PRECURSORI HETEROMETALICI PENTRU MATERIALE OXIDICE NANOSTRUCTURATE

Radu STAFI, Facultatea de Chimie şi Tehnologie Chimică

In this work nanocrystalline structures of $Ln_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_3$ (LSCF1), $Ln_{0,8}Sr_{0,2}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_3$ (LSCF2) and $Sm_{0,5}Sr_{0,5}CoO_3$ (SSC) have been synthesized by thermolysis of heterometallic precursors. The precursors have been prepared by using aminopolycarboxylate (DTPA, EDTA, CDTA and NTA) as chelates and nitrates or acetates as metal source. Pure perovskite phase was completely formed after thermal treatment of the samples to 800 ºC, followed by a 6 h annealing in air. The composition and morphology of resulted powders were characterized by means of modern techniques SEM, XRD, XPS and EDX.

Tehnologia pilelor de combustie s-a dezvoltat foarte mult în ultimii ani, ca o mare promisiune în economia energetică a viitorului. Cercetarea a fost efectuată în colaborare, între Institutul de Chimie Fizică „Ilie Murgulescu" Bucureşti, România, şi Universitatea de Stat din Republica Moldova. Obiectivul esențial al cercetării − investigarea de noi materiale oxidice nanostructurate în scopul creşterii performanțelor pilelor de combustie cu electrolit oxid solid (SOFC) prin utilizarea acestora drept catozi în astfel de pile.

În scopul sintezei materialelor oxidice tri- (Sr-Ln-Co-O) sau tetrametalice (Sr-Ln-Co-Fe-O) (Ln=La(III), Nd(III), Sm(III)) pentru cato-

zii pilelor de combustie cu electrolit oxid solid, au fost utilizați diferiți aminopolicarboxilați (APC) în calitate de agenți de chelatare a speciilor metalice în precursori (APC = ionii nitrilotriacetat (nta^{3-}), etilendiamintetracetat ($edta^{4-}$), ciclohexan-1,2-diamintetraacetat ($cdta^{4-}$) şi dietilentriaminpentaacetat).

Oxizii micşti din seria Sr-Ln-Co-O (SLC) şi Sr-Ln-Co-Fe-O (SLCF) au fost obținuți la piroliza precursorilor tri- sau tetrametalici. Regimul termic optim determinat şi utilizat a fost următorul:

20-150 ^{o}C - 2 ^{o}C/min (65 min), 150 ^{o}C - palier (90 min)

150 ^{o}C -350 ^{o}C - 1,7 ^{o}C/min (120 min)

350 ^{o}C - 800 ^{o}C - 2 ^{o}C/min (175 min), 800 ^{o}C - palier (360 min)

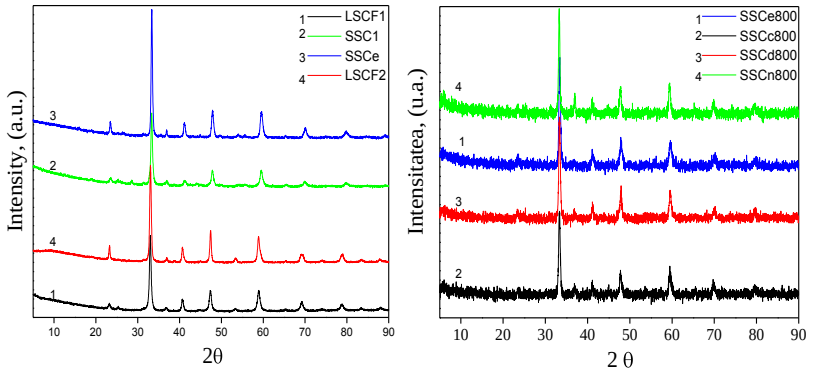


Fig. 1. Imaginile de difracție ale reziduurilor obținute la calcinarea precursorilor până la 800 ^{o}C

Pe baza difracției cu raze X (XRD) a reziduurilor anorganice obținute s-a demonstrat că compoziția lor depinde puțin de natura ligandului APC din precursori (Fig.1), cei mai potriviți pentru obținerea sistemelor oxidice cu rețea cubică perovskitică, dovedindu-se a fi complecşii cu liganzii $cdta^{4-}$ şi $dtpa^{5-}$, (LSCF 1 şi LSCF2 obținute din $La^{III}_{0,5}Sr_{0,5}Co^{III}_{0,8}Fe^{III}_{0,2}(dtpa)$ şi $La^{III}_{0,8}Sr_{0,2}Co^{II}_{0,8}Fe^{III}_{0,2}$ (dtpa) corespunzător, SSC1 – din $Sm^{III}_{0,5}Sr_{0,5}Co^{II}(dtpa)_2$, SSC(n,e,c,d) – din $Sm^{III}_{0,5}Sr_{0,5}Co^{III}(nta)_2$, $Sm^{III}_{0,5}Sr_{0,5}Co^{III}(edta)$, $Sm^{III}_{0,5}Sr_{0,5}Co^{III}$ (cdta) şi $Sm^{III}_{0,5}Sr_{0,5}Co^{III}(dtpa)$ respectiv).

Analiza elementală, a materialelor oxidice obținute, efectuată cu ajutorul spectroscopiei EDX a demonstrat că conținutul de carbon este la nivel de impurități (Fig.2).

