,6607
$\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{MnO}_{3\pm\delta}$	6,7627
$\text{La}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{MnO}_{3\pm\delta}$	7,1564
$\text{La}_{0.6}\text{Bi}_{0.4}\text{MnO}_{3\pm\delta}$	7,0373
$\text{La}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{MnO}_{3\pm\delta}$	7,2031

Исследование морфологии поверхности спеченного брикета и локального химического состава $\text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{MnO}_{3\pm\delta}$, полученного твердофазным методом, выполнено с использованием РЭМ JEOL JSM 6390LA и энергодисперсионного анализатора JEOL JED 2300. Микроизображения показали, что образец гомогенный, пористый (рис.3).

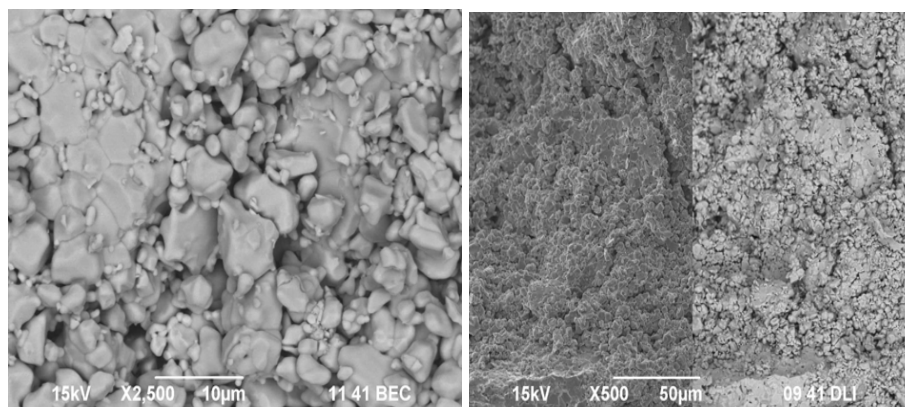


Рис.3. Микроизображения поверхности (слева) и скола (справа, первое изображение сделано во вторичных электронах, а второе в отраженных) спеченного брикета $\text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{MnO}_{3\pm\delta}$.

Анализ локального химического состава показал, что содержание металлических элементов в образце составляет $\text{La}:\text{Bi}:\text{Mn}=0.88:0.09:0.97$.

Изучение электропроводящих характеристик было выполнено с помощью импедансной спектроскопии в режиме охлаждения в интервале температур 800-200°C.

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