

Kaymieva O. S., Morozova M. V., Buaynova E. S.

Ural Federal University,
51 Lenin street, 620083 Ekaterinburg
Fax: +7(343) 261-59-78;
Phone: +7(343) 261-59-78;
E-mail: kaimi-olga@mail.ru

Synthesis and investigation of $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ structure*

Doped lanthanum manganites $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.0-0.3$; $y=0.0-0.5$, $\Delta x, y=0.1$) with perovskite-like structure were synthesized by solid state reaction and solution method. It was determined by X-ray diffraction that sintered samples have rhombohedral symmetry (S.G. R-3c). The parameters of unit cell were calculated. The morphology of briquet was investigated by scanning electron microscopy. It was found that sintered sample is homogeneous, porous and grains are formed by different size. Elemental composition was checked by atomic emission spectroscopy. Additional studies were performed by TG/DSC and laser diffraction (analysis of particle size distribution).

*This work was done under financial support RFBR grant № 12-03-00953-a

© Kaymieva O. S., Morozova M. V., Buaynova E. S., 2015

Introduction

Currently a lot of interest is paid to perovskite materials based on lanthanum manganite due to their compatibility with the components of electrochemical cells. These materials can be used as electrodes. The introduction of various elements of replacement in the A and B sublattices

can improve properties such as mechanical, thermal and chemical stability with respect to electrolyte material. It is assumed that bismuth doping may improve the chemical stability towards bismuth ceramics.

The experimental part

Samples of $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.0-0.3$; $y = 0.0-0.5$, $\Delta x, y = 0.1$) were prepared by two methods: standard ceramic technology and citrate-nitrate method. Following components were used as the basis: La_2O_3 , Bi_2O_3 , Mn_2O_3 , Fe_2O_3 , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. The required amount of reagents was calculated

according to the reaction equations. The final processing of the samples, compressed into briquettes, was carried out at a temperature of 1000 °C.

For citrate-nitrate synthesis method oxides and nitrates of corresponding metals were dissolved separately in the distilled-water with nitric acid. Then these solutions were mixed, citric acid was add-

О. С. Каймиева, М. В. Морозова, Е. С. Буянова

Уральский федеральный университет,
пр. Ленина, 51, Екатеринбург.

Факс: (343) 261-59-78; тел.: (343) 261-59-78;

E-mail: kaimi-olga@mail.ru

Синтез и исследование структуры



Проведен синтез перовскитоподобных соединений на основе манганита лантана $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0,0-0,3$; $y = 0,0-0,5$, $\Delta x, y = 0,1$). Методом рентгенофазового анализа определено, что образцы обладают ромбоэдрической структурой (Пр. гр. $R\bar{3}c$). Рассчитаны параметры элементарных ячеек, построены их концентрационные зависимости. Проведено исследование размера частиц по размерам. Изучена морфология поверхности и выполнен энергодисперсионный микроанализ. Химический состав образцов определен с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП). Найденный элементный состав соответствует значениям, заявленным в формуле. ТГ/ДСК исследования показали убыль массы (~1 %) при температурах выше 750 °С.

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

© Каймиева О. С., Морозова М. В., Буянова Е. С., 2015

Введение

В настоящее время большой интерес представляют перовскитоподобные материалы на основе манганита лантана благодаря их совместимости с компонентами электрохимических ячеек. Так данные материалы могут применяться в качестве электродов. Введение различных замещающих элементов

в А- и В-подрешетки может улучшить свойства, такие как механическую, термическую и химическую стабильность по отношению к электролитному материалу. Так предполагается, что допирование висмутом может повысить химическую стабильность по отношению к висмутсодержащей керамике.

Экспериментальная часть

Образцы $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0,0-0,3$; $y = 0,0-0,5$, $\Delta x, y = 0,1$) были приготовлены по двум методикам: по стандартной керамической технологии и цитратно-нитратным методом. В ка-

честве исходных компонентов были использованы: La_2O_3 , Bi_2O_3 , Mn_2O_3 , Fe_2O_3 , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$. Необходимое количество реагентов рассчитывали в со-

ed in the ratio of 1:2 (the number of metal atoms: citric acid), and evaporated until the formation of dry intermediates. Powder annealing was carried out at of 600 °C and 900–1000 °C.

