

FTAMP 31.15.27

Д.А. Алтынбекова<sup>1</sup> - негізгі автор, | ©  
А. Сатай<sup>2</sup>, Ш. Султанова<sup>3</sup><sup>1</sup>Магистр, аға оқытушы, <sup>2,3</sup>Студенттер

ORCID

<sup>1</sup><https://orcid.org/0000-0002-8489-320X> <sup>2</sup><https://orcid.org/0009-0005-3497-2304><sup>3</sup><https://orcid.org/0009-0006-6840-904X><sup>1,2,3</sup>М.Х. Дулати атындағы Тараз өңірлік университеті,

Тараз қ., Қазақстан Республикасы

<sup>1</sup>[Altynbekova.1985@inbox.ru](mailto:Altynbekova.1985@inbox.ru)<https://doi.org/10.55956/SXZY2734>

## КҮРДЕЛІ ОКСИДТЕРДІ СИНТЕЗДЕУ ЖӘНЕ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ

**Аңдатпа.** Мақалада күрделі оксид лантан ниобаттары – изопропанол жоғары критикалық ортада ағын реакторда сольвотермалды әдіспен алынды. Сольвотермалды әдіс лантан ортониобаттарын (LaNbO<sub>4</sub>) бір фазалы оксидтерін алуға мүмкіндік береді, олардың фазалық құрамы, құрылымы және морфологиясы физикалық-химиялық әдістерімен сипатталды.

**Тірек сөздер:** жоғары критикалық спирттердегі синтез, күрделі оксидтер, лантан ортониобаты.



Алтынбекова, Д.А. Күрделі оксидтерді синтездеу және қасиеттерін зерттеу [Мәтін] / Д.А. Алтынбекова, А. Сатай, Ш. Султанова // Механика және технологиялар / Ғылыми журнал. – 2024. – №1(83). – Б.320-323. <https://doi.org/10.55956/SXZY2734>

**Кіріспе.** Қазіргі таңда, дүниежүзінің көптеген елдерінде энергетикалық стратегия аясында жаңартылатын энергия көздерін кеңейту және энергия тиімділігін арттыру саласында көптеген жұмыстар жүргізілуде. Сонымен бірге, соңғы жылдары әртүрлі электрохимиялық құрылғыларда, қатты оксидті отын элементтерінде және сутегін бөлу кезіндегі мембраналарда қолданылатын протон өткізгіш күрделі оксидтерді синтездеу ғалымдардың өзекті мәселелерінің біріне айналып отыр.

Соңғы жылдары, қатты оксидті отын элементтерінде (ҚООЭ) электролиттер ретінде пайдалануға арналған ең көп таралған керамикалық материалдар флюорит және перовскит құрылымды болып екі түрде кездеседі. Флюорит құрылымды оттегі ионының өткізгіштігі әдеби шолулардан белгілі иттриймен тұрақтандырылған цирконий диоксиді (YSZ) және Sm:CeO<sub>2</sub> немесе Gd:CeO<sub>2</sub> сияқты церий негізіндегі материалдар [1,2], ал лантан галлаты Sr, Mg металдарымен допирленген және BaCe<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (BCY) негізіндегі күрделі оксидтер перовскит құрылымды, сонымен бірге, оксид және протон өткізгіш [3,4] болып табылады. Жақында шеелит құрылымды материалдардың иондық өткізгіштігі дәлелденді. Norby мен Hausgrudтың [5] протон өткізгіш ретінде акцепторлармен допирленген лантан ортониобаты LaNbO<sub>4</sub> туралы жұмысынан кейін, лантан ортониобаты негізіндегі керамикаға [4,6-8] көп көңіл бөлінді

және бұл зерттеушілердің қызығушылығын арттырды. Ғылыми зерттеулерге сүйенсек, лантан ортониобаттары аралас протон және ион өткізгіштік қасиеті бар, сонымен бірге, әртүрлі орталарда термохимиялық тұрақты, ҚООЭ мен сутегі бөлудегі мембраналарда қолданылатын материалдардың құрамдас бөліктері ретінде пайдалану мүмкіндігі жоғары перспективалы материалдар ретінде сипатталады [9,10].

**Зерттеу шарттары мен әдістері.** Жоғары тұрақтылыққа қарамастан, лантан ортониобаттары  $\text{LaNbO}_4$  протон өткізгіштігі жағынан барий цераттар мен цирконаттарынан төмен, сондықтан лантанды жартылай валенттілігі және иондық радиусы үлкен катиондармен допирлеу арқылы жаңа композиттер синтездеу осы қасиеттерді жақсартады.

