

УДК 620.186.82,549.748

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ МАНГАНИТОВ $(\text{Nd}, \text{Gd})_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ МЕТОДОМ ФОТОННОЙ КОРРЕЛЯЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ¹

© С. Х. Эстемирова, Н. В. Печищева, Г. А. Кожина²*Статья поступила 3 октября 2014 г.*

Показана перспективность применения метода фотонной корреляционной спектроскопии (метод динамического рассеяния света) для определения размеров частиц ультрадисперсных порошков перовскитоподобных манганитов редкоземельных элементов, измельченных в высокоэнергетической планетарной мельнице. Основное внимание уделено проблеме стабилизации порошков в дисперсионной жидкости перед измерением. Из двух исследованных ПАВ наилучшие стабилизирующие свойства показал хлорид бензалкония. Склонный к агломерации порошок подвергали ультразвуковой обработке в течение 1 ч. Результаты измерений частиц методом динамического рассеяния света сравнивали с данными рентгеновского дифракционного анализа.

Ключевые слова: фотонная корреляционная спектроскопия; рентгеновская дифракция; размер частиц; размер ОКР; манганиты редкоземельных элементов.

На протяжении последних 20 лет наноразмерные функциональные материалы, к которым относятся манганиты редкоземельных элементов (РЗЭ) и образованные на их основе твердые растворы замещения, благодаря своим уникальным электрическим, магнитным и магниторезистивным свойствам привлекают большое внимание исследователей [1, 2]. Кроме фундаментального научного интереса, подобные материалы находят широкое практическое применение во многих областях промышленности: микроэлектронике, природосберегающей энергетике (замена основных энергоносителей на возобновляемые источники энергии — твердооксидные топливные элементы [3, 4]), других природоохранных отраслях (катализаторы, сенсоры монооксида углерода и др. [5]).

Большая часть практических приложений требует разработки технологий производства высокодисперсных порошков [6, 7], которые с учетом ключевого процесса можно условно разделить на две группы. В первой группе используют методы, в которых наночастицы образуются из атомов и молекул, т.е. путем укрупнения исходных частиц до нанометровых размеров; во второй — методы, в которых нанометровые размеры частиц достигаются с помощью размельчения крупных частиц. Методы первой группы базируются на химическом подходе, а второй — на физическом [8]. Наноматериалы, полученные этими принципиально разными технологиями, могут иметь различные свойства.

Выбор в настоящей работе технологии второго типа — напряженного размола — обусловлен спецификой оксидных материалов. Для манганитов РЗЭ, как и для многих других оксидных материалов, существенно наличие кислородной нестехиометрии [9], существенно влияющей на физические свойства [9, 10]. Для создания материала с заданным содержанием кислорода наиболее надежным является твердофазный синтез. Полученный крупнокристаллический материал затем переводят в ультрадисперсное состояние сухим размолом в высокоэнергетической мельнице.

Определение гранулометрического состава — важный этап при аттестации порошковых материалов. Анализаторы нового поколения, в основе которых лежит динамическое светорассеяние, позволяют не только получать достоверные данные по гранулометрическому составу, но и достаточно быстро проводить измерения с хорошей статистикой и возможностью многократных повторений. Однако для каждого объекта требуется разработка индивидуальной методики. В [11] метод динамического рассеяния света был успешно применен для определения размеров частиц тонкозернистых графитов, в [12] на примере сахарозы оценили нижний предел измерений частиц — около 1 нм.

Цель данной работы — адаптация методики экспресс-анализа распределения частиц по размерам высокодисперсных порошков чистых и замещенных манганитов РЗЭ с помощью анализатора Zetasizer Nano S90. Большое внимание уделяли предварительной подготовке проб. Результаты измерений с использованием лазерного анализатора сравнивали с данными рентгенографического анализа микроструктуры, а

¹ Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 12-03-00042, 13-03-00597-а) и программы Президиума РАН № 12-П-3-1025.

² Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия;
e-mail: esveta100@mail.ru

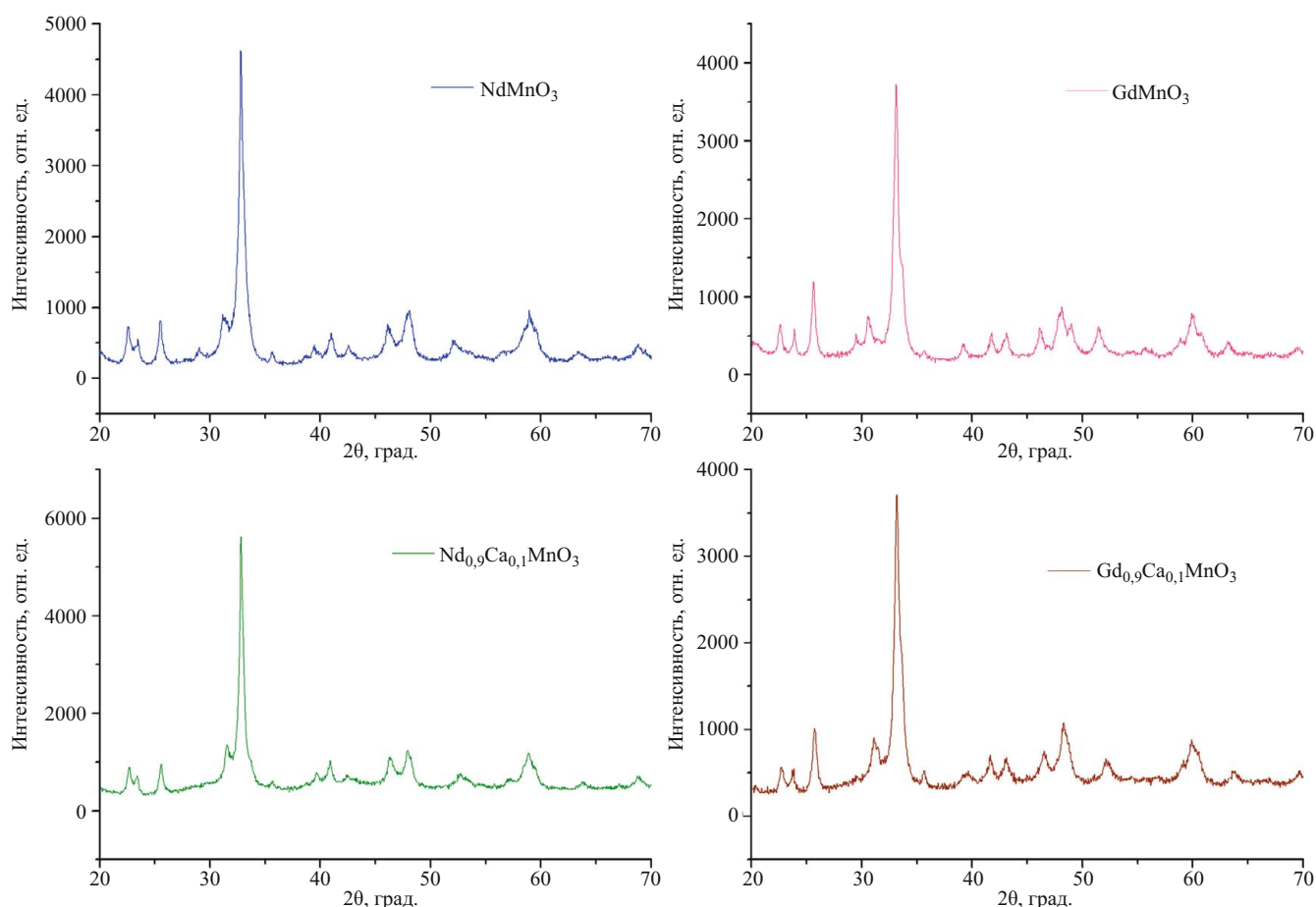


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы высокодисперсных порошков $(\text{Nd, Gd})_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,00, 0,10$)

именно со средним размером областей когерентного рассеяния (ОКР).

В рентгеновской дифракции ОКР — область кристалла, рассеивающая рентгеновское излучение когерентно и независимо от других таких же областей. Размер ОКР определяют экспериментально на основе данных об уширении дифракционных отражений и используют для оценки размеров кристаллитов. Обычно размеры ОКР на 10 – 15 % меньше размера малых частиц (зерен), измеренных методами просвечивающей и растровой электронной микроскопии. Объясняется это тем, что ОКР соответствует внутренней (упорядоченной) области зерна и не включает сильно искаженные границы, а также дефекты в приповерхностном слое.