Certification of obtained compounds was completed by powder x-ray diffraction by diffractometers DRON-3 (monochromator from pyrolytic graphite on the reflected beam) and Equinox 3000 Enel (position-sensitive detector). Radiographs were filmed in $\text{CuK}\alpha$ -radiation in the angular range $2\theta = 10\text{--}90^\circ$ at a rate of 2° per minute. Finding of the parameters of the unit cells was carried out on a computer using special programs, “Fpeak”, “Celref”. The phase identification was performed using catalogs ICDD.

Determination of particle size of obtained-powders was performed using a laser dispersion analyzer SALD-7101 Shimadzu.

Differential scanning calorimetry and thermal gravimetric analysis were per-

formed using thermal analysis equipment: STA 409 Luxx (NETZSCH, Germany).

The chemical composition of the samples was determined by atomic emission spectrometer with inductively-coupled plasma – iCAP 6500 Duo Thermo Scientific. For analysis we took samples weighing 0.02–0.05 g that were dissolved in concentrated hydrochloric acid, adjusted to the mark by deionized water in a volumetric flask (capacity 100 or 50 cm³). The resulting solution was analyzed. Based on the results, the ratio of the metal components in the mix was calculated.

For further investigation, the powders were pressed into briquettes and sintered. The bulk density of the samples was determined by hydrostatic weighing.

Microscopic studies and localized energy-dispersive microanalysis was executed by scanning (raster) electron microscope (SEM) JEOL JSM 6390LA and energy-dispersive analyzer JEOL JED 2300 (Jeol; Japan).

Results and Discussion

Samples $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.0\text{--}0.3$; $y = 0.0\text{--}0.5$, $\Delta x, y = 0.1$) were obtained using solid-phase method and citrate-nitrate method. According to X-ray diffraction analysis, the compounds were found to have a rhombohedral structure.

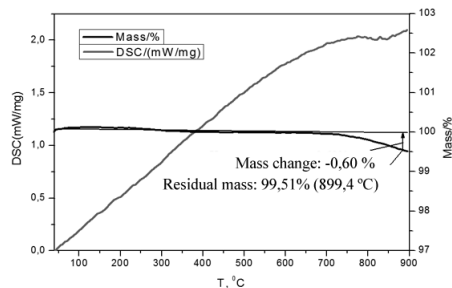


Fig.2. TGA/DSC study $\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$

Typical powder X-ray diffractions are shown in Fig. 1.

It was found that with increasing of bismuth, the final temperature of the synthesis is reducing. The parameters of the elementary cells and the concentration dependence were calculated. Radiographical density of the powders was calculated.

DSC/TGA studies showed small mass loss in ~1% above 750 °C (Fig. 2).

Laser diffraction method shows that the average particle size of the powders obtained by solid-phase method is in the range of 15–20 microns, and in the case of citrate-nitrate method shifts to an area of smaller numbers – 3–5 microns.

ответствии с уравнениями реакций. Окончательную обработку образцов, спрессованных в брикеты, проводили при температуре 1000 °С.

Для цитратно-нитратного метода синтеза оксиды и нитраты соответствующих металлов растворяли по отдельности в дистиллированной воде с добавлением азотной кислоты. Затем полученные растворы смешивали, добавляли лимонную кислоту в соотношении 1:2 (число металлических атомов: лимонная кислота) и выпаривали до образования сухих полупродуктов. Отжиг порошков проводили при температуре 600 °С и 900–1000 °С.

Аттестация полученных соединений выполнена методом порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометрах DRON-3 (монохроматор из пиролитического графита на отраженном пучке) и Equinox 3000 Enel (позиционно-чувствительный детектор). Рентгенограммы были сняты в $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -излучении в интервале углов $2\theta = 10\text{--}90^\circ$ со скоростью 2 град/мин. Нахождение параметров элементарных ячеек проводили на компьютере с помощью специальных программ FPeak, Celref. Идентификация фаз проведена с использованием картотеки ICDD.

Определение размеров частиц полученных порошков проводили с по-

мощью лазерного анализатора дисперсности SALD-7101 Shimadzu.

Дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрический анализ выполнены с использованием прибора термического анализа STA 409 Luxx (NETZSCH, Германия).

