

УДК 544.77.022.823+537.622

Т. А. Шичкова, кандидат химических наук, доцент (БГТУ);
Н. Н. Лубинский, кандидат химических наук, преподаватель (КИИ МЧС Республики Беларусь);
Г. С. Петров, кандидат химических наук, доцент (БГТУ);
Л. А. Башкиров, доктор химических наук, профессор (БГТУ)

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА КОБАЛЬТИТА САМАРИЯ SmCoO_3 , СИНТЕЗИРОВАННОГО С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДА

Разработан метод получения кобальтита самария SmCoO_3 с использованием водных растворов нитратов Sm (III) и Co (II) и лимонной кислоты в качестве комплексообразователя, основанный на золь-гель технологии. Исследованы электрическое сопротивление (проводимость), а также сенсорные свойства толстых пленок SmCoO_3 . Показано, что при 450–850 К имел место фазовый переход полупроводник – металл, сопровождающийся значительным возрастанием электропроводности. Для различных температурных интервалов рассчитана энергия активации электропроводности на воздухе. Показано, что толстые пленки кобальтита самария оказались чувствительными к содержанию паров этанола, аммиака и ацетона в воздухе.

Using aqueous solutions of Sm (III) and Co (II) nitrates and citric acid as a complex-forming agent method of samarium cobaltite SmCoO_3 preparation was developed based on a sol-gel technology. Electrical resistance (conduction) as well as sensor properties of SmCoO_3 thick films were studied. It is shown that at 450–850 K semiconductor – metal phase transition took place which was accompanied by essential conduction increase. Activation energy of electrical conduction in air was calculated for different temperature intervals. It is shown that samarium cobaltite thick films were sensitive to the content of ethanol, ammonia and acetone vapors in air.

Введение. Известно, что кобальтиты с общей формулой LnCoO_3 (где Ln – лантан и другие редкоземельные элементы) и твердые растворы на их основе со структурой типа перовскита обладают уникальными магнитными, электрическими, электрохимическими, каталитическими, сенсорными свойствами и являются перспективными материалами для практического использования в различных областях науки и техники. Их возможное применение в качестве электродных материалов для гальванических элементов с твердым электролитом, керамических мембран, гетерогенных катализаторов, в качестве сенсоров газов и др. вызывает огромный интерес к этим соединениям, разработке новых методов их синтеза и исследованию их свойств.

Следует отметить, что существуют различные методы получения твердых растворов манганитов, кобальтитов, ферритов, среди которых традиционным считается метод сплавления оксидов или керамический метод. Твердофазный синтез сложных оксидов, то есть синтез по керамической технологии, является достаточно длительным и трудоемким процессом. Для его осуществления необходим тщательный помол исходных и промежуточных компонентов, длительный обжиг при высоких температурах (первая предварительная стадия обжига предполагает завершение кристаллохимических превращений и формирование решетки твердого раствора, вторая связана со спеканием и дополнительной гомогенизацией).

В последние годы для получения высокодисперсных порошков получили развитие различ-

ные методы, такие как метод совместного осаждения, плазмохимический, пиролиз полимерно-солевых композиций, химическое осаждение из паровой фазы на различные подложки, сублимационная и распылительная сушка растворов, синтез из расплава [1–6] и некоторые другие.

Среди так называемых «растворных» методов большой интерес вызывает золь-гель метод, который позволяет получать широкий спектр различных материалов [5]. С помощью золь-гель метода в последние годы синтезированы различные сложные оксиды [6, 7]. Основным достоинством жидких прекурсоров, по мнению авторов [6], является высокая степень химической гомогенности и атомно-молекулярное распределение реагентов. Это в дальнейшем обеспечивает высокую однородность распределения катионов различных металлов в исходных материалах для твердофазного синтеза керамики (порошках, полученных золь-гель методом) и их высокую реакционную способность, что облегчает фазообразование: удается понизить температуру и уменьшить время процесса синтеза и спекания, следовательно, сохранить малый размер образующихся кристаллитов [8]. В свою очередь, высокая дисперсность порошков является непременным условием получения высокоплотных керамических материалов при их спекании при сравнительно низких температурах в практически приемлемое время [9].