Сирек жер металдарының ортониобаттарын  $\text{LaNbO}_4$  синтездеу үшін әртүрлі әдістер қолданылады: қатты фазалы синтез, шашыратқыш пиролиз, механохимиялық синтез. Солардың ішінде, қатты фазалы агломерациялаудың ең көп тараған әдісі әртүрлі қосылыстағы Се және Yb қоспалары бар лантан ортониобаттарының күрделі оксидтерін алуға мүмкіндік береді.  $\text{La}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Yb}_y\text{NbO}_4$  үлгісі  $1200^\circ\text{C}$  күйдіруден кейін бір фазалы болып түзіледі; бұл жағдайда перовскит торы бастапқы  $\text{LaNbO}_4$ -пен салыстырғанда допирленген церий мен иттербий катиондарының мөлшеріне байланысты әртүрлі дәрежеде алынады. Алынған тығыз үлгілер құрғақ ауада да, ылғалды ауада да, 5%  $\text{H}_2\text{-N}_2$  ылғалды атмосферада да допирленбеген  $\text{LaNbO}_4$ -пен салыстырғанда 1-2 рет жоғары өткізгіштікке ие [11].

Әдебиеттік шолуларда  $\text{La}_{0.895}\text{Ca}_{0.005}\text{Me}_{0.1}\text{NbO}_{4\pm\delta}$  материалын, мұндағы  $\text{Me}=\text{Ce, Pr, Mn, W, Cr}$  одан әрі допирлеу кезінде де, бір фазалы материалдар алуға мүмкіндік бермегендігін көрсетеді. Құрамында W және Cr бар үлгілерден басқа барлық үлгілер үшін  $1150^\circ\text{C}$  күйдіруден кейін лантан ортониобатының моноклиникалық фазасы түзіледі. Mn қосылған үлгі үшін  $\text{LaNbO}_4$  тетрагональды құрылымы анықталады. 10% Pr енгізілген жағдайда ерігіштік шегіне жетеді, одан әрі енгізілген Pr 20% дейін жоғарылау  $\text{Pr}_5\text{O}_9$  түріндегі қоспаның пайда болуына әкеледі. Се допирленген үлгінің өткізгіштігі, Pr жоғары  $\text{pO}_2$  және жоғары температурада негізінен электронды болады, ал төмен  $\text{pO}_2$  және температурада ол ионды болады. Сонымен бірге,  $\text{LaNbO}_4$  күрделі оксидтерге Се және Pr металдарымен допирлеу агломерациялық белсенділікті арттыруға мүмкіндік береді [12].

**Зерттеу нәтижелері және оларды талқылау.** Лантан ортониобаттарының А-катионын металдармен допирлеу өткізгіштікті арттыруға мүмкіндік береді, алайда қатты фазалы әдісімен синтездеудің жоғары температура, көп сатылы жүйе, энергия шығыны және қосымша қоспалардың түзілуі сияқты кемшіліктері бар.

Лантан ортониобаты негізіндегі күрделі оксидтерді сольвотермалды әдіспен жоғары критикалық жағдайда синтездеу, басқа әдістермен салыстырғанда агломерация температурасын және синтез ұзақтығын төмендетуге, сонымен бірге, экологиялық таза және экономикалық тиімділікті арттыруға мүмкіндік беретін айырмашылығымен белгілі. Жоғары критикалық сұйықтықтардағы синтез өзінің бірегей қасиеттеріне байланысты (тұтқырлығы төмен, беттік керілудің болмауы, ерітіндінің аса қанығуы) синтез шарттарын өзгерту арқылы (температура мен қысым, бастапқы ерітінділердің концентрациясы және т.б.) қажетті қасиеттері бар заттарды алуға мүмкіндік береді.

Осыған байланысты, бұл жұмыста лантан ортониобаты  $\text{LaNbO}_4$  негізінде А-катиондары кальций (Ca) және В – катионы титан (Ti) металдарымен

допирленген материалдарды синтездеу, алынған материалдардың қасиеттерін зерттеу мақсат етіп қойылды. Бұл жұмыста күрделі оксидтер  $\text{La}_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{NbO}_4$  және  $\text{La}_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{Nb}_{0.98}\text{Ti}_{0.02}\text{O}_{4-\delta}$  алғаш рет ағынды реакторда  $400^\circ\text{C}$  температурада жоғары критикалық изопропанол ортасында 120 атм. және 5 мл/мин тұз ерітіндісінің беру жылдамдығы және еріткіш 9 мл/мин жүйесіндегі қысыммен синтезделді.

Синтезделген материалдар ауада  $700\text{--}1300^\circ\text{C}$  температурада 4 сағат бойы күйдірілді. Протонды және жалпы өткізгіштікті өлшеу үшін алынған үлгілер  $800^\circ\text{C}$  және 50 МПа Ar тоғымен ықшам зертханалық ыстық преста 15 минут бойы агломерацияланды, содан кейін  $1100^\circ\text{C}$  температурада 4 сағат бойы күйдірілді. Алынған материалдардың құрылымы, текстурасы және морфологиясы XRD, Раман спектроскопиясы, элементтік талдаумен SEM және ТЕМ, кедергі спектроскопиясы сияқты физикалық-химиялық әдістер кешенімен зерттелді. Оттегінің қозғалғыштығы оттегінің С18-мен температуралық бағдарламаланған изотоп алмасу әдісімен зерттелді.

