

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Pb_{4-x}Ni_xNb_2O_9$

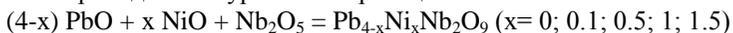
Заболотских Н.Н., Мальцева В.О., Тимофеев А.Л., Подкорытов А.Л.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Сложные оксиды на основе ниобатов двухвалентных металлов представляют обширный класс материалов, интерес к которым не ослабевает в связи с возможностью их применения в качестве сегнето- и пьезоэлектриков, лазерных кристаллов, кислородно-ионных проводников.

Особенности кристаллической структуры в сочетании с ионно-электронной проводимостью и устойчивостью к кислым средам не исключают возможности практического применения некоторых ниобатов в качестве материалов электрохимических сенсоров, в частности, для количественного определения ионов тяжелых металлов в объектах окружающей среды и технологических растворах. Разработка новых ионоселективных электродов (ИСЭ) является одним из приоритетных направлений современной потенциометрии, а поиск нетрадиционных электродноактивных материалов для создания мембран ИСЭ приобретает все большее значение [1, 2].

Образцы синтезированы по стандартной керамической технологии в интервале температур от 600 °С до 1200°С. В качестве исходных реагентов использовали PbO (ч.д.а), NiO (ч.д.а), Nb_2O_5 (ос. ч.). Твердофазный синтез проводили по уравнению реакции:



Суммарное время синтеза 32 часа.

После заключительной стадии синтеза при температуре 1200°С ($\tau=8$ час) был проведен рентгенофазовый анализ (ДРОН- 2.0, Cu $K\alpha$ излучение)

Проведен химический анализ полученных образцов после выдержки их в 0.1 М растворе азотной кислоты в течение различных промежутков времени. Катионов никеля даже после месячной выдержки в HNO_3 обнаружить не удалось.

Методом лазерной дифракции исследовано распределение частиц по размерам (SALD-7107 Shimadzu). Все образцы оказались полидисперсными с доминирующим размером частиц от 2 до 15 мкм. Максимум распределения частиц по размерам приходится на 8 мкм.

Изучены зависимости электропроводности от температуры двух-контактным методом с помощью измерителя RLC ($f= 1$ кГц).

Для исследования электродноактивных свойств изготовлены пленочные электроды с твердым контактом на основе $Pb_{3.5}Ni_{0.5}Nb_2O_9$ и $Pb_{3.9}Ni_{0.1}Nb_2O_9$ с инертными матрицами из поливинилхлорида (ПВХ),

полиметилметакрилата (ПММА), полистирола (ПС). Измерение ЭДС ячеек проводили на иономере И-160 МИ в режиме милливольтметра. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод. Индикаторными электродами служили электроды с мембранами на основе изучаемых твердых растворов. Калибровку ИСЭ проводили в интервале концентраций растворов $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 10^{-10} - 10^{-1} моль/л при $\text{pH}=4.5$. Наиболее перспективными являются образцы с малым содержанием никеля и ИСЭ с полимерными матрицами на основе ПММА и ПВХ.

1. Кудакеева С.Р. Ниобаты двухвалентных металлов: термодинамика, кинетика синтеза, свойства : дис. ... канд. хим. наук. Екатеринбург, 2007. 164 с.

2. Подкорытов А.Л., Штин С.А., Кудакеева С.Р. Сложные оксиды на основе ниобатов двухвалентных металлов. Saarbrücken : LAP LAMBERT Academic Publishing, 2012. 163 с.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ И ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА

ФАЗ $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}(\text{Fe,Cu})_y\text{O}_{4+\delta}$

Захаров Д.М., Гилев А.Р., Киселев Е.А., Черепанов В.А.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Целями настоящей работы являлось исследование кристаллической структуры и физико-химических свойств твердых растворов $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}(\text{Cu,Fe})_y\text{O}_{4+\delta}$, перспективных как катодные материалы ТОТЭ, в зависимости от температуры, парциального давления кислорода и содержания допантов (x, y).

Образцы были получены по цитратно-нитратной технологии с последующей серией обжига при 1100 °С. По результатам РФА было установлено, что все образцы, за исключением составов $\text{La}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{NiO}_{4+\delta}$, $\text{La}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{4+\delta}$, были однофазными и имели тетрагональную структуру типа K_2NiF_4 , пр. гр. *I4/mmm*.

Методом высокотемпературного ТГА было установлено, что все однофазные образцы имеют сверхстехиометричный состав по кислороду ($4+\delta$) на воздухе. Методом кулонометрического титрования были получены изотермические зависимости $\delta = f(\text{P}_{\text{O}_2})$ при 800, 850 и 900 °С для образца $\text{La}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$ в интервале $1\text{-}10^{-5}$ атм.