

3. Крутько И.Г. Физико-химические основы извлечения сероуглерода из головной фракции сырого бензола химическим методом / И.Г. Крутько, А.В. Кипря, В.А. Колбаса, А.С. Комаров, К.А. Сацюк // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: Хімія і хімічна технологія. — 2010. — Вип. 14 (162). — С. 85–90.

© Крутько И.Г., Кипря А.В., Комаров А.С., 2011

Надійшла до редколегії 28.02.2011 г.

УДК 666.546.714

Ю. С. Прилипко (ДонНТУ)

ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ УСЛОВИЯМИ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВАМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МАНГАНИТОПЕРОВСКИТОВ

Рассмотрены некоторые технологические особенности получения магниторезистивных материалов. Показано их влияние на свойства манганитов.

Ключевые слова: твердофазный синтез, совместное осаждение, распылительный гидролиз, редкоземельные манганитоперовскиты, магниторезистивные свойства, дисперсность.

В последнее время повышенный интерес уделяется изучению металлооксидных твердых растворов редкоземельных манганитов состава $A_xV_{1-x}MnO_3$ (А — редкоземельный металл, В — щелочно-земельный металл), обладающих колоссальным магниторезистивным (MR) эффектом. Высокая чувствительность удельного сопротивления к магнитному полю, и наличие большого числа сосуществующих фазовых состояний делает их привлекательным объектом исследований в направлении использования указанных функциональных свойств в высокочувствительных сенсорах магнитного поля или тока [1–3].

Однако многочисленные исследования редкоземельных манганитов касаются, в основном, изучению широкого спектра физических свойств, а технологии изготовления порошковых материалов практически не уделяется внимания, хотя она является неотъемлемой частью создания эффективных материалов и играет исключительную роль в формировании разнообразных структурно-чувствительных свойств.

Для получения экспериментальных партий редкоземельных манганитов и проведения их сравнительного анализа использовали метод твердофазного взаимодействия оксидов и карбонатов (керамическая технология), а также некоторые методы растворной химии — совместное осаждение и распылительный гидролиз. Принципиальное различие перечисленных технологий заключается в способе приготовления смеси исходных компонентов (шихты), а завершающий этап одинаков — гомогенизирующий синтез методами порошковой металлургии.

На первом этапе исследований при поиске оптимальных составов манганитов наиболее широко использовалась керамическая технология из-за своей относительной простоты и универсальности. Для её реализации

необходимо выполнение следующих технологических операций: выбор, подготовка исходных оксидов и карбонатов и их анализ на содержание основного вещества; механическое смешивание — измельчение компонентов в соотношениях согласно реализуемого состава; синтез при температурно-временных условиях, обеспечивающих образование структуры перовскита; диспергирование синтезированного материала и последующая аттестация.

При несомненной важности всех взаимосвязанных между собой стадий технологического процесса керамической технологии наиболее ответственной является операция смешивания — измельчения смеси исходных компонентов и диспергирования синтезированного материала. Качественное приготовление шихты позволяет повысить её однородность и дисперсность и, как следствие, реакционную способность при синтезе, а тонкое измельчение материала увеличивает его активность в результате, как уменьшения размеров частиц, так и деформации кристаллической решетки, что приводит к повышению скорости гетерофазных процессов при спекании изделий.

Смешивание — измельчение исходного оксидно-карбонатного сырья и диспергирование готового материала осуществляли в планетарной мельнице. Мелющие тела в ней совершают сложное движение в результате двойного вращения рабочих агатовых барабанов: вместе с опорным диском (на котором укреплены барабаны) и вокруг собственной оси. Ударная сила мелющих агатовых тел в несколько раз превышает силу ударов шаров в шаровой мельнице, что и предопределяет более высокую эффективность диспергирования в планетарных мельницах по сравнению с шаровыми. К тому же обеспечивается высокая степень чистоты шихты и материала по примесному составу.

Для выяснения влияния наноразмерностей порошков на формирование свойств редкоземельных манганитов увеличился спрос на химические технологии получения материалов. Методы растворной химии позволяют

