

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ФИЗИКО–ХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАНГАНИТА ЛАНТАНА–СТРОНЦИЯ

*Л.А. Пережогина, С.А. Домрачева, Н.Н. Лаптев, А.П. Ткаченко,
Л.А. Чебурина, А.В. Устюгов*

Российский федеральный ядерный центр —
ВНИИ технической физики имени академика Е.И. Забабахина, г. Снежинск

Исследовано влияние параметров стартового раствора и режима обжига прекурсора при синтезе манганита лантана–стронция гель–цитратным методом на физико–химические свойства синтезированного порошка МЛС, его адгезию к электролиту и удельную электропроводность. Установлены оптимальные условия для получения однофазного порошка МЛС с орторомбической структурой, вырожденным ИК–спектром в области 300–600 см⁻¹ и долей четырехвалентного марганца $Mn^{4+}/Mn_{общ} = 46,6\%$. В зависимости от режима припекания возможно получение катода с удельной проводимостью от 85 до 140 См/см.

Исследования последних лет показали перспективность использования гель–цитратного метода для приготовления порошков сложных оксидов разнообразных составов, обладающих широким спектром электрических, электрохимических и физических свойств, в том числе материалов для катодов ТОГЭ. Суть метода заключается в получении аморфного прекурсора из раствора, содержащего цитратные комплексы металлов, и последующем обжиге до образования однофазного порошка со структурой перовскита. Гомогенность в водных растворах сохраняется и в предшественниках оксидных керамических порошков (аморфных прекурсорах), и в конечных кристаллических продуктах, что позволяет получать допированные оксиды высокой однородности, с точно заданной стехиометрией, с минимальным содержанием примесей и с субмикронным размером частиц.

Цель настоящей работы — исследование влияния условий синтеза на физико–химические и электрические характеристики манганита лантана–стронция.

1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Гель–цитратным методом синтезированы оксидные керамические порошки МЛС стехиометрии $La_{0,6}Sr_{0,4}MnO_3$.

Были приготовлены два раствора:

- раствор–I: оксид лантана марки ЛаО–Д, прокаленный при 1100 °С, $Sr(NO_3)_2$, $Mn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ были растворены в азотной кислоте (1 М раствор) в необходимом соотношении.
- раствор–II: лимонная кислота растворялась в 25 %-м растворе аммиака (1М раствор).

Исследовались три варианта мольных соотношений: металл : лимонная кислота — 1 : 1; 1 : 2; 1 : 2,5. Растворы нитратов металлов и лимонной кислоты

объединяли при постоянном перемешивании; pH стартового раствора довели до нужного значения азотной кислотой (1 : 1) или 25 %-м раствором аммиака. Исследовали три диапазона значений pH стартового раствора — 1, 3–4, 7 для каждого мольного соотношения металл : лимонная кислота. Приготовлены 7 вариантов стартовых растворов цитратных комплексов La, Mn и Sr. Далее растворы при постоянном перемешивании упаривались до получения вязкой массы, которая при дальнейшем нагревании воспламенялась и сгорала. В результате получался промежуточный рентгеноаморфный порошок (прекурсор). Прекурсор подвергался обжигу в три стадии, режимы обжига представлены в табл. 1.

Таблица 1

Условия синтеза, содержание Mn^{4+} масс. %, плотность синтезированных порошков МЛС и удельная электропроводность изготовленных из них катодов

$M_{мет} : M_{к}$	Условия синтеза		Среда стартового раствора								
			pH 1			pH 3–4			pH 7		
	$T, ^\circ C$	$\tau, ч$	$Mn^{4+}, \%$	$\sigma, СМ/СМ$	$\rho, г/СМ^3$	$Mn^{4+}, \%$	$\sigma, СМ/СМ$	$\rho, г/СМ^3$	$Mn^{4+}, \%$	$\sigma, СМ/СМ$	$\rho, г/СМ^3$
			Образец № 1								
1/1	850	5	34,6	43	5,84	—	—	—	—	—	—
	850	10	42,3	43	6,04	—	—	—	—	—	—
	1000	6	45,9	85	6,38	—	—	—	—	—	—
			Образец № 3			Образец № 10			Образец № 9		
1/2	850	5	37,8	н	5,84	—	—	—	—	—	—
	850	10	47,3	58	6,49	—	—	—	—	—	—
	1000	6	47,2	80	6,49	40,0	35,0	6,55	46,6	77	6,65
			Образец № 2			Образец № 11			Образец № 4		
1/2,5	850	5	47,0	н	5,72	—	—	—	45,1	н	—
	850	10	49,0	н	6,06	—	—	—	48,6	н	6,15
	1000	6	47,0	80	6,49	40,0	34,0	6,56	48,6	60	6,40