В работе исследовали образцы твердых растворов манганитов РЗЭ $(\text{Nd, Gd})_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,00, 0,10$). Синтез образцов осуществляли по керамической технологии из оксидов редкоземельных элементов Nd_2O_3 (марка Нд-Е), Gd_2O_3 (марка ГдО-Д), Mn_2O_3 (фирма Sigma-Aldrich, содержание основного вещества >99 %) и CaCO_3 (х.ч.). Согласно рентгенографическим данным (дифрактометр Shimadzu XRD-7000, $\text{CuK}\alpha$ -излучение) все образцы были однофазными и обладали перовскитоподобной орторомбической структурой

(пр. гр. Pnma). Для получения ультрадисперсных порошков полученные составы подвергали механоактивации в режиме сухого помола в высокоэнергетической планетарной мельнице Pulverizette 7 с гарнитурой из карбида вольфрама, скорость вращения размольных стаканов — 800 об./мин, продолжительность помола — 10 мин. Рентгенографический анализ показал, что фазовое состояние образцов после помола не изменилось. Дисперсность полученного материала измеряли методами рентгеновской дифракции и динамического рассеяния света.

Рассмотрим результаты анализа, выполненного методом рентгеновской дифракции (РД). На рис. 1 представлены рентгеновские дифрактограммы порошков всех составов, подвергнутых механоактивационному воздействию. Очень широкие дифракционные пики свидетельствуют о малом размере кристаллитов.

Расчет размеров ОКР проводили по трем пикам, находящимся в малых углах ($2\theta = 20 - 28^\circ$), где уширение линий вызывается малыми размерами кристаллитов. В качестве эталона (для учета инструментального вклада) использовали порошок хорошо окристаллизованного кремния, имеющего дифракционный спектр с узкими ($\sim 0,09^\circ$ по 2θ) брэгговски-

ми пиками. Вычисления выполняли по формуле Селякова – Шерера:

$$D = k\lambda / (\beta \cos \vartheta_B),$$

где k — коэффициент, зависящий от формы ОКР, обычно полагают $k = 1$; $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ — длина волны $\text{CuK}\alpha$ -излучения; β — истинная ширина рентгенодифракционного пика, обусловленная дисперсностью; ϑ_B — брэгговский угол. Средний размер ОКР (D) определяли как среднее арифметическое при обработке трех отражений. Согласно расчетам размеры кристаллитов исследуемых порошков находились в пределах 30 – 53 нм (табл. 1).

Перейдем к описанию результатов измерений размеров частиц методом динамического рассеяния света в жидкости [Dynamic Light Scattering (DLS)]. Хотя процедура измерения занимает всего несколько минут, подготовка проб требует специального подхода. Образцы должны содержать частицы, качественно диспергированные в жидкой среде, содержащей, если это необходимо, поверхностно-активные вещества (ПАВ).

Измерения проводили с помощью анализатора Zetasizer Nano S90. Суть DLS-метода заключается в определении размера дисперсных частиц в жидкости по коэффициенту диффузии, определяемому путем анализа характерного времени флуктуаций интенсивности рассеянного частицами света. Частицы, находящиеся в растворе во взвешенном состоянии, при зондировании их лазерным лучом рассеивают свет, собираемый под определенным углом и регистрируемый фотодетектором. Флуктуации интенсивности рассеяния, возникающие вследствие броуновского движения, анализируются коррелятором. На основе полученной корреляционной функции, содержащей информацию о коэффициенте диффузии, программно вычисляли размер частиц. Конструктивно анализаторы состоят из измерительного блока с кюветным отделением для размещения анализируемой пробы, набора кювет и компьютера. Угол регистрации рассеянного света для Zetasizer Nano S90 — 90° , мощность лазера — 50 мВ при длине волны 532 нм. Метрологические характеристики анализатора: диапазон показателей размера частиц — 0,3 – 5000 нм; диапазон изме-

рений размера частиц — 10 – 5000 нм; пределы допускаемой относительной погрешности измерения размера частиц — $\pm 10\%$.

