

УДК 537.226.33

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ ФАЗ $BaTiO_3$ И $PbTiO_3$ СО СТРУКТУРОЙ ТИПА ПЕРОВСКИТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ В КАЧЕСТВЕ ПРЕКУРСОРОВ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ БАРИЯ И СВИНЦА

Нестеров А.А., Коган В.А., Бородкин С.А., Криков В.В., Васильева Г.И., Васильев И.В.

ФГАО ВПО «Южный федеральный университет», Ростов-на-Дону, Россия (344006, г. Ростов-на-Дону, ул. Большая Садовая, 105/42), lanesan@rambler.ru

Показана возможность синтеза, при температурах ниже 750 К, кристаллических ультрадисперсных порошков тетрагональных фаз состава $BaTiO_3$ и $PbTiO_3$. Эффект снижения температуры процесса (по сравнению с синтезом $BaTiO_3$ и $PbTiO_3$ из оксидов или карбонатов) достигается за счёт использования в качестве прекурсоров активных полимерных форм соединений титана (IV) и комплексных соединений бария и свинца. В работе, в качестве источников ионов Ba^{2+} и Pb^{2+} , для синтеза фаз со структурой типа перовскита впервые применены комплексы данных элементов, в которых, в качестве лигандов, выступает 2-амино-4-имино-2-пентен. Показано, что критической стадией процесса является диспергирование прекурсоров, осуществляемое при стандартных условиях. Указанный факт, а также данные ДТА, позволяют предположить, что формирование реакционной зоны в данном случае происходит на поверхности нанодисперсных частиц TiO_2 , что повышает роль диспергирования как приёма, способствующего увеличению площади реакционной зоны.

Ключевые слова: низкотемпературный синтез, комплексные соединения, фазы со структурой типа перовскита.

LOW-TEMPERATURE SYNTHESIS OF THE $BaTiO_3$ AND $PbTiO_3$ PHASES WITH THE STRUCTURE OF PEROVSKITE TYPE USING AS PRECURSORS COMPLEX COMPOUNDS OF BARIUM AND LEAD

Nesterov A.A., Kogan V.A., Borodkin S.A., Krikov V.V., Vasilieva G.I., Vasiliev I.V.

FGAO VPO "Southern Federal University", Rostov-on-Don, Russia (344006, Rostov-on-Don City. Bolshya Sadovaya street, 105/42), lanesan@rambler.ru

At the article there is demonstrated the possibility of synthesis crystal ultrafine powders of tetragonal phases with composition $BaTiO_3$, $PbTiO_3$, and temperature below 750 K. The effect of lowering the temperature of the process (as compared with the synthesis of $BaTiO_3$ and $PbTiO_3$ where is used oxides or carbonates) is achieved by using as precursor active polymeric forms of titanium compounds (IV) and complex compounds of barium and lead. In our research, as a source of Ba^{2+} and Pb^{2+} ions at the synthesis of perovskite-type structure phases, there was first applied complexes of these elements, in which, as ligands acts 2-amino-4-imino-2-pentene. It is shown that a critical stage in the process is the dispersion of the precursors, which is performed with standard conditions. This fact, as well as DTA data, suggest that the formation of the reaction zone in this case occurs on the surface of nanosized TiO_2 particles, and enhances the role of dispersion, which helps increasing the area of the reaction zone.

Key words: low-temperature synthesis, complex compounds, phases with perovskite-type structure.

Введение

Пьезокерамические материалы являются основной частью преобразователей, работающих на прямом или обратном пьезоэффекте. Практика показывает, что уже сейчас многие традиционные электромеханические системы могут быть с успехом заменены на пьезоэлектрические. В качестве основы большинства высокоэффективных пьезокерамических материалов в настоящее время выступают фазы кислородно-октаэдрического типа. Их преимуществами перед многими другими пьезоматериалами

являются: высокие значения точек Кюри и электрофизических параметров (ЭФП) при достаточной стабильности этих параметров к внешним воздействиям (температура, давление и др.). К основным недостаткам рассматриваемых пьезоматериалов можно отнести: относительно низкую технологическую воспроизводимость их ЭФП, а также изменение этих параметров в процессе эксплуатации (старение). Указанные проблемы, с одной стороны, связаны с несовершенством традиционных высокотемпературных способов синтеза порошков фаз указанного типа, основанных на методе твёрдофазных реакций (МТФР), а с другой – ограниченным набором известных (и не всегда и несовершенных) способов, позволяющих управлять процессами роста зёрен, первичной и вторичной рекристаллизации в процессе формирования керамического каркаса целевого изделия. Очевидно, что обе эти проблемы тесно взаимосвязаны, так как конечная микроструктура керамики зависит не только от температуры и времени спекания пресс-заготовок, но и от характеристик порошков пьезофаз, использующихся в той или иной технологии.

