

**РАЗРАБОТКА ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДА ПРИГОТОВЛЕНИЯ
ОКСИДНЫХ ПРЕКУРСОРОВ С ПОСЛЕДУЮЩИМ
ПОЛУЧЕНИЕМ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ $\text{CaYb}_2\text{S}_4\text{-Yb}_2\text{S}_3$**

Мякишев А.О., Пентин М.А., Ананченко Б.А., Калинина Л.А., Кошелева Е.В.

Вятский государственный университет

610000, г. Киров, ул. Московская, д. 36

Одним из наиболее значимых этапов при создании новых материалов является их синтез. Все большую актуальность приобретают химические методы подготовки оксидных прекурсоров, в том числе - золь-гель. Основное преимущество золь-гель метода заключается в высокой степени гомогенизации исходных компонентов, что достигается благодаря растворению оксидов исходных веществ в растворе. Частицы, полученные золь-гель методом, обладают высокой дисперсностью, что положительно сказывается на их реакционной способности. Кроме того, данный метод позволяет синтезировать вещества со строго заданным стехиометрическим составом.

Для получения оксидных прекурсоров использовали цитратно-нитратный метод. В качестве исходных веществ использовали соли $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), а в качестве вспомогательных веществ использовали лимонную кислоту (ос.ч.) и этиленгликоль (х.ч.).

Промежуточным полупродуктом являются прочные хелатные комплексы, при взаимодействии которых с этиленгликолем образуется разветвлённый сложный эфир. Таким образом получается, что катионы металлов равномерно распределены в резиноподобной полимерной матрице, при сжигании которой и дальнейшей термической обработке получают оксидный продукт.

Полученные оксидные прекурсоры аттестованы методом рентгенофазового анализа (РФА) с использованием порошкового дифрактометра XRD-7000 (Shimadzu). РФА показал наличие рефлексов двух фаз: CaO и Yb_2O_3 . Дополнительное исследование полученных оксидных прекурсоров проводили методом сканирующей электронной (JEOL JSM-6510 LV) и просвечивающей электронной микроскопией (JEOL 2100). Результаты исследования позволили определить, что частицы оксидного прекурсора состоят из большого количества мельчайших кристаллитов, средний размер которых составляет 20-40 нм, т.е. золь-гель подготовка прекурсоров существенно уменьшает размеры кристаллитов оксидной шихты.

Полученная оксидная шихта подвергалась высокотемпературному сульфидированию в потоке аргона, насыщенного сероуглеродом. Все

синтезированные и отожженные образцы были также аттестованы методом РФА. Рентгенофазовое исследование образцов в области составов $(100-x) \text{CaS} - x \text{Yb}_2\text{S}_3$, где $x = 50, 53, 60, 70, 80$ мол.% Yb_2S_3 , показало наличие одной фазы - CaYb_2S_4 , которая кристаллизуется в орторомбической структуре типа Yb_3S_4 , что указывает на образование твердого раствора $\text{CaYb}_2\text{S}_4\text{-Yb}_2\text{S}_3$.

Для сравнения свойств твердых электролитов, полученных как керамическим, так и золь-гель методом, использовался метод измерения электропроводности, который осуществляли двухэлектродным методом с помощью измерителя иммитанса E7-20 на фиксированной частоте 100 кГц в интервале температур от 295 до 800 К. Электропроводность образцов, полученных методом золь-гель увеличивается, на 0,5 порядка по сравнению с образцами, полученными керамическим методом.

Таким образом определили, что для получения оксидных прекурсоров наиболее оптимальным в плане экономичности, энергоемкости, высокой дисперсности, гомогенности полученных оксидов и простоты эксперимента является золь-гель метод.

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДОГО ЭЛЕКТРОЛИТА



Обрубова А.В., Фионина А.А., Анохина И.А., Белова К.Г.

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

Нестехиометрические оксидные фазы имеют большое значение в полупроводниковой технике, гетерогенном катализе, важны для понимания фотоэлектрических, термоэлектрических, магнитных и транспортных свойств. Многие из известных высокопроводящих ионных проводников – перовскитоподобные фазы. Одним из наиболее изученных соединений данного класса является сложный оксид $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}[\text{V}^{\text{O}}_s]_1$, который характеризуется высокими значениями протонной проводимости в области температур 300-500°C. В данной работе изучено влияние на транспортные свойства введения в В-подрешетку оксо-анионной тетраэдрической группы $[\text{PO}_4]$.

Твердофазный синтез образцов $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_{11}$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$) проводили из предварительно прокаленных карбонатов и оксидов соответствующих металлов по стандартной керамической технологии на воздухе при ступенчатом повышении температуры (700-1300°C) и многократных перетираханиях в среде этилового спирта. Рентгеновский анализ использовали как с целью контроля фазового состава полученной системы,