Как уже было отмечено выше, большое значение для измерений частиц методом динамического рассеяния имеет подготовка проб. Специфика материала требует индивидуального подбора стабилизатора и условий диспергирования. В качестве стабилизатора дисперсионной системы использовали додецилсульфат натрия, относящийся к анионному типу ПАВ (далее АПАВ), и хлорид бензалкония, являющийся катионным ПАВ (далее КПАВ). Концентрация раствора додецилсульфата натрия ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$) составила 2 % масс., хлорида бензалкония ($\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{ClN}$) — 0,02 % масс. Для приготовления растворов использовали дистиллированную воду. Затем определяли следующие параметры растворов: показатель преломления (n), динамическую вязкость (η) и удельную плотность (ρ). Измерение показателя преломления проводили с помощью рефрактометра ИРФ-454-Б-2М, кинематической вязкости — с помощью капиллярного вискозиметра ВПЖ-1м; для измерения плотности применяли пикнометрический метод. Динамическую вязкость вычисляли по формуле:

$$\eta = \nu \rho,$$

где ν — кинематическая вязкость; ρ — удельная плотность. Характеристики для обоих растворов были равными и составляли: $n = 1,3325$, $\rho = 997 \text{ кг/м}^3$, $\nu = 0,001014 \text{ Па} \cdot \text{с}$. При анализе гранулометрического состава измерения осуществляли при температуре 25°C . Для контроля повторяемости результатов на каждом образце выполняли не менее трех повторных измерений.

Важный аспект при проведении гранулометрического анализа в жидкости — наличие или отсутствие агломератов частиц. Известно, что в процессе механического размола наряду с размельчением материала происходит агломерация частиц [13]. Микрофотографии измельченных порошков (рис. 2), полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии (Carl Zeiss EVO 40), подтверждают наличие агломератов для всех составов. Размер агломератов, фиксируемых электронным микроскопом, составлял 0,5 – 8 мкм.

Перед гранулометрическим анализом необходимо было разрушить агломераты. Деагломерацию выполняли с помощью ультразвуковой (УЗ) установки Sonopuls mini 20 (УЗ частота $\approx 30 \text{ кГц}$, ультразвуковой датчик MS 2.5). УЗ обработку суспензии с анализируемым порошком проводили в течение 20, 40 и 60 мин. Предварительные результаты показали, что с увеличением времени обработки качество диспергирования улучшалось.

В DLS-методе основные параметры, характеризующие распределение частиц по размерам, — средний гидродинамический диаметр частиц (Z -average)

Таблица 1. Средний размер ОКР (кристаллитов), измеренный методом рентгеновской дифракции, и размер частиц, измеренный методом динамического светорассеяния, для ультрадисперсных порошков твердого раствора $(\text{Nd, Gd})_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ ($x = 0,00, 0,10$)

Состав	Метод измерения размеров частиц	
	Динамическое светорассеяние (максимум распределения частиц по размерам, нм)	Рентгеновская дифракция (размер ОКР, нм)
NdMnO_3	117	30
$\text{Nd}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{MnO}_3$	112	36
GdMnO_3	120	53
$\text{Gd}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{MnO}_3$	119	30

