



6. Савицкий А.П. Жидкофазное спекание систем с взаимодействующими компонентами. Новосибирск: Наука. Сибирское отделение, 1991.
7. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. М: Химия, 1976.
8. Яценко С.П. Галлий. Взаимодействие с металлами. М.: Наука, 1974.
9. Иванова Р.В. Химия и технология галлия. М.: Металлургия, 1973.

УДК 544.6.018.4

ВЛИЯНИЕ ДОПИРОВАНИЯ ЦИНКОМ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА LaAlO_3

А.В. Егорова^{1,2*}, К.Г. Белова^{1,2}, И.Е. Анимича¹

¹Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

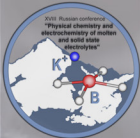
²Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: anastasia.obrubova@urfu.ru

Одной из задач современного неорганического материаловедения является создание новых функциональных материалов для дальнейшего их применения в электрохимических устройствах. Важнейшие требования для таких материалов – это высокая ионная проводимость и химическая стойкость в широком интервале pO_2 , pH_2O , pCO_2 . В этом отношении хорошо изучены вещества со структурой перовскита.

Так как химическую нестойкость перовскитов по отношению к кислотным газам связывают с присутствием щелочноземельного компонента, перовскиты состава $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$ являются перспективными объектами для исследований. Несмотря на то, что наибольшие значения кислород-ионной проводимости достигнуты в системах на основе галлатов, разработка новых соединений на основе алюмината LaAlO_3 представляется не менее важной. Алюминат лантана обладает рядом преимуществ: это недорогое сырье с более высокой термодинамической устойчивостью относительно всех перовскитов $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$ из-за прочности связи Al-O; а также более широкая T- pO_2 – область ионной проводимости.

Оптимизация транспортных характеристик в перовскитах, как правило, осуществляется за счет акцепторного замещения катионов в А- и/или В- подрешетках. В качестве допанта в настоящей работе используется цинк. Введение цинка в В-подрешетку LaAlO_3 будет приводить к образованию вакансий кислорода, так как заряд акцепторной примеси Zn'_{Al} будет компенсироваться появлением соответствующего числа вакансий кислорода $\text{V}^{\bullet\bullet}_{\text{O}}$. Кроме того, введение цинка улучшит спекаемость образцов и позволит получить более плотную керамику;



также присутствие цинка, в противоположность щелочноземельным элементам, не приводит к карбонизации керамики, соответственно, позволит увеличить химическую устойчивость.

Поэтому целью данной работы является аттестация физико-химических свойств твердых растворов $\text{LaAl}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{3-1/2x}$.

Синтез образцов $\text{LaAl}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{3-1/2x}$ ($x=0.0-1.0$), проводился по стандартной керамической технологии. Предварительно прокаленные исходные оксиды были смешаны в стехиометрических количествах. Температурный режим синтеза – от 700°C до 1200°C . После каждой стадии термообработки образцы тщательно перетирались в шаровой мельнице в среде этилового спирта в течение 2 ч. Для аттестации структуры использовали метод порошковой рентгеновской дифракции. Рентгенограммы были получены при комнатной температуре на дифрактометре Bruker D8 Advance в $\text{CuK}\alpha$ – излучении (напряжение 40 кВ, ток 40 мА), съемку проводили в интервале углов $2\theta = 10^\circ - 80^\circ$ с шагом 0.05° . Для уточнения кристаллической структуры фаз использовали метод полнопрофильного анализа Ритвельда с применением компьютерной программы FULLPROF и графического инструментария к ней – WinPLOTR. Установлено, что область гомогенности в системе $\text{LaAl}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{3-1/2x}$ небольшая и ограничивается составом в 10 мол.%. Структурные характеристики твердых растворов приведены в таблице.

Таблица. Структурные параметры твердых растворов $\text{LaAl}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{3-1/2x}$.

$\text{LaAl}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{3-1/2x}$	Сингония	Пр. гр.	a, Å
LaAlO_3	кубическая	$Pm\bar{3}m$	3.791
$\text{LaAl}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_{2.975}$			3.785(2)
$\text{LaAl}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_{2.95}$			3.779(9)

Твердые растворы на основе алюмината лантана имеют кубическую структуру подобную исходной матрице.

Методом гидростатического взвешивания была определена относительная плотность исследуемых образцов. Установлено, что цинксодержащие алюминаты лантана обладают относительной плотностью в 95-99%.

Для исследований электрических свойств образцы были компактированы в виде таблеток. Электропроводность образцов была изучена методом электрохимического импеданса в частотном диапазоне от 500 Гц до 1 МГц с использованием измерителя параметров импеданса Elins Impedancemeter Z-1000P. Измерение электропроводности проводили в интервале температур $200-1000^\circ\text{C}$ при варьировании параметров в условиях равновесия с T , pO_2 , pH_2O .