Основной недостаток МТФР - высокие температуры процессов (в сочетании с длительностью термообработки). Совокупность этих технологических параметров приводит к нарушению состава продуктов реакции за счёт: а) частичного испарения из системы прекурсоров (например, PbO , Bi_2O_3 , Li_2O); б) нежелательной термической деструкции ряда исходных компонентов (Sb_2O_5 , Fe_2O_3 , MnO_2 и т.д.) [1; 2]. Необходимо подчеркнуть, что если даже указанные негативные явления удаётся частично подавить за счёт различных химико-технологических приёмов, любая фаза, синтезированная в рамках МТФР, при стандартных условиях, характеризуется неконтролируемой и высокой концентрацией неравновесных дефектов различных типов. Это связано с тем, что достигаемое реально распределение в такой фазе катионов и анионов отвечает некоторой эффективной температуре, ниже которой подвижность ионов и дефектов решётки крайне низка [3]. Высокая и неконтролируемая неравновесная дефектность порошков фаз, формирующихся в рамках МТФР, приводит к получению из них керамики с различной и трудно прогнозируемой микроструктурой. В то же время пьезоэффект относится к электромеханическим, т.е. ЭФП пьезокерамики определяются не только характеристиками пьезофаз, но и её механическими свойствами, которые непосредственно связаны с микроструктурой образцов. Кроме этого, нарушение состава порошков пьезофаз в процессе их синтеза, как правило, способствует росту электропроводности изготовленных из них изделий, что делает невозможным их эффективную поляризацию, т.е. способствует снижению пьезоэлектрических параметров преобразователей вплоть до нуля [2; 4-6].

В связи с этим целью данной работы была разработка низкотемпературного способа синтеза пьезоэлектрических фаз состава BaTiO_3 и PbTiO_3 , отличающегося по механизмам реакций от МТФР. Предполагалось, что изменение характера лимитирующей стадии процесса позволит снизить температуру синтеза целевой фазы, а также даст возможность формировать их ультрадисперсные порошки с задаваемой степенью дефектности и узкой полосой дисперсности, что является критическим параметром технологии изготовления керамики с высокими прочностными характеристиками.

Экспериментальная часть

Для снижения температуры синтеза пьезофаз со структурой типа перовскита и формирования их порошков с задаваемой степенью дефектностью и узкой полосой дисперсности, в обсуждаемом методе, в качестве одного из прекурсоров использованы неорганические полимеры Ti(IV) , основной каркас структуры которых совпадает со строением подрешётки (B) фаз со структурой типа перовскита. В качестве второго исходного вещества применены комплексы бария и свинца состава $(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{M})_n$, где $\text{M} = \text{Ba}, \text{Pb}$. Строение указанных прекурсоров показано на рисунке 1.

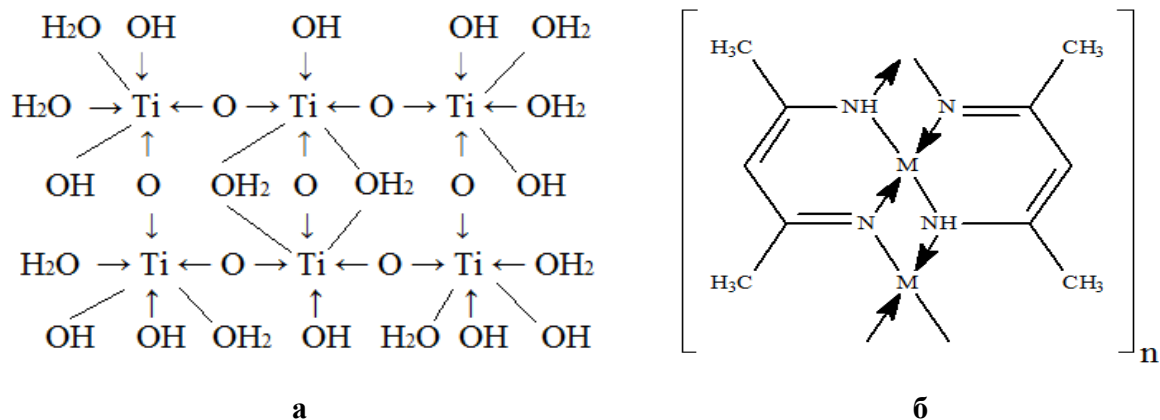


Рисунок 1. (а) - строение одной из полимерных форм гидроксида титана (IV) и (б) - фрагмента комплекса $(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{M})_n$, где $\text{M} = \text{Ba}, \text{Pb}$.

