

Научная статья
УДК 669.85/.86
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.006

ВЛИЯНИЕ ЭНЕРГОСОДЕРЖАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ НЕОДИМА НА УДЕЛЬНУЮ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КОБАЛЬТИТА НЕОДИМА

Елена Владимировна Богатырева¹, Филипп Мельник²

^{1, 2}Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

¹helen_bogatureva@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0003-2753-3424>

²sp1k3sp13g3l@yandex.ru

Аннотация

Установлено влияние генезиса кобальтита неодима на его энергосодержание и удельную электропроводность. Определены зависимости удельной электропроводности кобальтита неодима от его энергосодержания, рассчитанные по данным рентгеноструктурного анализа, и температуры.

Ключевые слова:

неодим, кобальтит, оксид, карбонат, удельная электропроводность

Для цитирования:

Богатырева Е. В., Мельник Ф. Влияние энергосодержания соединений неодима на удельную электропроводность кобальтита неодима // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 41–44. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.006

Original article

INFLUENCE OF NEODYMIUM COMPOUNDS ENERGY CONTENT ON THE SPECIFIC ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF NEODYMIUM COBALTITE

Elena V. Bogatyreva¹, Filipp Melnik²

^{1, 2}MISIS University of Science and Technology, Moscow, Russia

¹helen_bogatureva@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0003-2753-3424>

²sp1k3sp13g3l@yandex.ru

Abstract

The influence of the genesis of neodymium cobaltite on its energy content and specific electrical conductivity has been established. The dependences of the specific electrical conductivity of neodymium cobaltite on its energy content, calculated according to X-ray diffraction analysis, and temperature are determined.

Keywords:

neodymium, cobalt, oxide, carbonate, electrical conductivity

For citation:

Bogatyreva E. V., Melnik F. Influence of neodymium compounds energy content on the specific electrical conductivity of neodymium cobaltite // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 41–44. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.006

Введение

Отсутствие налаженного производства критически важных редкоземельных металлов в Российской Федерации и доминирующее положение в их производстве Китая обуславливают необходимость исследований и разработок в области производства редкоземельных металлов и их соединений для создания опережающего фундаментального задела и возрождения полного цикла их производства.

Керамика на основе кобальтита неодима (NdCoO_3) представляет интерес для производства катодов высокотемпературных твердооксидных топливных элементов, кислородных мембран, катализаторов, сенсоров из-за уникальных физических свойств (перехода диэлектрик — металл, конкуренции антиферромагнитного и ферромагнитного обменов, взаимосвязи спиновых и орбитальных степеней свободы и гигантского магнетосопротивления).

Исследования свойств кобальтита неодима и оптимизация режимов его синтеза актуальны до сих пор. В основном исходными соединениями для синтеза являются оксиды неодима и кобальта. Однако синтез наноструктурного соединения — путь для получения материала с новыми, а порой и уникальными свойствами. В связи с этим представляло интерес использование для синтеза не оксида неодима, а предположительно более реакционноспособного карбоната неодима — продукта переработки группового редкоземельного концентрата (ГРЗК) ОАО «СМЗ».

Цель работы — исследование влияния энергосодержания оксида и карбонатов неодима, определенного по данным рентгеноструктурного анализа (РСА), на удельную электропроводность кобальтита неодима для прогнозирования его свойств.

Результаты

Для синтеза образцов кобальтита неодима использованы оксид кобальта Co_3O_4 (ГОСТ 4467-79) и образцы карбоната неодима, полученные по технологии действующего на территории РФ производства [1] и НИТУ «МИСиС» [2], имеющих фазовый состав $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ соответственно, а также оксиды неодима — продукты прокаливания карбонатов. Содержание Nd_2O_3 в оксиде неодима действующего производства и образце оксида неодима НИТУ «МИСиС» составляло не менее 99,9 %, что соответствует марке В (ТУ 20.13.65-005-92697718-2018).

Порошковые смеси Co_3O_4 и оксидов/карбонатов неодима прессовались в таблетки при давлении 250 МПа и подвергались 2-стадийному спеканию при температуре 950 °С в муфельной печи в воздушной атмосфере. Продолжительность каждой стадии 4 ч. После первой стадии таблетки измельчались и полученные порошки подвергались повторному прессованию при том же давлении 250 МПа и спеканию при температуре 950 °С (керамический метод).