Целью данной работы является синтез кобальтита самария SmCoO_3 с использованием золь-гель метода, изучение его электропроводности и сенсорных свойств.

Методика эксперимента. Разработанная авторами ранее методика получения твердых растворов манганитов со структурой перовскита с использованием золь-гель технологии подробно изложена в [7]. Эта же методика использована нами и в настоящей работе при получении кобальтита самария SmCoO_3 .

В качестве основных исходных компонентов (соединения металлов) при синтезе заданного твердого раствора были выбраны водные растворы нитратов Sm (III) и Co (II), а в качестве комплексообразователя – лимонная кислота. Добавление 25% раствора NH_4OH позволяло доводить pH раствора до оптимального значения: в нашем случае ~7. Присутствие указанных компонентов обуславливает образование сложных гидроксоцитратных комплексов, которые, как известно, являются полиядерными. Благодаря этому в полученных нами растворах достигается высокая степень распределения (на атомно-молекулярном уровне) исходных компонентов будущего соединения, что обеспечивает в дальнейшем высокую реакционную способность и однородность (по составу) порошков конечного продукта. В процессе выпаривания истинного раствора, который протекал в течение нескольких часов при 60–70°C на водяной бане, происходил переход раствора в золь и далее в гель. При этом, как показали эксперименты, для процесса гелеобразования необходимо так называемое связующее, в качестве которого мы использовали этиленгликоль. Этиленгликоль, по-видимому, не только обеспечивает необходимую для лучшего гелеобразования вязкость системы, но и облегчает образование связей между структурными элементами золя.

Выпаривание прекращали, когда система приобретала вид прозрачной вязкой массы. Следующая стадия заключалась в высушивании геля на воздухе при температуре ~100–150°C до полного удаления воды в течение достаточно длительного времени и последующей сушке геля при температурах выше 200°C для перевода его в ксерогель. Ксерогель представлял собой темно-серую (почти черную) твердую пену, которая легко измельчалась в ступке в порошок. Полученные порошки ксерогелей и являлись исходными системами, которые подвергались в дальнейшем термообработке с целью синтеза фаз заданного состава.

Рентгеновские дифрактограммы отожженных при определенных температурах порошков получали на дифрактометре D8 ADVANCED с использованием CuK_α -излучения.

Электрическое сопротивление образцов измеряли с помощью цифрового вольтметра В7-53/1.

Изучение сенсорных свойств полученных толстых пленок проводили по разнице величин электросопротивления $\Delta R = (R_{\text{газ}} - R_{\text{воздух}})$, измеренных на воздухе ($R_{\text{воздух}}$) и в воздушной атмосфере, содержащей примесь газа ($R_{\text{газ}}$): $S = (\Delta R / R_{\text{воздух}}) \cdot 100\%$ (где S – отклик).

Результаты и их обсуждение. Полученные рентгеновские дифрактограммы показали, что кристаллизационные процессы в порошках ксерогелей начинаются при термообработке их в течение 1 ч при 773 К, о чем свидетельствует появление на рентгенограммах размытых рефлексов, соответствующих по положению рефлексам фазы синтезируемого соединения SmCoO_3 . Однако уже после обжига в течение 2 ч при температуре 973 К порошка, соответствующего составу кобальтита самария SmCoO_3 , на рентгенограмме (рис. 1) наблюдаются четкие рефлексы SmCoO_3 .

Обжиг при более высоких температурах (1073 К и более) не изменяет картину и вид дифрактограмм. Параметры кристаллической решетки полученной фазы (SmCoO_3) свидетельствуют о типичной для этих систем структуре перовскита.