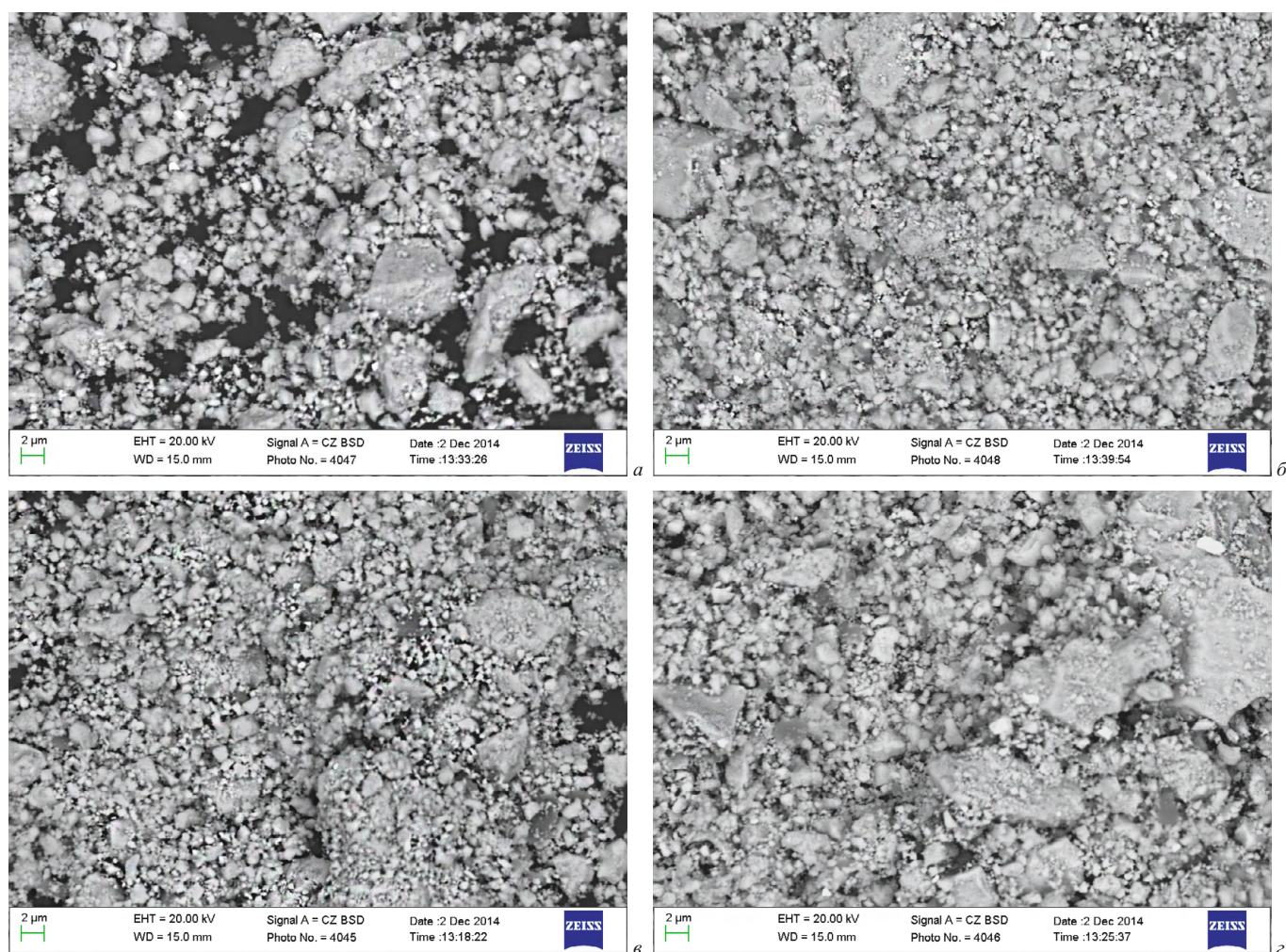


Рис. 2. Электронные микрофотографии (СЭМ) порошков при увеличении 5000×: а — NdMnO_3 ; б — $\text{Nd}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{MnO}_3$; в — $\text{Gd}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{MnO}_3$; г — $\text{Gd}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{MnO}_3$

и индекс полидисперсности (PDI). Z-average — наиболее важный и стабильный количественный параметр, который корректен при оценке дисперсности проб в случае мономодальных и монодисперсных образцов. Во всех других случаях он может быть использован для сравнения результатов измерений, проведенных в рамках одной и той же методики. PDI — безразмерная величина, характеризующая ширину распределения. Этот параметр очень чувствителен к присутствию агрегатов. Для монодисперсных образцов PDI не превышает 0,1. В нашем случае он находился в диапазоне 0,155 – 0,331, что характеризует образцы как полидисперсные. Z-average не является корректным для определения среднего размера частиц. Однако оба параметра можно использовать для оценки пригодности анализируемых ПАВ.

Представленные в табл. 2 данные показывают, что для дисперсий исследуемых образцов с растворенным АПАВ параметры Z-average и PDI имели более высокие значения и больший разброс, чем в случае использования КПАВ.

Более высокое качество диспергирования при использовании КПАВ подтверждается также кривыми

распределения частиц по размерам, представленными на рис. 3. Цветом выделены кривые трех последовательных измерений, производимых через: 2 мин — красный цвет; 4 мин — зеленый цвет; 6 мин — синий цвет после стабилизации температуры в кюветном от-

Таблица 2. Оценочные показатели качества диспергирования ультрадисперсных порошков

Состав	№ измерения	АПАВ		КПАВ	
		Z-average	PI	Z-average	PI
NdMnO_3	1	665	0,266	247	0,211
	2	698	0,244	248	0,200
	3	651	0,290	241	0,201
$\text{Nd}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{MnO}_3$	1	301	0,204	223	0,155
	2	333	0,320	219	0,155
	3	328	0,331	216	0,160
GdMnO_3	1	331	0,292	259	0,228
	2	338	0,251	254	0,198
	3	343	0,315	254	0,185
$\text{Gd}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{MnO}_3$	1	488	0,219	234	0,160
	2	556	0,293	237	0,155
	3	590	0,284	233	0,174

делении анализатора. В случае использования хлорида бензалкония (рис. 3, б) кривые распределения частиц практически совпадали. Напротив, имелось большое расхождение ширины распределения и положения максимумов при использовании АПАВ для большинства порошков (рис. 3, а). Представленные данные показывают, что КПАВ — хлорид бензалкония — более пригоден для стабилизации дисперсии порошков манганитов неодима.