Внешний вид спеченных образцов кобальтита приведен на рис. 1, из которого видно, что спеченный образец 1 кобальтита неодима (см. рис. 1, а), полученный синтезом из оксида кобальта и оксида неодима действующего предприятия, имеет более выраженную кристаллическую структуру, чем образец 2 (см. рис. 1, б), полученный по методу НИТУ «МИСиС». У последнего форма кристаллов более округлая, межкристаллические спайки более выраженные, что свидетельствует о более глубокой пропекаемости прессовок. Видимо, кристаллическая структура оксида неодима НИТУ «МИСиС» более энергонасыщена, что способствует более глубокому взаимодействию.

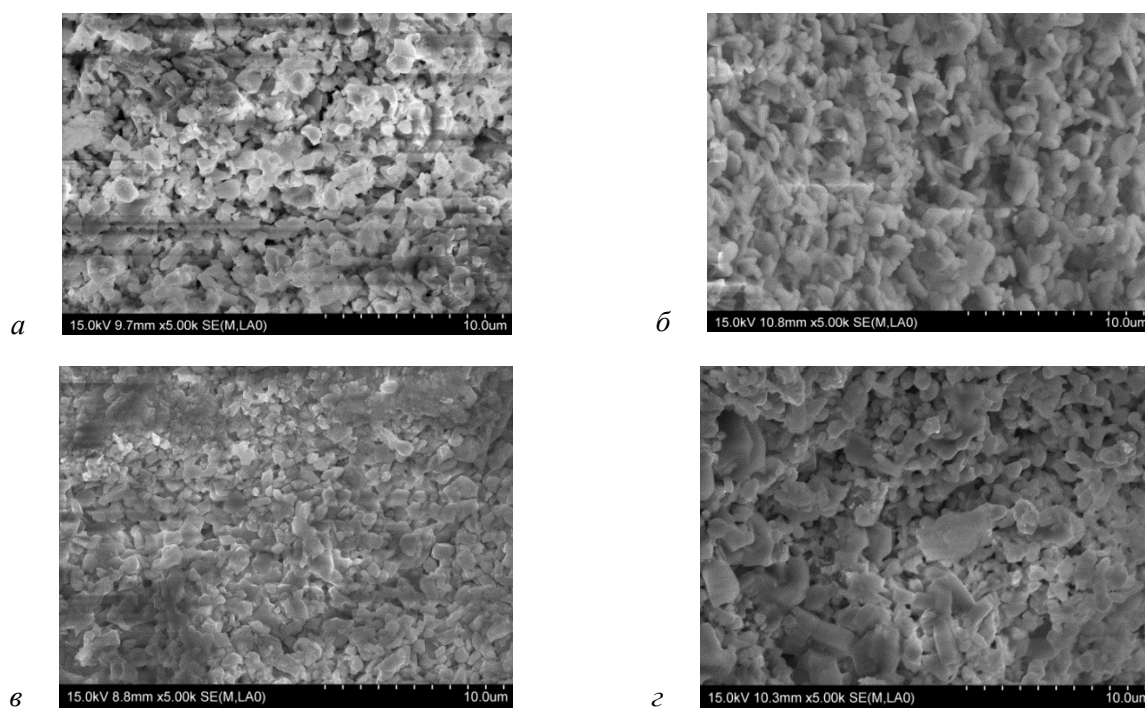


Рис. 1. Микрофотографии кобальтита неодима, синтезированного при температуре 950 °С из Co_3O_4 и Nd_2O_3 (действующее предприятие (а)); Nd_2O_3 (НИТУ «МИСиС» (б)); $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, полученного по технологии действующего производства, увеличение (в); $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, полученного по технологии НИТУ «МИСиС» (г) (образцы 1–4 соответственно)

Результаты рентгенофазового анализа спрессованных и спеченных образцов синтезированного кобальтита неодима показали, что выход кобальтита неодима в образцах в среднем 95 % и только для образца 2 — 97 %.