Как видно из рисунка 1, первый вид исходных веществ представлял собой оксоловые формы гидроксида титана (IV), которые были синтезированы в процессе гидролиза ряда титанорганических соединений. Синтез прекурсоров второго типа осуществлялся путём взаимодействия водных растворов солей бария и свинца с водной эмульсией ацетилацетона в присутствии раствора аммиака. Состав продукта реакции подтверждён методами химического анализа и ИК спектроскопии (рис. 2) (спектрофотометр Varian Scimitar 1000 FT-

IR, интервал измерений: 400-4000 cm^{-1}). Линии в ИК-спектре: 3196 cm^{-1} , 1606 cm^{-1} и 1515 cm^{-1} отвечают соответственно частотам колебаний групп – NH. – C=N и - C=C.

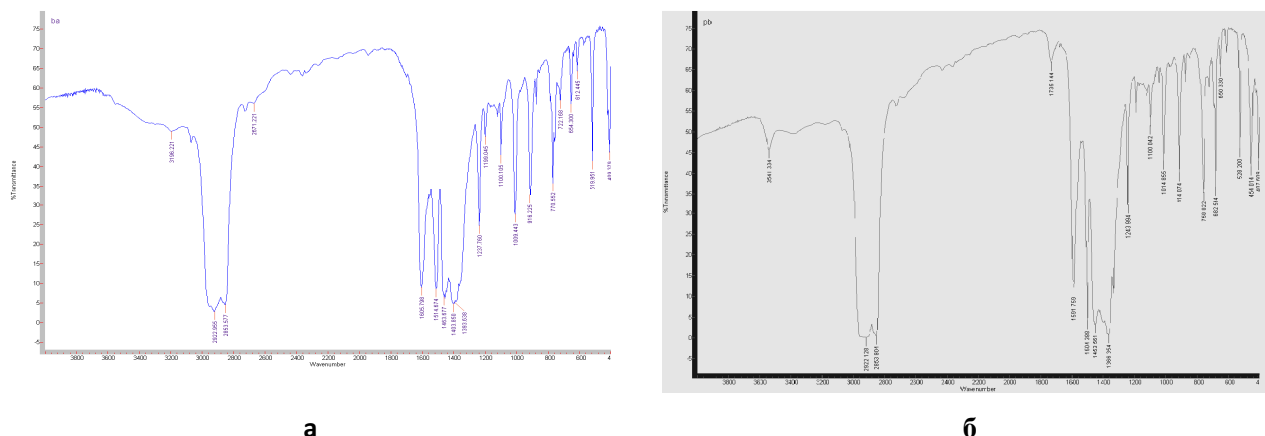


Рисунок 2 – ИК-спектры $(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{M})_n$: (а) M = Ba; (б) M = Pb

На втором этапе исследований с помощью методов ДТА и ТГА (дериватограф Diamond T6/DTA), РФА, РСА (дифрактометр ARL X'TRA), а также силовой и электронной микроскопии (микроскоп Solver PRO-M, растровый электронный микроскоп JSM-6390LA) определены условия превращения первичных аморфных форм в кристаллические фазы со структурой типа перовскита. Согласно данным ДТА и ТГА (рис. 3) процессы разложения – окисления индивидуальной фазы, например $(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{Pb})_n$ и её смеси с гидроксидом титана (IV), имеют различный характер. Это факт доказывает, что взаимодействие между прекурсорами в системе начинается уже на этапе диспергирования. В рамках этого процесса $(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{Pb})_n$ частично разрушается за счёт гидролитических процессов, скорость которых резко возрастает при повышении температуры (рис. 3б). Доказательством такого механизма процесса являются данные по РФА продуктов термической деструкции $(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{Ba})_n$ – при нагревании на воздухе конечным этапом разложения – окисления при температуре порядка 1000 К является карбонат бария, а при совместном нагревании $(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{Ba})_n$ с гидроксидом титана (IV) образование указанной фазы не фиксируется. Это может быть связано только с тем, что летучие продукты деструкции $(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{Ba})_n$ удаляются из системы до начала этапа их окисления, т.е. при температурах ниже 550 К (рис. 3).