Примечание. Прочерк означает, что данный замер не проводился;
н — адгезия покрытия неудовлетворительная

Для замера удельной электропроводности катодов манганита лантана–стронция использовались сегменты твердого электролита из диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия. Из порошков манганитов, этилцеллозольва, поливинилбутиральной связки и этилового спирта готовился шликер, который наносился на твердоэлектролитную подложку и припекался при 1000 °С в течение 1 ч (режим 1) или при 1150 °С в течение 0,5 ч (режим 2).

Для идентификации и оценки качества полученных твердых растворов $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ и полупродуктов применялись рентгенофазовый анализ (дифрактометр ДРОН-3М, излучение $\text{Cu-K}\alpha$, Ni-фильтр); ИКС (спектрофотометр "Spekord M-80", методика таблеток KBr) и химический анализ на содержание Mn^{4+} . Химический анализ катионного состава контролировался по содержанию массовых долей лантана, стронция и марганца. Лантан определялся фотоколориметрическим методом ("Spekol-11", ф. Carl Zeiss Jena), стронций пламенно-атомно-эмиссионным и марганец — атомно-абсорбционными методами ("AAS-30", ф. Carl Zeiss Jena).

Плотность синтезированных порошков определялась стандартным пикнометрическим методом.

Термические исследования прекурсоров проводились на термоаналитической установке "Дериватограф-С" (МОМ, Венгрия).

Удельная электропроводность измерялась 4-зондовым методом на образцах электролита YSZ с нанесенным катодом.

2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

2.1. Получение прекурсоров, их термическое и ИКС исследования

Синтезировано 7 партий порошка МЛС из разных стартовых растворов, отличающихся соотношением $M_{\text{мет}} : M_{\text{к}}$ и интервалом pH (табл. 1).

Для обеспечения устойчивости металлоорганических комплексов в широком диапазоне pH необходим избыток лимонной кислоты ($M_{\text{мет}} : M_{\text{к}} \geq 1,5$). Увеличение избытка лимонной кислоты способствует равномерному пиролизу и увеличению удельного объема прекурсора. Величина pH стартового раствора определяет образование разных по форме металлоорганических комплексов. Наименее устойчивые комплексы образуются при pH 3—4; при упаривании такой раствор расслаивается на две фазы: прозрачный сироп и резинообразную смолу. При стартовых pH 1 и pH 7 упариваемая масса остается однородной до момента воспламенения. Методом ИКС установлено, что наименьшим содержанием побочных продуктов отличается прекурсор, синтезированный в условиях наибольшей кислотности (pH 1) и максимального избытка комплексообразователя ($M_{\text{мет}} : M_{\text{к}} = 1 : 2,5$). Это хорошо согласуется с результатами ТГА: прекурсор, полученный из стартового раствора с pH 1, достигает стабильной массы при более низкой температуре (470 °С с общей потерей массы 45 %), чем прекурсор, полученный из стартового раствора с pH 7 (температура достижения постоянной массы 620 °С при общей потере массы 90 %).

2.2. Физико-химические и структурные исследования порошков МЛС

Теоретическая плотность порошка $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$, имеющего ромбоэдрическую структуру с параметрами $a = 0,5472 \text{ \AA}$; $\alpha = 60,71^\circ$, равна $6,34 \text{ г/см}^3$ [1], экспериментальные пикнометрические плотности синтезированных порошков представлены в табл. 1.