Для оценки энергосодержания синтезированных кобальтитов неодима применена методика оценки энергии состояния кристаллической решетки соединений (ЭСРП) по данным рентгеноструктурного анализа (РСА) [3], разработанная в НИТУ «МИСиС», в основе которой лежит уравнение:

$$\Delta E_{\Sigma} = \Delta E_d + \Delta E_s + \Delta E_{\epsilon},$$

где ΔE_d — количество энергии, затраченное на изменение межплоскостных расстояний кристаллической решетки, кДж/моль; ΔE_s — количество энергии, запасенное в виде свежееобразованной поверхности областей когерентного рассеяния (ОКР), кДж/моль; ΔE_{ϵ} — количество энергии, запасенное в виде микроискажения, кДж/моль.

Результаты рентгеноструктурного анализа фазы кобальтита неодима (образцы 1–4) и оценки энергосодержания синтезированного кобальтита неодима приведены в табл. 1. Видно, что все образцы являются наноструктурными.

Таблица 1

Результаты рентгеноструктурного анализа фазы кобальтита неодима (образцы 1–4)
и оценки энергосодержания синтезированного кобальтита неодима

№ образца	Фаза	Параметры решетки, Å			Размер ОКР, Å, кДж/моль	Микро-искажения, %	ΔE_d	ΔE_s	ΔE_{ϵ}	$\Delta E_s + \epsilon$	ΔE_{Σ}
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>							
1	NdCoO ₃	5,337 ± 0,002	7,550 ± 0,002	5,342 ± 0,002	807 ± 62	0,11 ± 0,02	4,570	3,355	0,116	3,451	8,021
2	NdCoO ₃	5,333 ± 0,002	7,549 ± 0,002	5,346 ± 0,002	990 ± 24	0,05 ± 0,02	6,529	2,719	0,024	2,743	9,272
3	NdCoO ₃	5,333 ± 0,002	7,548 ± 0,002	5,344 ± 0,002	859 ± 23	0,04 ± 0,02	13,058	3,133	0,015	3,148	16,206
4	NdCoO ₃	5,331 ± 0,002	7,548 ± 0,002	5,346 ± 0,002	992 ± 25	0,06 ± 0,02	13,711	2,713	0,035	2,748	16,459

Для оценки электротехнических характеристик кобальтитов неодима на торцы цилиндрических образцов наносилось серебряное токопроводящее покрытие Letsilber 200 Silver компании TEDPELLA, после чего образцы подвергались термической обработке в течение полутора часов при температуре 215 °С для спекания полученных таким образом электродов. Измерения на образцах производились с помощью тераомметра Е6-13 А по стандартной методике* при постоянном напряжении 100 В. Температура образцов изменялась от 290 до 600 К.

Проведено исследование электропроводности образцов кобальтита неодима (образцы 1–4). Образцы для определения электрического сопротивления выполнены в виде цилиндров.

Измерения проводимости образцов показали, что удельная электропроводность имеет порядок от 10^{-5} до 10^{-2} См·м⁻¹ и экспоненциально увеличивается с увеличением температуры образца (рис. 2).

Из рисунка 2 видно, что электропроводность образцов кобальтита неодима, полученных из карбоната, выше более чем на два порядка электропроводности образцов из оксида неодима, что может быть связано с тем, что карбонат неодима имеет большую пластичность, чем оксид карбоната, поэтому при прессовании образцов частицы порошка карбоната неодима подвергались большей деформации. Однако это требует дополнительных исследований.

Зависимости удельной электропроводности (σ , $10^5 \cdot (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$) образцов кобальтита неодима от температуры (*T*, К) и энергосодержания (ΔE_{Σ} , кДж/моль) приведены в табл. 2.

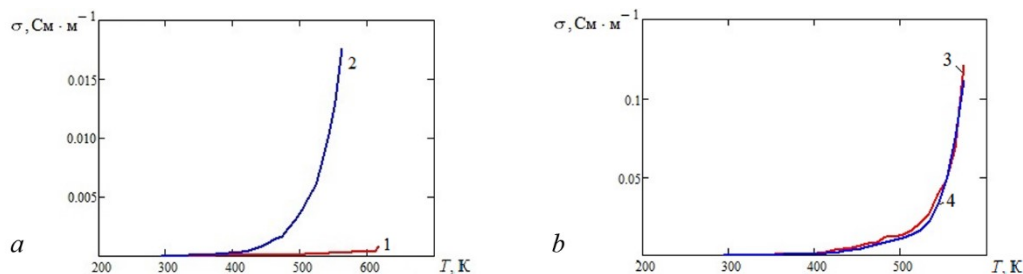


Рис. 2. Удельная электропроводность кобальтита неодима, синтезированного из оксида неодима (а) и карбонатов неодима (б), в зависимости от температуры (структурные характеристики образцов приведены в табл. 1)

* Измерения проводились в межфакультетской учебно-испытательной лаборатории полупроводниковых материалов и диэлектриков НИТУ «МИСиС».