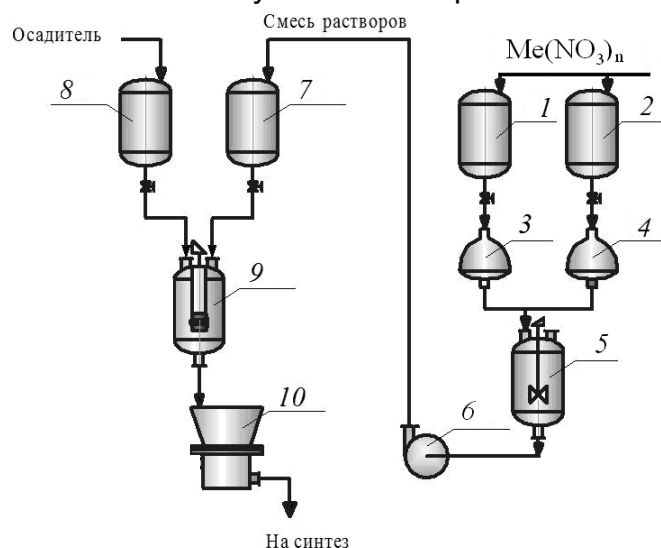


Рис. 1. Схема установки получения манганитов по химической технологии: 1, 2 — сборники растворов; 3, 4 — автоматические дозаторы; 5 — смеситель растворов; 6 — насос; 7 — напорная ёмкость; 8 — сборник раствора осадителя; 9 — реактор-осадитель; 10 — нутч-фильтр

непосредственно синтезировать порошки целевого продукта (минуя получение индивидуальных керамикообразующих компонентов) с различной дисперсностью частиц наноразмеров (20–60 нм), что не обеспечивается керамической технологией (100 нм и выше).

Используемые нами методы совместного осаждения и распылительного гидролиза (рис. 1, 2) основаны на соосаждении малорастворимых соединений за счет различных химических реакций взаимодействия щелочного агента (смесь растворов карбоната и гидроксида аммония) с водными растворами солей, содержащих катионы разных металлов в необходимом соотношении. Изготовление исходной шихты

Отсутствие помольных операций при

обеспечивает высокую чистоту конечных продуктов. Изменением условий осаждения (скорость подачи растворов, число оборотов мешалки, температура, рН среды) регулируется дисперсность прокаленных порошков.



Рис. 2. Схема реактора для осаждения по методу распылительного гидролиза: 1 – ультразвуковой диспергатор; 2 – штуцер для подачи сложного осадителя; 3 – штуцер для выхода паров NH_4NO_3

использовали. Химическое взаимодействие протекает, в основном, в пространстве реактора, что обеспечивает улетучивание большей части нежелательного NH_4NO_3 в процессе осаждения. После окончания слива растворов, суспензию перемешивали и после дозревания и проверки полноты осаждения сливали на нутч-фильтр или другое фильтрующее оборудование для отжима и промывки. Затем пасту сушили и подвергали термообработке.

Дериватографические и кинетические исследования процесса синтеза манганит лантана $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1,1}\text{O}_{3\pm\delta}$ [4, 5] свидетельствуют о сложности образования структуры перовскита, что вызвано в первую очередь высоким содержанием марганца в составе (до 40% масс.), имеющего множество термодинамических модификаций, и изменяющего степень окисленности при термообработке в широких пределах. Для расшифровки происходящих процессов и оценки роли способа приготовления порошков при синтезе использовали рентгенофазовый анализ (табл. 1) Оценивая полученные результаты следует отметить, что наиболее легкосинтезируемыми являются совместноосажденные порошки (800°C x 11 ч.; 900°C x 10 ч.), а механически приготовленные смеси требуют значительно более высоких температур и продолжительности синтеза. Устойчивая перовскитная структура керамической шихты может быть получена при 1300°C x 8 ч. (синтез в виде порошка) и при 1000°C x 12 ч., 1300°C x 6 ч. (синтез в виде таблеток), что находится на незначительном удалении от условий спекания керамики ($1430\text{--}1450^\circ\text{C}$). Технологические сложности синтеза по керамической технологии вызваны, как показывает опыт получения многих высокотехнологичных материалов [6], её высокой чувствительностью к физико-химическому состоянию исходного сырья (La_2O_3 , $\text{LaO}\cdot 1$; SrCO_3 , ч.д.а.; Mn_3O_4 , ч.д.а.), которое практически невозможно стандартизировать на длительный период времени. Результаты по синтезу манганитов подтверждают предпочтительность использования методов растворной химии при получении относительно простых по количеству компонентов редкоземельных манганитоперовскитных составов.