Для каждого из образцов (см. рис. 3) имело место мономодальное распределение с максимумом, лежащим в диапазоне 112 – 120 нм (для различных составов). Большое значение ширины распределения ($PDI > 0,2$) свидетельствует о том, что в дисперсии присутствовали агломераты частиц различного размера. Максимальная доля частиц была представлена фракциями d105 + d122 нм (суммарно 40 % пробы).

Около 20 % частиц представляли собой крупные агломераты с размерами 190 – 450 нм. Самые маленькие зафиксированные частицы имели размер около 70 нм.

В нашем случае величину, соответствующую максимуму распределения (см. табл. 1), можно рассматривать как характеристическое среднее значение размера частицы. Эти значения существенно больше среднего размера кристаллитов, определенного методом РД. Вероятно, исследуемые дисперсии содержали агрегаты, не разрушенные УЗ обработкой. В то же время размер кристаллитов может быть занижен из-за наличия внешнего дефектного слоя, толщину которого трудно определить прямыми методами.

Таким образом, комплексный подход к определению размеров наночастиц, базирующийся на РД- и DLS-методах и сравнительном анализе полученных результатов, может дать обширную информацию о

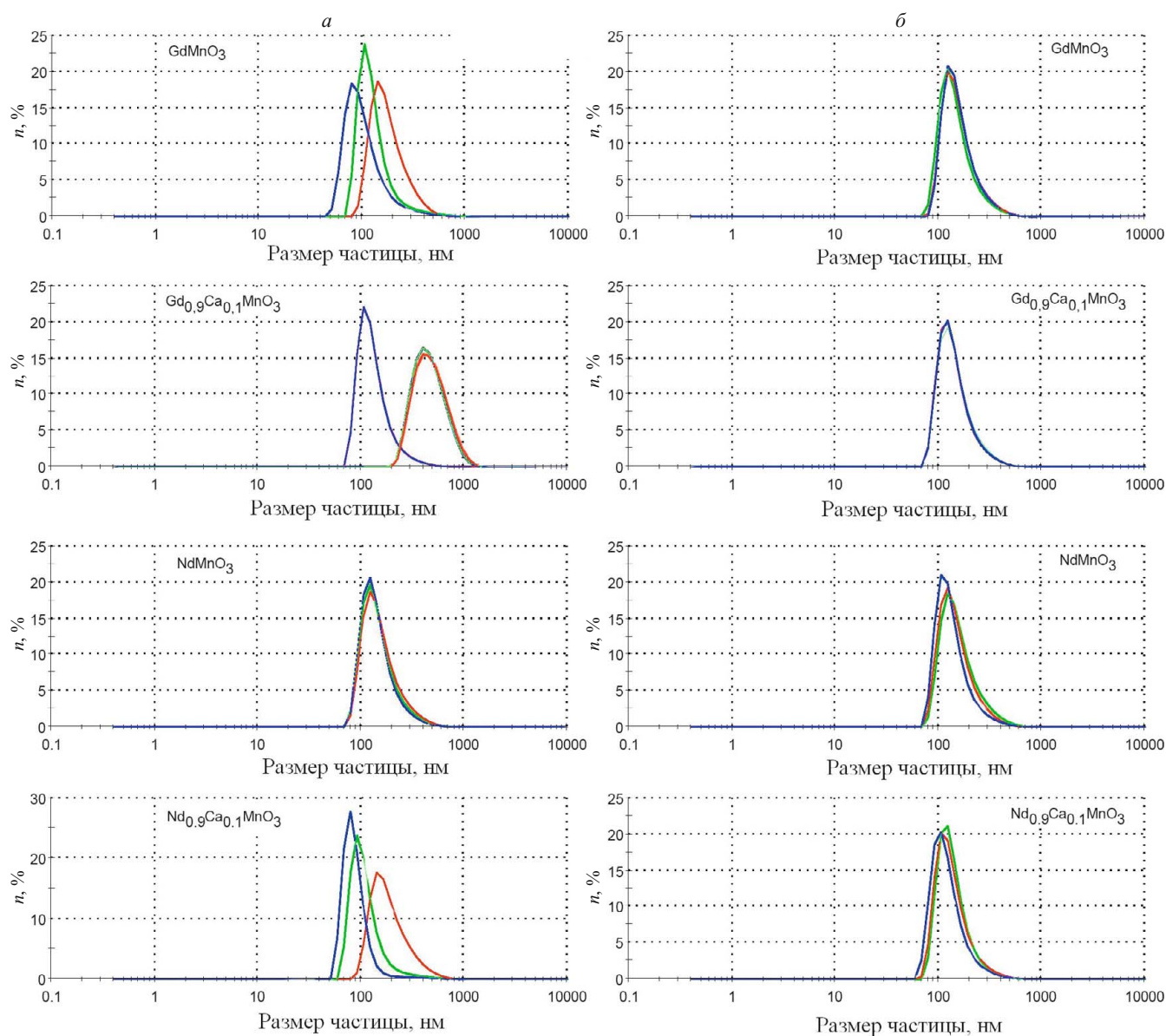


Рис. 3. Распределение частиц (n) по размерам (шкала абсцисс дана в логарифмическом масштабе) порошков $(\text{Nd, Gd})_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ ($x = 0,00, 0,10$): а — с применением АПАВ ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$); б — с применением КПАВ ($\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{ClN}$)

размере и морфологии частиц. Однако каждый из методов требует дальнейшего совершенствования.

Авторы выражают благодарность доктору химических наук, ведущему научному сотруднику ИМЕТ УрО РАН Шубину А. Б. за измерения порошков методом сканирующей электронной спектроскопии.

ЛИТЕРАТУРА

- Jirak Z., Damay F., Hervieu M., Martin C. Magnetism and charge ordering in $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_x\text{Sr}_{0.5-x}\text{MnO}_3$ ($x = 0.09$ and 0.5) / Phys. Rev. B. 2000. Vol. 61. P. 1181.
- Dabrowski B., Chmaissem O., Kolesnik S., Mais J., Jorgensen J. D. Correlation of magnetic transition temperatures to disorder for atomically arranged perovskites / Physica C. 2003. Vol. 387. P. 266 – 271.