Окислительная активность порошков МЛС характеризуется долей четырехвалентного марганца [2]. Стехиометрическое содержание $Mn^{4+}/Mn_{общ} \cdot 100\%$ для порошка состава $La_{0,6}Sr_{0,4}MnO_3$ равно 40 %. В реальных порошках МЛС содержание Mn^{4+} колеблется в широких пределах в зависимости от метода и условий синтеза. В наших экспериментах стехиометрическое содержание Mn^{4+} соблюдается для МЛС, приготовленных из стартового раствора с рН 3—4 (обр. № 10 и № 11). При рН 1 и рН 7 содержание четырехвалентного марганца значительно выше стехиометрического: 49 и 48 %, соответственно. Избыток комплексообразователя повышает степень окисления марганца уже на первых стадиях обжига. При большем избытке лимонной кислоты продолжительность и температура обжига не влияют на окислительную активность конечного продукта (обр. № 2, № 4). Для порошков с недостаточным избытком лимонной кислоты (обр. № 1, № 3) доля Mn^{4+} возрастает с увеличением температуры и продолжительности обжига.

Рентгенофазовый и химический анализ синтезированных порошков показал, что степень окисления марганца и кристаллическая структура МЛС взаимосвязаны: образец с высоким содержанием четырехвалентного марганца (обр. № 1) имеет орторомбическую структуру, в то время как обр. № 11 со стехиометрическим содержанием Mn^{4+} относится к моноклинному типу кристаллической решетки.

Кристаллическая структура перовскита и степень окисления марганца в перовските претерпевают изменения в процессе термической обработки. Как показали результаты РСА, при термообработке порошка обр. № 1 после первой ступени обжига получена кубическая структура с параметром $a = 5,4743 \text{ \AA}$ и содержанием $Mn^{4+} = 34,6\%$; после второй ступени — орторомбическая структура с параметрами $a = 5,4633 \text{ \AA}$, $b = 5,5131 \text{ \AA}$, $c = 7,7295 \text{ \AA}$ и содержанием $Mn^{4+} = 42,3\%$; после третьей ступени сохраняется орторомбическая структура при небольшом уменьшении параметров: $a = 5,4549 \text{ \AA}$, $b = 5,5046 \text{ \AA}$, $c = 7,7050 \text{ \AA}$ содержанием $Mn^{4+} = 45,9\%$. Полученные результаты согласуются с исследованиями, показывающими, что в процессе термической обработки МЛС имеют место следующие фазовые переходы: кубическая–орторомбическая–ромбоэдрическая структуры [3]. Последовательное изменение фаз, наблюдаемое в течение кристаллизации, авторы связывают с увеличением отношения ионных радиусов лантан/марганец и, соответственно, с увеличением степени окисления Mn.

ИК–спектры синтезированных порошков МЛС характеризуются пиками поглощения при 300 см^{-1} , 400 см^{-1} и 600 см^{-1} , которые относят к валентным колебаниям связей $Mn^{3+}-O$ [4], $La-O-Mn$ и $Mn-O$ [1] соответственно. В процессе термообработки происходит формирование молекулярной структуры $La_{0,6}Sr_{0,4}MnO_3$, что приводит к постепенному вырождению пиков поглощения. Наиболее сформированную молекулярную структуру имеет образец № 2, полученный из стартового раствора с параметрами рН 1 и соотношением $M_{мет} : M_{к} = 1 : 2,5$ (табл. 2).

Таким образом, химические превращения прекурсоров при термообработках и физико–химические характеристики порошков МЛС определяются параметрами стартовых растворов.