**Қорытынды.** Жоғары критикалық спирттерді қолдану лантандық ортониобаттарды алуға мүмкіндік берді, ал Ca және Ti катиондарымен допирлеу  $\text{La}_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{NbO}_4$  моноклиникалық фазасының тұрақтануына әкеледі. Жалпы алғанда, жоғары критикалық сұйықтықтардағы күрделі оксидтерді синтездеудің бұл әдісін протон өткізгіш мембраналардың компоненттерін дайындау үшін қолдануға болады.

#### Әдебиеттер тізімі

1. Brett D.J.L., Atkinson A., Brandon N.P., Skinner S.J. Intermediate temperature solid oxide fuel cells // Chem. Soc. Rev., 37 (2008) 1568e1578.
2. Wincewicz K.C., Cooper J.S. Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives // J. Power Sources, 140 (2005) 280e296.
3. Jacobson A.J. Materials for solid oxide fuel cells // Chem. Mater., 22 (2010) 660e674.
4. Orera A., Slater P.R. New chemical systems for solid oxide fuel cells // Chem. Mater., 22 (2010) 675e690.
5. Fabbri E., Pergolesi D., Traversa E. Materials challenges toward protonconducting oxide fuel cells: a critical review // Chem. Soc. Rev. 39 (2010) 4355e4369.
6. Mielewczyk-Gryn A., Gdula-Kasica K., Kusz B., Gazda M. High temperature monoclinic-to-tetragonal phase transition in magnesium doped lanthanum ortho-niobate // Ceram. Int. 39 (2013) 4239e4244.
7. Mokkelbost T., Kaus I., Haugrud R., Norby T., Grande T., Einarsrud M.A. Hightemperature proton-conducting lanthanum ortho-niobate-based materials. Part II: sintering properties and solubility of alkaline earth oxides // J. Am. Ceram. Soc. 91 (2008) 879e886.
8. Haugrud R., Norby T. Proton conduction in rare-earth orthoniobates and orthotantalates // Nat. Mater., 56 (2006) 193.
9. Tsipis E.V., Munnings C.N., Kharton V.V. Solid State Ionics. 177, 1015–1020 (2006).
10. Amezawa K., Kitajima Y., Tomii Y., Yamamoto N. High-Temperature Protonic Conduction in  $\text{LaP}_3\text{O}_9$  // Electrochem. Solid-State. 2004. P. 252-263.
11. Cao Y., Chi B., Pu J., Jian L. Effect of Ce and Yb Co-doping on conductivity of  $\text{LaNbO}_4$  // Journal of the European Ceramic Society 2014. P. 1981-1988.
12. Solís C., Serra J.M.. Adjusting the conduction properties of  $\text{La}_{0.995}\text{Ca}_{0.005}\text{Nb}_{4-\delta}$  by doping for proton conducting fuel cells electrode operation // Solid State Ionics 190. 2011. P. 38-45.

Материал редакцияға 22.12.23. түсті.

Д.А. Алтынбекова<sup>1</sup>, А. Сатай<sup>1</sup>, Ш. Султанова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Таразский региональный университет имени М.Х. Дулати, г.Тараз, Казахстан

#### СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ

**Аннотация.** В статье рассмотрены вопросы синтеза сложных оксидов – ниобатов лантана с использованием спиртовых растворов солей соответствующих металлов сольвотермальным методом. Сольвотермальный метод позволяет получить однофазные оксиды ортониобатов лантана, фазовый состав, структура и морфология которых были охарактеризованы физико-химическими методами.

**Ключевые слова:** синтез в сверхкритических спиртах, сложные оксиды, ортониобат лантан.

D.A. Altynbekova<sup>1</sup>, A. Satay<sup>1</sup>, Sh. Sultanova<sup>1</sup>

<sup>1</sup>M.Kh. Dulaty Taraz Regional University, Taraz, Kazakhstan

#### SYNTHESIS AND STUDY OF THE PROPERTIES OF COMPLEX OXIDES

**Abstract.** Complex oxides, lanthanum niobates, have been synthesized using alcoholic solutions of salts of the corresponding metals by the solvothermal method. The solvothermal method makes it possible to obtain single-phase oxides of lanthanum orthoniobate, the phase composition, structure and morphology of which have been characterized by physico-chemical methods.

**Keywords:** synthesis in supercritical alcohols, complex oxides, lanthanum orthoniobate.