- Doroftei C., D. Popa P., Rezlescu E., Rezlescu N. Doroftei C., D. Popa P., Rezlescu E., Rezlescu N. Nanocrystalline SrMnO_3 powder as catalyst for hydrocarbon combustion / J. Alloys Comp. 2014. Vol. 584. P. 195 – 198.
- McCarthy B. P., Pederson L. R., Chou Y. S., Zhou X.-D., Surdov W. A., Wilson L. C. Low-temperature sintering of lanthanum strontium manganite-based contact pastes for SOFCs / J. Power Sour. 2008. Vol. 180. P. 294 – 300.
- Istomin S. Ya., Antipov E. V. Cathode materials based on perovskite-like transition metal oxides for intermediate temperature solid oxide fuel cells / Russ. Chem. Rev. 2013. Vol. 82. N 7. P. 686 – 700.
- Mukhopadhyay J., Maiti H. S., Basu R. N. Synthesis of nanocrystalline lanthanum manganite with tailored particulate size and morphology using a novel spray pyrolysis technique for application as the functional solid oxide fuel cell cathode / J. of Power Sour. 2013. Vol. 232. P. 55 – 65.
- McCarthy B. P., Pederson L. R., Williford R. E., Zhou X.-D. Low-temperature densification of lanthanum strontium manganite ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$), $x = 0.0 - 0$ / J. Am. Ceram. Soc. 2009. Vol. 92. N 8. P. 1672 – 1678.
- Rempel A. A. Nanotechnologies. Properties and applications of nanostructured materials / Russ. Chem. Rev. 2007. Vol. 52. N 4. P. 435 – 461.
- Dabrowski B., Kolesnik S., Baszczuk A., Chmaissem O., Maxwell T., Mais J. Structural, transport, and magnetic properties of RMnO_3 perovskites ($R = \text{La, Pr, Nd, Sm, } ^{153}\text{Eu, Dy}$) / J. Sol. State Chem. 2005. Vol. 178. P. 629 – 637.
- Malavasi L., Ritter C., Mozzati M. C., Tealdi C., Islam M. S., Azzone C. B., Flor G. Effects of cation vacancy distribution in doped $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ perovskites / J. Sol. State Chem. 2005. Vol. 178. P. 2042 – 2049.
- Тимошук Е. И., Самойлов В. М., Тимошук Е. В., Смирнов В. К. Применение лазерной дифракции для определения размеров частиц наполнителей и пресс-порошков в производстве тонкозернистых графитов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2010. Т. 76. № 5. С. 26 – 29.
- Kaszuba M., McKnight D., Connah M. T., McNeil-Watson F. K., Nobbmann U. Measuring sub nanometre sizes using dynamic light scattering / J. Nanopart. Res. 2008. Vol. 10. N 5. P. 823 – 829.
- Poluboyarov V. A., Korotaeva Z. A., Andryushkova O. V. Production of Ultramicroheterogeneous Particles by Mechanical Treatment / Inorganic Materials. 2001. Vol. 37. N 5. P. 592 – 595.