Таблица 2

Результаты ИКС исследований порошков МЛС

№ обр.	Параметры стартового раствора	Условия обжига T/τ , °С/ч	Оптическая плотность поглощения света, условные единицы		
			300 см ⁻¹	400 см ⁻¹	600 см ⁻¹
1	рН 1, $M_{мет} : M_{к} = 1 : 1$	850/5	—	—	—
		850/15	—	0,081	0,194
		1000/6	—	0,036	0,108
2	рН 1 $M_{мет} : M_{к} = 1 : 2,5$	850/5	0,041	0,081	0,185
		850/15	0,022	0,036	0,161
		1000/6	—	—	—
4	рН 7 $M_{мет} : M_{к} = 1 : 2,5$	850/5	0,036	0,059	0,137
		850/15	0,030	0,036	0,097
		1000/6	0,030	0,009	0,066
11	рН (3—4) $M_{мет} : M_{к} = 1 : 2,5$	850/10	нет данных	нет данных	нет данных
		1000/9	0,041	0,013	0,081

Примечание. Прочерк в таблице означает отсутствие полосы поглощения.

2.3. Электрические характеристики катодов

В табл. 1 приведены результаты измерения удельной электропроводности катодов, изготовленных по режиму 1 (температура припекания — 1000 °С, продолжительность — 1 ч). Как видно из табл. 1, электропроводность катода зависит от следующих факторов: рН стартового раствора, режима обжига прекурсора, окислительной активности порошка МЛС. Наиболее высокой электропроводностью — 80—85 См/см обладают образцы, полученные из растворов со стартовым рН 1 и прошедшие трехстадийный обжиг прекурсора с заключительной стадией — 1000 °С в течение 6 ч. Эти образцы характеризуются также высоким содержанием Mn^{4+} и орторомбическим типом кристаллической решетки (обр. № 1). При изменении одного параметра — рН стартового раствора — наблюдаются следующие изменения в электропроводности катода: при рН 7 удельная проводимость снижается до 60—77 См/см; при рН 3—4 — до 35 См/см. Образцам с низкой удельной электропроводностью соответствуют низкие содержания Mn^{4+} и моноклинный тип кристаллической решетки (обр. № 11). Полученные результаты согласуются с исследованиями других авторов [1, 5]. В частности, связывается увеличение электропроводности с повышением содержания Mn^{4+} : в перовските n -типа $La_{0,6}Sr_{0,4}MnO_3$ проводимость в интервале температур 300—1200 К осуществляется малыми поляронами, локализованными на ионах Mn^{4+} , по прыжковому механизму [5]. Также отмечено увеличение электропроводности образцов, обусловленное изменением стехиометрии в сторону повышения концентрации положительных дырок Mn^{4+} , благодаря чему возникают свободные носители тока [1].

Величина удельной электропроводности зависит от режимов термообработок при синтезе МЛС и изготовлении катода. Как видно из табл. 1, для получения МЛС с удовлетворительной адгезией и хорошей электропроводностью 80—85 См/см температура обжига порошка должна быть не менее 1000 °С (при принятой технологии изготовления катода). Получены результаты измерения электропроводности катодов, изготовленных из одной партии исходного порошка МЛС (обр. № 9) с применением разных режимов термообработки (табл. 3).

Таблица 3

Электропроводность катодов, изготовленных из одного порошка МЛС (обр. №9)

№ опыта	Режим термообработки прекурсора T/τ , °С/ч	Режим термообработки катода T/τ , °С/ч	Удельная электропроводность σ , См/см	Доля Mn^{4+} , %
1	1 стадия — 850/5; 2 стадия — 850/10; 3 стадия — 1000/6;	1000/1	77	46,6
2	1 стадия — 850/5; 2 стадия — 850/10; 3 стадия — 1000/6;	1150/0,5	140	46,6
3	1 стадия — 850/5; 2 стадия — 850/10; 3 стадия — 1000/6; 4 стадия — 1000/24	1150/0,5	35	40,0

Дополнительный обжиг порошка при 1000 °С в течение 24 ч приводит к снижению содержания Mn^{4+} и уменьшению удельной электропроводности катода (изготовленному по режиму 2) от 140 См/см (рис. 1) до 35 См/см (рис. 2) в интервале температур 600—950 °С. Это можно связать с изменением физико-химических характеристик порошка в процессе различных стадий обжига.