Таблица 1. Результаты РФА манганит лантановой системы $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1,1}\text{O}_{3\pm\delta}$ при различных условиях синтеза

Предыстория получения материала	T , °C	Выдержка τ , ч.	Содержание перовскита %	Компоненты второй фазы, %					
				Mn_3O_4	Mn_2O_3	$\text{La}(\text{OH})_3$	La_2CO_3	SrCO_3	SrMnO_3
порошок, полученный по керамической технологии	1300	4	85	5	-	8	-	-	-
		8	100	-	-	-	-	-	-
керамика из порошков, полученных по керамической технологии	800	7	40	-	10	-	40	10	-
	900		45	-	10	35	-	5	5
	1000	7	60	-	5	25	-	5	5
		12	100	-	-	-	-	-	-
	1100	7	75	5	-	15	-	-	5
		10	100	-	-	-	-	-	-
	1300	4	90	5	-	5	-	-	-
		6	100	-	-	-	-	-	-
порошки, полученные совместным осаждением	800	7	65	-	15	15	-	5	5
		11	100	-	-	-	-	-	-
	900	7	70	-	10	10	-	5	5
		10	100	-	-	-	-	-	-
порошки, полученные распылением смеси растворов в сложный осадитель	800	7	30	10	5	5	30	15	5
	900		50	-	10	20	-	20	-
	1000	9	100	-	-	-	-	-	-

Влияние температуры синтеза на магниторезистивные свойства изучали на нанопорошках состава $\text{Nd}_{0,6}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1,1}\text{O}_{3\pm\delta}$, полученных совместным осаждением нитратных солей соответствующих металлов [7, 8].

Методами низкотемпературной абсорбции аргона и сканирующей электронной микроскопии (SEM) установлено, что повышение температуры синтеза ($t_{\text{син.}}$) от 600 до 1000°C приводит к уменьшению удельной поверхности ($S_{\text{уд.}}$) и увеличению размера наночастиц (D) от 10 до 80 нм согласно зависимостям, приведенным на рис. 3. Особенно сильное укрупнение частиц наблюдается в интервале температур 900–1000°C.

Повышение температуры синтеза и увеличение размера частиц приводит к увеличению плотности (γ) прессовок, увеличению температуры Нееля (T_N), размытию температуры Кюри (T_C), удельного

сопротивления (ρ_0) при 77 К, что следует из температурной зависимости магнитной восприимчивости χ и ρ_0 (рис. 4). Наблюдаемые два перегиба на кривой $\chi(T)$ взаимосвязаны с T_N и T_C и магнитной неоднородностью прессовок. Характер зависимости $\rho(T)$ указывает на полупроводниковый тип туннельного вида проводимости при межчастичном взаимодействии.

Неоднородность распределения частиц по размеру и существование зависящего от температуры оптимального размера ферромагнитных гранул, между которыми происходит туннелирование, объясняет немонотонный характер зависимости MR — эффекта от размера наночастиц (рис. 5). Представленные результаты показывают возможность управления магниторезистивными свойствами манганитов варьированием размером частиц не только за счет используемых методов получения порошков, но и за счет изменения температуры их синтеза.

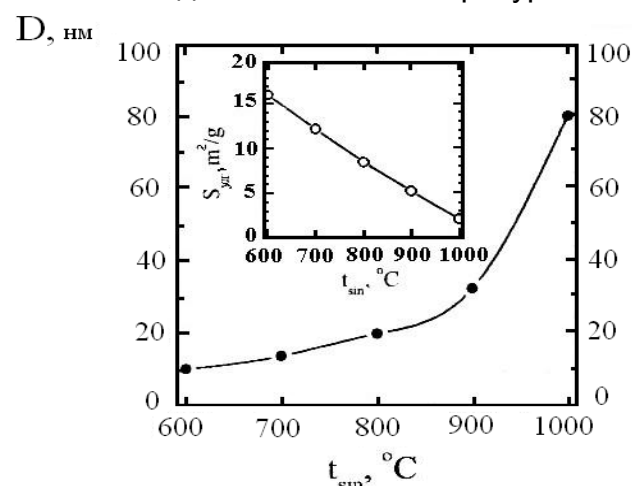


Рис. 3. Влияние температуры синтеза на $S_{\text{уд}}$. (вставка) и размер наночастиц D

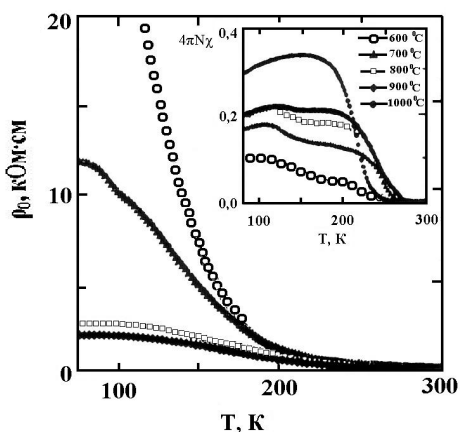


Рис. 4. Температурные зависимости удельного сопротивления ρ_0 и магнитной восприимчивости χ (вставка) прессовок $\text{Nd}_{0,6}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1,1}\text{O}_{3\pm\delta}$