Химический состав образцов определяли на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6500 Duo Thermo Scientific. Для проведения анализа брали навески образцов массой 0,02–0,05 г, растворяли в концентрированной соляной кислоте (ос. ч.), доводили до метки деионизованной водой в мерной колбе (емкостью 100 или 50 см³). Полученный раствор анализировали. По результатам рассчитывали соотношение по металлическим компонентам в соединении.

Для дальнейшего исследования порошки были спрессованы и спечены в брикеты. Объемную плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания.

Микроскопические исследования и локальный энергодисперсионный микроанализ выполнены с помощью сканирующего (растрового) электронного микроскопа (РЭМ) JEOL JSM 6390LA и энергодисперсионного анализатора JEOL JED 2300 (Jeol, Япония).

Результаты и обсуждение

Образцы $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0,0\text{--}0,3$; $y = 0,0\text{--}0,5$, $\Delta x, y = 0,1$) были получены с помощью твердофазного метода и цитратно-нитратного метода. По данным рентгенофазового анализа найдено, что соединения обладают ромбоэдрической структурой (Пр.гр. R-3c).

Типичные порошковые рентгено-

граммы представлены на рис. 1.

Обнаружено, что с повышением содержания висмута конечная температура синтеза снижается. Рассчитаны параметры элементарных ячеек, построены концентрационные зависимости. Рассчитана рентгенографическая плотность порошков.

Table 1

Compound	Ratio of La: Bi: Mn: Fe	
	Theoretical	Experimental
La _{0,8} Bi _{0,2} Mn _{0,6} Fe _{0,4} O _{3-δ}	0,8:0,2:0,6:0,4	0,80:0,11:0,61:0,43
La _{0,9} Bi _{0,1} Mn _{0,9} Fe _{0,1} O _{3-δ}	0,9:0,1:0,9:0,1	0,80:0,09:0,92:0,11
La _{0,7} Bi _{0,3} Mn _{0,7} Fe _{0,3} O _{3-δ}	0,7:0,3:0,7:0,3	0,60:0,28:0,75:0,28
La _{0,9} Bi _{0,1} Mn _{0,8} Fe _{0,2} O _{3-δ}	0,9:0,1:0,8:0,2	0,82:0,10:0,82:0,20

SEM microimages of the surface of the sintered briquette of La_{0,9}Bi_{0,1}Mn_{0,8}Fe_{0,2}O_{3±δ} obtained by citrate-nitrate method, showed that the sample is homogeneous; there is a uniform distribution of metal atoms in the cast (Fig. 3).

A local chemical composition of the sample La: Bi: (Mn: Fe) = 0.9: 0.08: (0.96) was established using the help of energy-dispersive analysis. The exact content of Mn and Fe could not be determined due to the overlap of pre-energy lines of 6.4 keV.

For the determination of Mn and Fe in the samples using ICP-AES characteristic lines of these elements Mn (257.6; 259.3; 279.4 nm) and Fe (218.7; 239.5; 259.8; 274.9; 371.9 nm) were taken.

According to Table 1, it is seen that in the synthesis of compounds elemental composition is preserved, and corresponds to the values shown in the formula.

Thus, these results support the formation of solid solutions based on LaMnO₃ with the substitution of lanthanum and manganese sublattices. When citrate-nitrate method of synthesis is used, the final

annealing temperature is less than when the solid state reaction is performed.

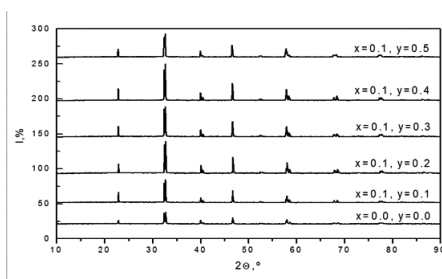


Fig.1. Powder diffraction patterns La_{1-x}Bi_xMn_{1-y}Fe_yO_{3-δ}

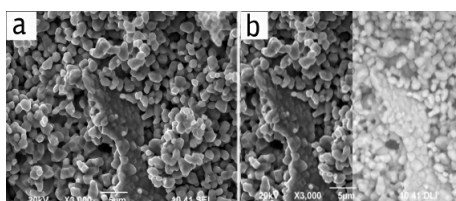


Fig.3. Microimages La_{0,9}Bi_{0,1}Mn_{0,8}Fe_{0,2}O_{3±δ}: a) the surface of the tablet; b) cleavage of the tablet in secondary (left) and reflected (right) electrons

ДСК/ТГ исследования показали небольшую убыль массы ~1 % выше 750 °С (рис. 2).