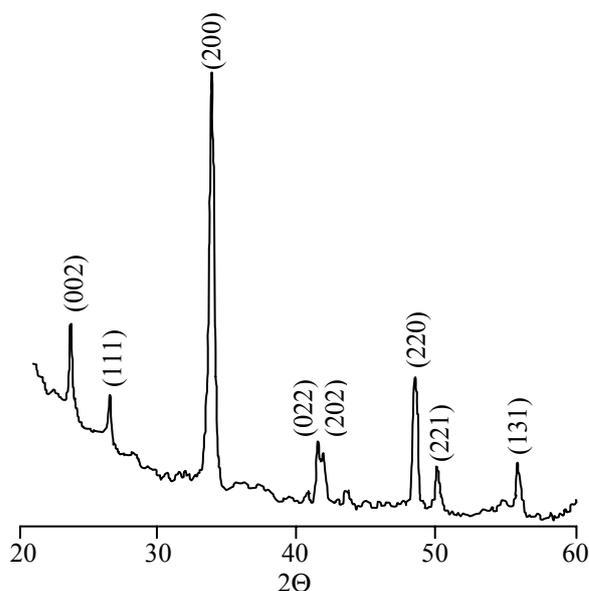


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма порошка кобальтита самария SmCoO_3 , полученного золь-гель методом и отожженного на воздухе при $T = 973$ К в течение 2 ч

Особый интерес представляло изучение сенсорных свойств полученных с помощью золь-гель метода образцов. Сенсорные свойства синтезированного порошка кобальтита самария изучали на толстых пленках. С этой целью из порошка, тщательно растертого в этаноле, готовили массу, которую наносили на подложки из титаната-цирконата лантана-кальция со струк-

турой перовскита. Затем подложки отжигали на воздухе при 1473 К в течение 2 ч. На полученные пленки наносили контакты (из суспензии серебра в изоацетате). Такая температура отжига была необходима для хорошей адгезии пленок к подложке. Поскольку при комнатной температуре толстые пленки имели высокое электрическое сопротивление, надежные измерения электросопротивления проводили в интервале температур 450–850 К. Была определена чувствительность образцов (по величине отклика S) на содержание паров этанола, аммиака и ацетона в воздухе.

Результаты измерения электрического сопротивления (электропроводности) толстых пленок SmCoO_3 на воздухе (рис. 2, 3) и их чувствительности на содержание соответствующих паров в воздухе (рис. 5–7) представлены на соответствующих рисунках.

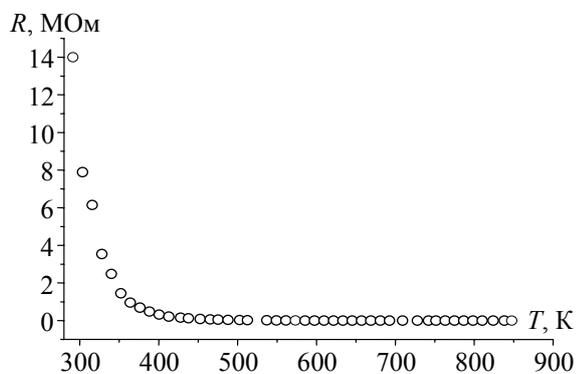


Рис. 2. Температурная зависимость электрического сопротивления пленки SmCoO_3 на воздухе

Из рис. 2, 3 видно, что, как и для других кобальтитов РЗЭ, кобальтиту самария присущ фазовый переход полупроводник – металл, сопровождающийся значительным увеличением электропроводности.

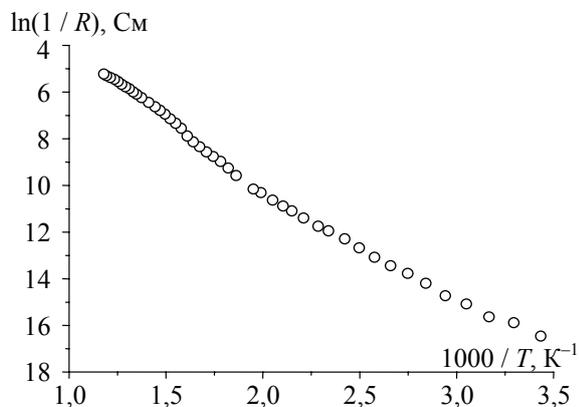


Рис. 3. Зависимость обратного электрического сопротивления на воздухе от обратной температуры для пленки SmCoO_3

Из линейных участков зависимостей $\ln(1/R)$ от $1/T$ (рис. 3) были рассчитаны значения энергии активации электропроводности (E_A) пленки SmCoO_3 , составляющие 0,39; 0,61; 0,45 эВ для температурных интервалов 315–510; 535–710; 730–850 К соответственно. Следует отметить, что ход изменения этих величин с температурой несколько отличается от полученных нами ранее величин для других кобальтитов редкоземельных элементов, синтезированных керамическим методом. Это может быть, в частности, обусловлено трудностью выделения линейных участков на зависимости $\ln(1/R)$ от $1/T$ для исследованного образца SmCoO_3 .