Спектры импеданса однофазных образцов, приведенные на рисунке 1, состоят из одной полуокружности, исходящей из начала координат, которую можно отнести к объемным свойствам образца, о чём подтверждают небольшие значения объемной емкости $C_{об} \sim 10^{-11}$ Ф.

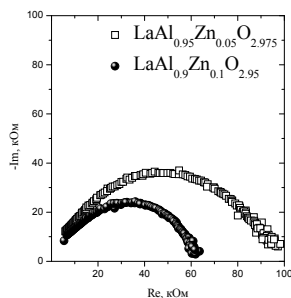


Рисунок 1. Годографы импеданса $\text{LaAl}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{3-1/2x}$ ($x=0.05, 0.1$), полученные в сухой атмосфере.

Годографы импеданса были обработаны с использованием компьютерных программ ZView2 и EQUIVCRT. По результатам обработки были построены температурные зависимости электропроводности исследуемых образцов. На рисунке 2 приведены политермы проводимости твердых растворов в сравнении с алюминатом лантана, полученным в рамках настоящей работы, и LaAlO_3 , исследованных в литературных источниках [1-5].

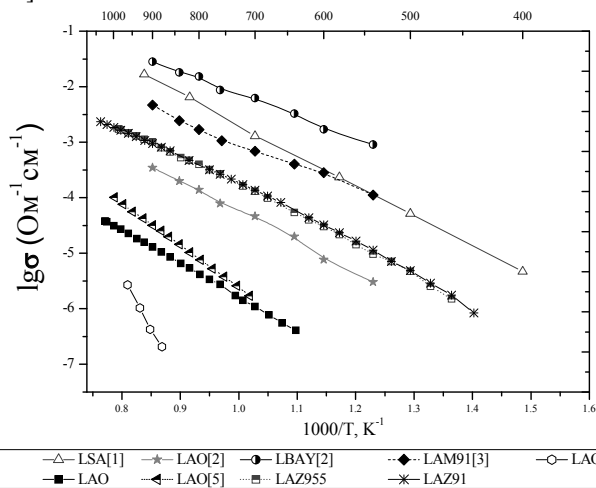
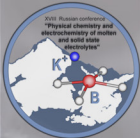


Рисунок 2. Сравнение температурных зависимостей общей электропроводности $\text{LaAl}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_{2.975}$, $\text{LaAl}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ и LaAlO_3 в сухой атмосфере.



Максимум проводимости наблюдается у образца $\text{LaAl}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_{2.95}$. Электрические свойства также были исследованы при варьировании парциального давления паров воды в системе. Обнаружено, что значимого протонного переноса в полученных соединениях не реализуется.

Для разделения общей проводимости на парциальные вклады (ионный и электронный), исследовали электропроводность образца $\text{LaAl}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ при варьировании парциального давления кислорода в интервале температур 500-900°C. Фаза проявляет кислород-ионный тип проводимости с некоторой долей электронного вклада (p-типа), который незначительно увеличивается с увеличением температуры, за счет появления дырочных дефектов в структуре.

Проводили оценку химической устойчивости твердых растворов по отношению к CO_2 и парам H_2O . После длительных измерений во атмосфере с повышенным парциальным давлением паров воды, образец с $x=0.1$ был аттестован методом РФА. Установлено, что гидролизного разложения образца не происходит. По РФА предварительно обработанных в потоке газа CO_2 (в соотношении с воздухом (1:1) в течение 18ч.) образцов оценивали химическую устойчивость соединений к воздействию углекислого газа.

Таким образом, в настоящей работе были получены новые фазы $\text{LaAl}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{3-1/2x}$, область гомогенности ограничена составом с $x=0.1$. Введение цинка увеличивает общее значение проводимости. Твердые растворы $\text{LaAl}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{3-1/2x}$ характеризуются высокой относительной плотностью. Кроме того, допирование повышает устойчивость керамики к углекислому газу. Таким образом, допирование цинком может быть альтернативой для акцепторного допирования.

Список литературы

1. *Fu Q.X. et al.* // Solid State Ionics. 2006. V. 177. P. 1059–1069.
2. *Fung K.-Z., Chen T.-Y.* // Solid State Ionics. 2011. V. 188. P. 64–68.
3. *Chen T.-Y., Fung K.-Z.* // J. of Power Sources. 2004. V.132. P. 1–10.
4. *Silva C.A., Miranda P.E.V.* // J. of Hydrogen energy. 2015. V. 40. P. 10002–10015.
5. *Fabiana M. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2019. V. 39. P. 5298.