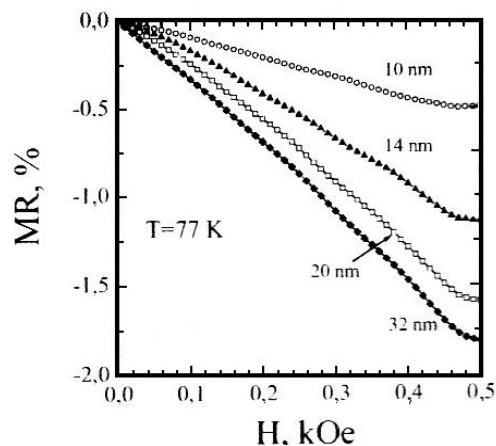


Рис. 5. Зависимости магниторезистивного эффекта от магнитного поля и различного размера частиц

Проведенные экспериментальные исследования позволяют разобраться в технологических особенностях и возможностях разнообразных технологий в формировании структурно-чувствительных физических свойств твердых растворов редкоземельных манганитов, перспективных для практического применения. Размерная зависимость наиболее значимых для манганитперовскитов магниторезистивных свойств даст возможность ответить на главные вопросы: следует ли производить данный материал или класс материалов с нанодисперсной структурой, и как изменить материал (например, состав) или способ его получения, чтобы выигрыш от изменения структуры стал ощутимым.

Литература

1. Нагаев Э.Л. Манганиты лантана и другие магнитные проводники с гигантским магнитосопротивлением / Э.Л. Нагаев // Успехи физических наук. — 1996. — Т. 166. — № 8. — С. 833–858.
2. Акимов Г.Я. Особенности физических свойств нанокристаллических образцов $(\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35})_{0,8}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_{3\pm\delta}$, полученных с использованием холодного изостатического прессования / Г.Я. Акимов, С.Ю. Прилипко, Ю.Ф. Ревенко, В.М. Тимченко // Физика твердого тела. — 2009. — Т. 51. — Вып. 4. — С. 727–728.
3. Пащенко В.П. Колоссальные магнито- и барорезистивные эффекты в нанопорошковых прессовках, мезо- и наноструктурных керамике и пленке $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1,1}\text{O}_{3\pm\delta}$ / В.П. Пащенко, Ю.Ф.Ревенко, А.В. Пащенко, В.Н. Варюхин и др. // Физика и техника высоких давлений. — 2006. — Т. 16, № 1. — С. 72–80.
4. Забелина А.Э. Особенности синтеза манганит-лантановых перовскитов / А.Э. Забелина, Ю.С. Прилипко // Вісник Донбаської національної академії і архітектури. — 2007. — Вип. 4 (66). — С. 36–39.
5. Пащенко В.П. Влияние высоких гидростатических давлений на свойства магниторезистивных нанопорошковых прессовок $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1,1}\text{O}_{3\pm\delta}$ / В.П. Пащенко, Ю.Ф.Ревенко, А.В. Пащенко, А.А. Шемяков, В.Н. Варюхин, Н.Г. Касатка, С.Ю. Прилипко, Ю.С.Прилипко, Н.Г.Кисель // Физика и техника высоких давлений. — 2007. — Т. 17, № 7. — С. 42–51.
6. Прилипко Ю.С. Функциональная керамика. Оптимизация технологии: Монография. — Донецк: Норд-Пресс, 2007. — 492 с.
7. Pashenko A.V. Influence of synthesis temperature for nanopowder rare-earth manganitoperovskites on their dispersivity, structure and magnetoresistive properties / Pashenko A.V., Pashenko V.P., Prilipko Yu.S., Prilipko S.Yu., Revenko Yu.F. and other. // Abstr. of Intern. conf. «Functional materials». — Simferopol, 2009. — P. 145.
8. Пащенко А.В. Нанопорошковые редкоземельные манганитперовскиты с колоссальным магнитосопротивлением: влияние размера наночастиц на функциональные свойства / А.В. Пащенко, С.Ю. Прилипко, В.П. Пащенко, Ю.С. Прилипко, Ю.Ф. Ревенко, А.А.Шемяков, В.П. Комаров // Тез. междунар. конф., «Функциональные и конструкционные материалы». — Донецк: НТЦ «Реактивэлектрон» НАН Украины, 2009. — С. 51.

© Прилипко Ю.С., 2011

Надійшла до редколегії 28.02.2011 г.