Энергия активации электропроводности образца SmCoO_3 была рассчитана также по производной $d\ln(1/R)/dT^{-1}$ при различных температурах. Полученная зависимость энергии активации электропроводности представлена на рис. 4.

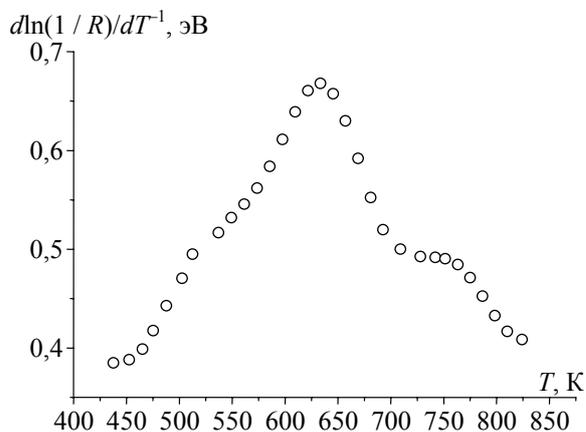


Рис. 4. Температурная зависимость энергии активации электропроводности (E_A), рассчитанной по значениям производной $d\ln(1/R)/dT^{-1}$ для пленки SmCoO_3

Из представленных на рис. 5–7 данных зависимости величины отклика S от температуры следует, что сенсор на основе кобальтита самария обладает определенной чувствительностью на содержание паров этанола, ацетона и аммиака в воздухе. При этом величина S составляет от ~22% (для аммиака) до 28% (для этанола) (рис. 5–7). Возможно, эти величины были бы и выше, если уменьшить температуру припекания пленок к подложке, поскольку высокая температура (~1473 К) приводит к значительному уменьшению удельной поверхности пленок кобальтита, следовательно, к уменьшению количества адсорбируемого газа и величины отклика.

Следует отметить, что максимальную чувствительность (наилучшие сенсорные свойства) исследованный кобальтит самария проявляет именно в области температур начала протекания фазового перехода полупроводник – металл

(рис. 5–7). Очевидно, это связано с тем, что в процессе перестройки электронной структуры резко возрастает реакционная способность (в данном случае – адсорбционная) образца.

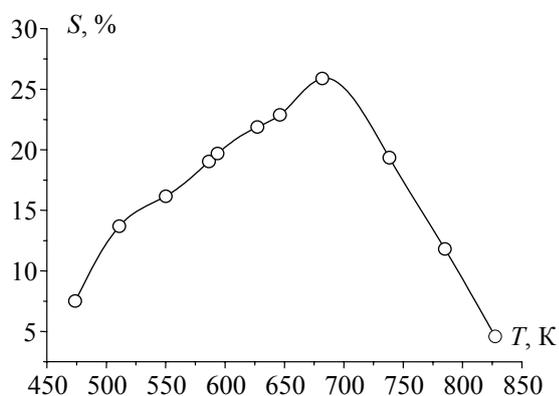


Рис. 5. Температурная зависимость величины отклика S на пары этанола в воздухе для сенсора на основе пленки SmCoO_3