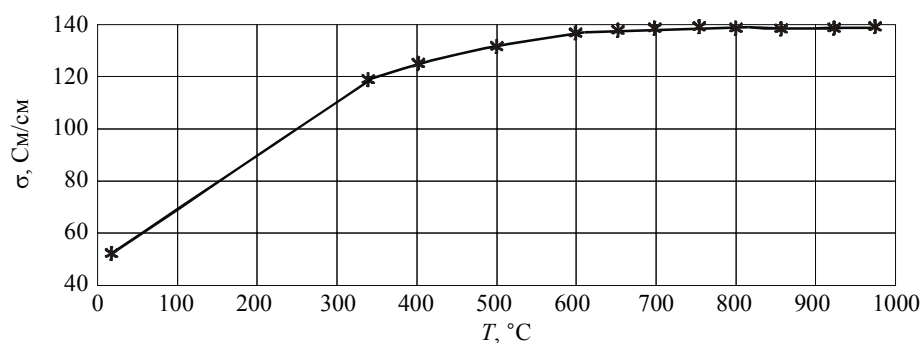


Рис. 1. Зависимость удельной проводимости катода, полученного по режиму 2 из порошка МЛС (обр. № 9), прошедшего термообработку при 1000 °С в течение 9 ч

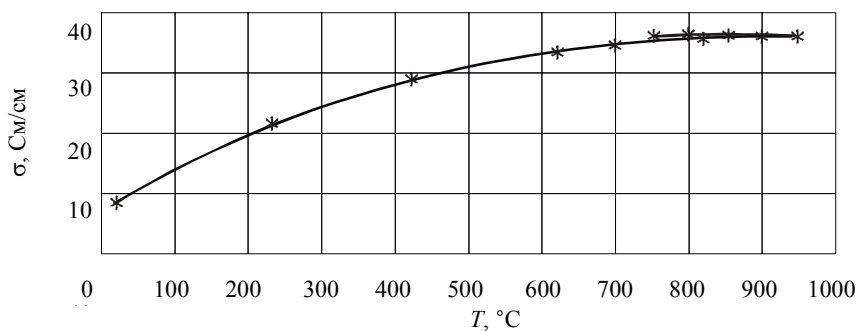


Рис. 2. Зависимость удельной проводимости катода, полученного по режиму 2 из порошка МЛС (обр. № 9), прошедшего дополнительную термообработку при 1000 °С в течение 24 ч

3. ВЫВОДЫ

Анализ результатов проведенных исследований показал, что при синтезе МЛС гель-цитратным методом физико-химические характеристики получаемого перовскита и электропроводность изготовленного из него катода зависят от рН стартового раствора и режима термообработки порошка.

Установлено, что оптимальными условиями синтеза являются:

- стартовый раствор с рН 1 и соотношением $M_{мет} : M_{к} = 1 : 2,5$;
- обжиг порошка в три стадии: I — 850 °С, 5 ч; II — 850 °С, 10 ч; III — 1000 °С, 6 ч.

При соблюдении указанных условий получен однофазный перовскитный порошок МЛС с кристаллической решеткой орторомбического типа (параметры решетки $a = 5,4549 \text{ \AA}$, $b = 5,5046 \text{ \AA}$, $c = 7,7050 \text{ \AA}$), вырожденным ИК спектром, массовой долей четырехвалентного марганца 46,6 %, плотностью 6,4 г/см³.

Удельная электропроводность катода из оптимизированного порошка МЛС составила 77 и 140 См/см, в зависимости от технологии изготовления катода.

ССЫЛКИ

1. Тихонова Л.А., Самаль Г.И., Жук П.П. и др. Неорганические материалы. — 1990. — Т. 26, № 1. — С. 184—188.
2. Bloom E., Komatani T.Y., Mitchell J.W. Chem. 1978.— Vol. 40.— P. 403—405.
3. Maurin A., Barboux P., Lassailly Y. and Boilot J.P. Euro Ceramics—V. — Part 2. 22—26 June, 1997. — P. 1357—1360.
4. Давыдов А.А. ИК-спектроскопия химии поверхности оксидов. — Новосибирск: Наука, 1984. — 242 с.
5. Тихонова Л.А., Жук П.П., Вечер А.А. Ионика твердого тела. — Екатеринбург: Наука. — 1993. — 14 с.