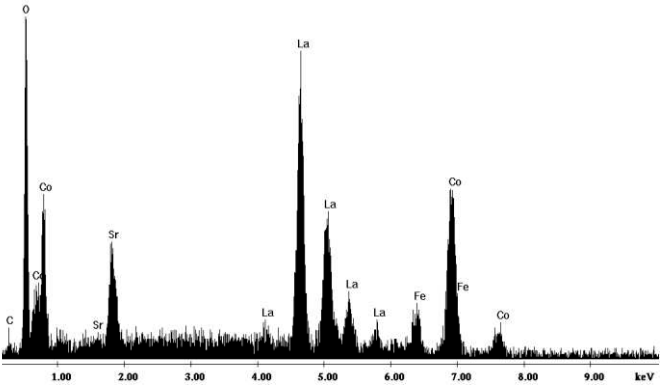


Fig. 2. Spectrul EDX demonstrând analiza elementală pentru proba LSCF2

Chimia suprafeței reziduurilor obținute la degradarea termică a precursorilor a fost analizată cu ajutorul spectroscopiei de fotoelectroni (XPS). Probele au fost investigate din punctul de vedere al compoziției calitative şi cantitative a suprafețelor cu ajutorul unui echipament de ultima generație Quantera PHI-ULVAC (SUA-Japonia). Spectrele generale arată că toate elementele prezente în precursorii anorganici inițiali au fost regăsite pe suprafața materialelor oxidice (Fig.3).

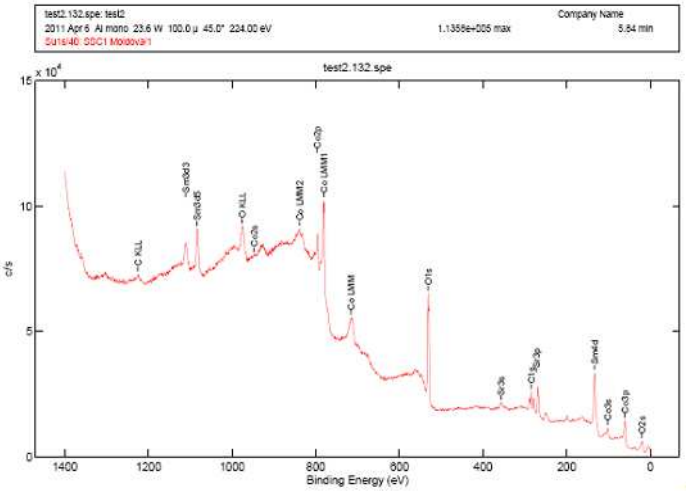


Fig. 3. Spectrul XPS a reziduului (SSC1) obținut la calcinarea $Sm^{III}_{0,5}Sr_{0,5}Co^{II}(dtpa)_2$ până la 800 ^oC

Analiza SEM a materialelor anorganice obținute la calcinarea precursorilor LSCF2 ($La^{III}_{0,8}Sr_{0,2}Co^{II}_{0,8}Fe^{III}_{0,2}$(dtpa)), SSCc, SSCn evidențiază o morfologie globulară având dimensiunile granulelor cuprinse în intervalul 50-250 nm.

Cele mai mici şi omogene granule au fost înregistrate pentru oxizii heterometalici rezultați la calcinarea precursorilor cu liganzii $cdta^{4-}$ şi $dtpa^{5-}$.

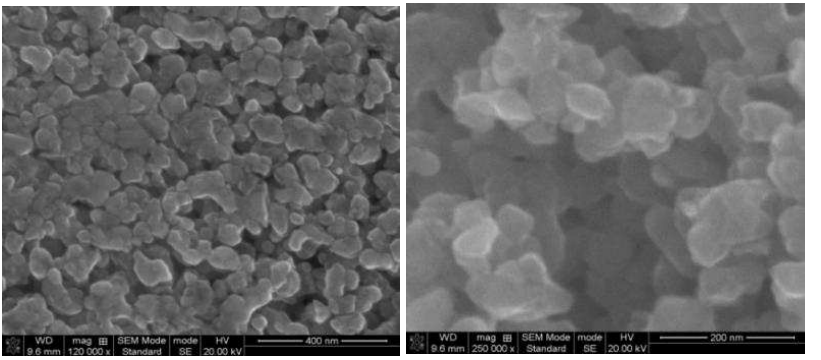


Fig. 4. Imaginile SEM pentru proba LSCF2

După cum se observă din Fig.5, cea mai înaltă conductivitate pentru sistemului cu oxidul trimetalic $Sm_{0,5}Sr_{0,5}CoO_3$ a fost înregistrată la cel obținut la termoliza precursorului $Sm^{III}_{0,5}Sr_{0,5}Co^{III}$(cdta).

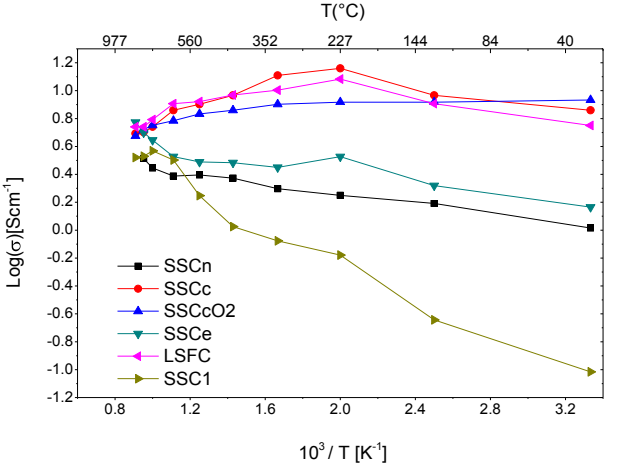


Fig. 5. Dependența conductivității electrice de temperatură

Studiul comparativ al conductivității electrice a sistemelor oxidice trimetalice a demonstrat că aceasta depinde de natura ligandului din componența precursorului inițial şi descreşte în ordinea:

cdta > edta > nta > dtpa

Recomandat
Ion BULIMESTRU, dr., conf. univ.