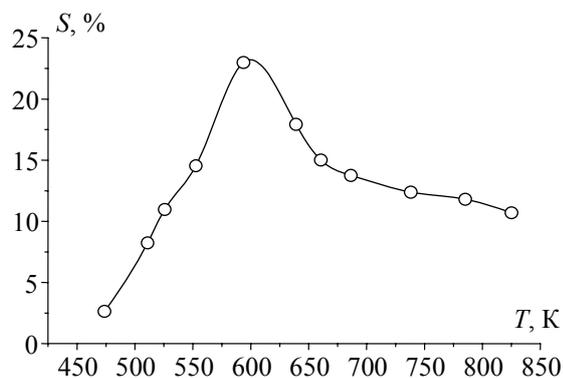


Рис. 6. Температурная зависимость величины отклика S на пары ацетона в воздухе для сенсора на основе пленки SmCoO_3

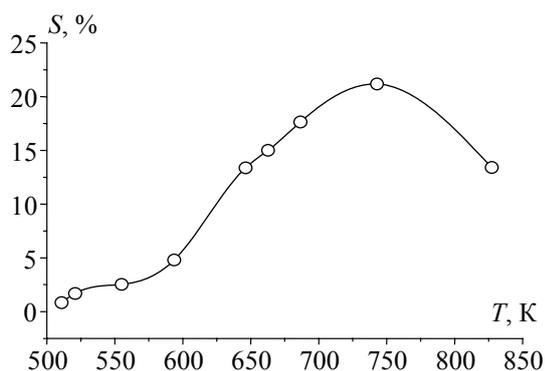


Рис. 7. Температурная зависимость величины отклика S на пары аммиака в воздухе для сенсора на основе пленки SmCoO_3

Заметим также, что изученные образцы проявляли сенсорные свойства даже без нали-

чия катализаторов (например, Pt или Pd), введение которых, вероятно, позволило бы повысить сенсорную чувствительность данных материалов.

Работа выполнена в рамках задания № 47 ГКПНИ «Химические материалы и реагенты».

Литература

1. Синтез стронций-замещенных манганитов лантана термогидролизом нитратов / Е. В. Михалева [и др.] // Химия твердого тела и функциональные материалы: тез. докл. Всерос. науч.-практ. конф., Екатеринбург, 24–26 октября 2000 г. – С. 243.

2. Журавлёва, Л. И. Синтез из полимерно-солевых композиций сложнооксидных материалов и изучение их каталитических характеристик / Л. И. Журавлёва, А. А. Остроушко // Оксиды. Физико-химические свойства и технология: тезисы докладов Всерос. науч.-практ. конф., Екатеринбург, 27–31 января 1998 г. – С. 152–153.

3. Синтез LaMnO_3 и $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$ манганитов в расплаве хлорида калия / С. Л. Петухов [и др.] // Труды V Всерос. конф. «Оксиды. Физико-химические свойства», Екатеринбург, 10–17 января 2000 г. – С. 392–394.

4. Низкотемпературный синтез ультрадисперсного порошка $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ с использованием метода комплексонатной гомогенизации // А. Б. Антипов [и др.] // Неорган. материалы. – 2004. – Т. 40, № 6. – С. 756–761.

5. Сычев, М. М. Перспектива использования золь-гель метода в технологии неорганических материалов // ЖПХ. – 1990. – Т. 63, № 3. – С. 489–498.

6. Low-Temperature synthesis and properties of $\text{LaMnO}_{3\pm d}$ and $\text{La}_{0,67}\text{R}_{0,33}\text{MnO}_{3\pm d}$ ($\text{R} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) from citrate precursors // F. Licci [et al.] // J. Amer. Ceram. Soc. – 2003. – Vol. 86, No. 3. – P. 413–419.

7. Shichkova, T. Synthesis of $\text{Ln}_{1-x-y}\text{Me}'_x\text{Me}''_y\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}: \text{La}, \text{Nd}$; Me' and Me'' : Sr, Pb) solid solutions using sol-gel method // T. Shichkova, G. Emello, L. Bashkurov // Functional Materials. – 2006. – Vol. 13, No. 2. – P. 350–354.

8. Третьяков, Ю. Д. Твердофазные реакции. – М.: Химия, 1978. – С. 123–125.

9. Лукин, Е. С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Часть 1. Влияние агрегации порошков оксидов на спекание и микроструктуру керамики // Огнеупоры и техническая керамика. – 1999. – № 1. – С. 5–12.

Поступила 04.03.2011