REFERENCES

- Jirak Z., Damay F., Hervieu M., Martin C. Magnetism and charge ordering in $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_x\text{Sr}_{0.5-x}\text{MnO}_3$ ($x = 0.09$ and 0.5) / Phys. Rev. B. 2000. Vol. 61. P. 1181.
- Dabrowski B., Chmaissem O., Kolesnik S., Mais J., Jorgensen J. D. Correlation of magnetic transition temperatures to disorder for atomically arranged perovskites / Physica C. 2003. Vol. 387. P. 266 – 271.
- Doroftei C., D. Popa P., Rezlescu E., Rezlescu N. Doroftei C., D. Popa P., Rezlescu E., Rezlescu N. Nanocrystalline SrMnO_3 powder as catalyst for hydrocarbon combustion / J. Alloys Comp. 2014. Vol. 584. P. 195 – 198.
- McCarthy B. P., Pederson L. R., Chou Y. S., Zhou X.-D., Surdov W. A., Wilson L. C. Low-temperature sintering of lanthanum strontium manganite-based contact pastes for SOFCs / J. Power Sour. 2008. Vol. 180. P. 294 – 300.
- Istomin S. Ya., Antipov E. V. Cathode materials based on perovskite-like transition metal oxides for intermediate temperature solid oxide fuel cells / Russ. Chem. Rev. 2013. Vol. 82. N 7. P. 686 – 700.
- Mukhopadhyay J., Maiti H. S., Basu R. N. Synthesis of nanocrystalline lanthanum manganite with tailored particulate size and morphology using a novel spray pyrolysis technique for application as the functional solid oxide fuel cell cathode / J. of Power Sour. 2013. Vol. 232. P. 55 – 65.
- McCarthy B. P., Pederson L. R., Williford R. E., Zhou X.-D. Low-temperature densification of lanthanum strontium manganite ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$), $x = 0.0 - 0$ / J. Am. Ceram. Soc. 2009. Vol. 92. N 8. P. 1672 – 1678.
- Rempel A. A. Nanotechnologies. Properties and applications of nanostructured materials / Russ. Chem. Rev. 2007. Vol. 52. N 4. P. 435 – 461.
- Dabrowski B., Kolesnik S., Baszczuk A., Chmaissem O., Maxwell T., Mais J. Structural, transport, and magnetic properties of RMnO_3 perovskites ($R = \text{La, Pr, Nd, Sm, } ^{153}\text{Eu, Dy}$) / J. Sol. State Chem. 2005. Vol. 178. P. 629 – 637.
- Malavasi L., Ritter C., Mozzati M. C., Tealdi C., Islam M. S., Azzone C. B., Flor G. Effects of cation vacancy distribution in doped $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ perovskites / J. Sol. State Chem. 2005. Vol. 178. P. 2042 – 2049.
- Timoshchuk E. I., Samoilov V. M., Timoshchuk E. V., Smirnov V. K. Primenenie lazernoi difraktsii dlya opredeleniya razмеров chastits napolnitelei i press-poroshkov v proizvodstve tonkozernistyykh grafitov [Application of Laser Diffraction to Determination of the Particle Size in Fillers and Molding Powders in Fine-Grained Graphite Production] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2010. Vol. 76. N 5. P. 26 – 29 [in Russian].
- Kaszuba M., McKnight D., Connah M. T., McNeil-Watson F. K., Nobbmann U. Measuring sub nanometre sizes using dynamic light scattering / J. Nanopart. Res. 2008. Vol. 10. N 5. P. 823 – 829.
- Poluboyarov V. A., Korotaeva Z. A., Andryushkova O. V. Production of ultramicroheterogeneous particles by mechanical treatment / Inorganic Materials. 2001. Vol. 37. N 5. P. 592 – 595.