Таблица 2

Зависимости удельной электропроводности (σ , $10^5 \cdot (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$) образцов кобальтита неодима от температуры (T , К) и энергосодержания (ΔE_{Σ} , кДж/моль) в исследуемом интервале температур (290 ... 600 К)

№ образца	Исходное соединение для синтеза	Зависимость	Степень аппроксимации R^2
1	Nd_2O_3	$\sigma = 0,0002 \exp(0,00183 \cdot \Delta E_{\Sigma} \cdot T)$	0,9524
2	Nd_2O_3	$\sigma = 0,00002 \exp(0,00247 \cdot \Delta E_{\Sigma} \cdot T)$	0,9937
3	$\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$\sigma = 0,0001 \exp(0,00142 \cdot \Delta E_{\Sigma} \cdot T)$	0,9867
4	$\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	$\sigma = 0,0001 \exp(0,00142 \cdot \Delta E_{\Sigma} \cdot T)$	0,9882

Выводы

Удельная электропроводность кобальтита неодима существенно зависит от исходных Nd-содержащих соединений и способа их получения. Образцы, изготовленные с использованием оксида неодима, имеют удельную электропроводность меньшую на два и более порядков, чем образцы, полученные с использованием карбоната неодима. Установлена корреляция между энергосодержанием (ΔE_{Σ}) синтезированного кобальтита неодима и его удельной электропроводностью.

Список источников

1. Получение металлического неодима из российского сырья [Электронный ресурс]. URL: <http://rzm.sky-grad.ru/factory/neodymium> (дата обращения: 03.10.2022).
2. Пат. 2729573 РФ. МПК С 22 В 59/00 (2006.01), С 01 F 17/247 (2020.01), С 01 В 32/60 (2017.01). Способ получения карбонатов редкоземельных элементов / Богатырева Е. В., Мельник Ф., Ермилов А. Г., Кулагин Б. Р. [и др.]; Федер. гос. автон. образоват. учреждение высшего образования «Национальный исследоват. технологич. университет «МИСиС». № 2019144971/03; заявл. 30.12.2019; опубл. 07.08.2020, Бюл. № 22.
3. Богатырева Е. В. Эффективность применения механоактивации. М.: Изд. дом НИТУ «МИСиС», 2017. 334 с.

References

1. Polucheniye metallichesкого neodima iz rossiyskogo syr'ya [Obtaining metallic neodymium from Russian raw materials]. (In Russ.). Available at: <http://rzm.sky-grad.ru/factory/neodymium> (accessed 03.10.2022).
2. Patent No 2729573 RF. МПК С 22 В 59/00 (2006.01), С 01 F 17/247 (2020.01), С 01 В 32/60 (2017.01). Bogatyreva E. V., Mel'nik F., Ermilov A. G., Kulagin B. R. etc. Sposob polucheniya karbonatov redkozemel'nykh elementov [Method for obtaining carbonates of rare earth elements]. Federal'noe gosudarstvennoe avtonomnoe obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego obrazovaniya "Nacional'nyj issledovatel'skij tekhnologicheskij universitet "MISiS" [MISIS University], No. 2019144971/03; zayavl. [declared], 30.12.19; opubl. [published] 07.08.20, Byul. [Bulletin] No 22. (In Russ.).
3. Bogatyreva E. V. *Effektivnost' primeneniya mekhanooaktivatsii* [Efficiency of application of mechanoactivation]. Moscow, Izd. dom NITU "MISIS", 2017, 334 p. (In Russ.).

Информация об авторах

Е. В. Богатырева — доктор технических наук, профессор;
Ф. Мельник — аспирант.

Information about the authors

E. V. Bogatyreva — Doctor of Technical Sciences, Professor;
F. Melnik — Graduate student.

Статья поступила в редакцию 28.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 28.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.