Методом лазерной дифракции обнаружено, что средний размер частиц порошков, полученных твердофазным методом, находится в интервале 15–20 мкм, а в случае цитратно-нитратного метода смещается в область меньших значений – 3–5 мкм.

РЭМ микроизображения поверхности спеченного брикета состава $La_{0,9}Bi_{0,1}Mn_{0,8}Fe_{0,2}O_{3\pm\delta}$, полученного цитратно-нитратным методом, показали, что образец гомогенный, наблюдается равномерное распределение атомов металлов в брикете (рис. 3).

С помощью энергодисперсионного анализа установлен локальный химический состав образца $La:Bi:(Mn:Fe) = 0,9:0,08:(0,96)$. Точное содержание Mn и Fe определить не удалось из-за наложения линий при энергии 6,4 кэВ.

Для определения содержания Mn и Fe в образцах с помощью АЭС-ИСП были выбраны характеристические линии этих элементов Mn (257,6; 259,3; 279,4 нм) и Fe (218,7; 239,5; 259,8; 274,9; 371,9 нм).

По данным таблицы 1, видно, что в ходе синтеза элементный состав соединений сохраняется и соответствует значениям, указанным в формуле.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют в пользу образования твердых растворов на основе $LaMnO_3$ при замещении подрешеток лантана и марганца. При цитратно-нитратном методе синтеза конечная температура отжига меньше, чем при твердофазной реакции.

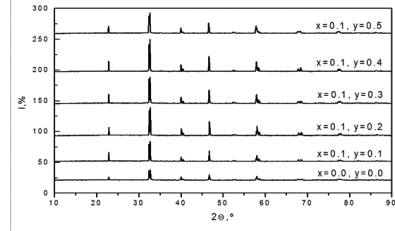


Рис. 1. Порошковые дифрактограммы $La_{1-x}Bi_xMn_{1-y}Fe_yO_{3-delta}$

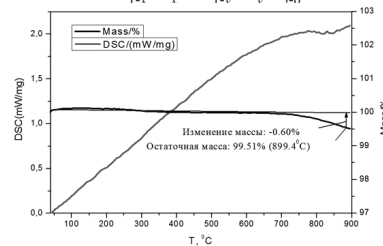


Рис. 2. ТГ/ДСК исследование $La_{0,8}Bi_{0,2}Mn_{0,9}Fe_{0,1}O_{3-delta}$

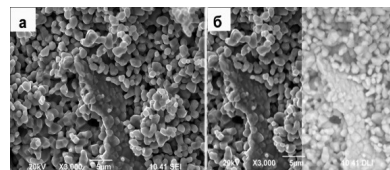


Рис. 3. Микроизображения $La_{0,9}Bi_{0,1}Mn_{0,8}Fe_{0,2}O_{3\pm\delta}$: а – поверхности таблетки; б – скола таблетки во вторичных (слева) и отраженных (справа) электронах

Таблица 1
Определение содержания металлических элементов в образцах методом АЭС-ИСП

Соединение	Соотношение La:Bi:Mn:Fe	
	Теоретическое	Экспериментальное
$La_{0,8}Bi_{0,2}Mn_{0,6}Fe_{0,4}O_{3-delta}$	0,8:0,2:0,6:0,4	0,80:0,11:0,61:0,43
$La_{0,9}Bi_{0,1}Mn_{0,9}Fe_{0,1}O_{3-delta}$	0,9:0,1:0,9:0,1	0,80:0,09:0,92:0,11
$La_{0,7}Bi_{0,3}Mn_{0,7}Fe_{0,3}O_{3-delta}$	0,7:0,3:0,7:0,3	0,60:0,28:0,75:0,28
$La_{0,9}Bi_{0,1}Mn_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-delta}$	0,9:0,1:0,8:0,2	0,82:0,10:0,82:0,20