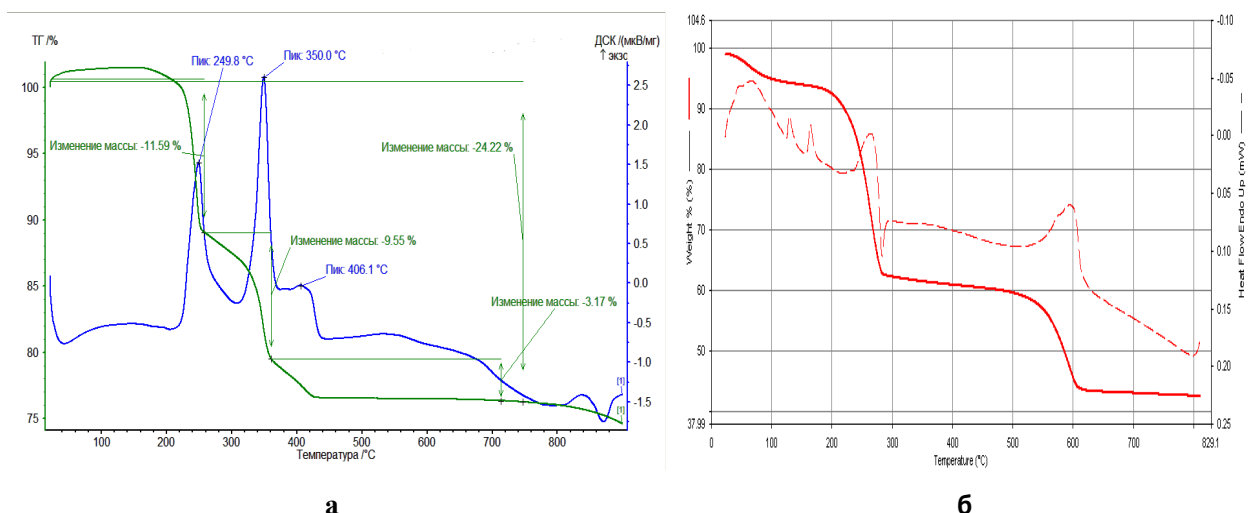


Рисунок 3 – дериватограмма: (а) $(C_5H_8N_2Pb)_n$; (б) первичного продукта реакции между $(C_5H_8N_2Pb)_n$ и оксоловой формой гидроксида титана (IV).

Для проведения первого этапа синтеза исходные компоненты смешивались в реакторе ReadyTM или в планетарной мельнице (Pulverisette 5). Различия в условиях данной технологической операции состоят в неодинаковом количестве вводимой в систему (в единицу времени) механической энергии. По проведённым расчётам, величины этой энергии, для двух указанных вариантов технологической операции, различаются приблизительно на три порядка (выше при диспергировании суспензии в планетарной мельнице).

В процессе смешения, независимо от использованного метода, образуется аморфная фаза, которая отделяется от маточного раствора методом фильтрования или центрифугирования. На следующем этапе проводится кристаллизация аморфной фазы в соответствии с данными ДТА и ТГА (рис. 3). Рисунок 4 демонстрирует влияние способа диспергирования прекурсоров и температуры кристаллизации на полноту протекания процесса, а также строение образующихся фаз. Так, уменьшение количества вводимой в систему механической энергии (на этапе диспергирования) снижает скорость процесса образования целевой фазы (рис. 4а и 4б) – после смешения прекурсоров в планетарной мельнице формирование псевдокубической фазы со структурой типа перовскита завершается при 623 К в течение 1 часа, а получение целевого продукта реакции – при 723 К и времени изотермической выдержки 0,7 часа. В то же время при перемешивании суспензии прекурсоров с помощью якорной мешалки (реактор ReadyTM) полученный промежуточный продукт после его обжига в течение часа при 723 К представляет собой смесь фаз (рис. 4а), а получение целевого продукта в этом случае возможно только после повышения температуры системы на 150–200

К. При одинаковом режиме диспергирования процесс протекает через ряд последовательных стадий; на первом этапе, например в системе $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} - (\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{Pb})_n$, смесь псевдокубических фаз со структурой типа перовскита (PbTiO_3) и пирохлора ($\text{PbTiO}_3 \cdot x(\text{OH})_{2x}$). Последняя фаза, в зависимости от параметров диспергирования исходных веществ, разлагается в интервале температур 600–900 К.

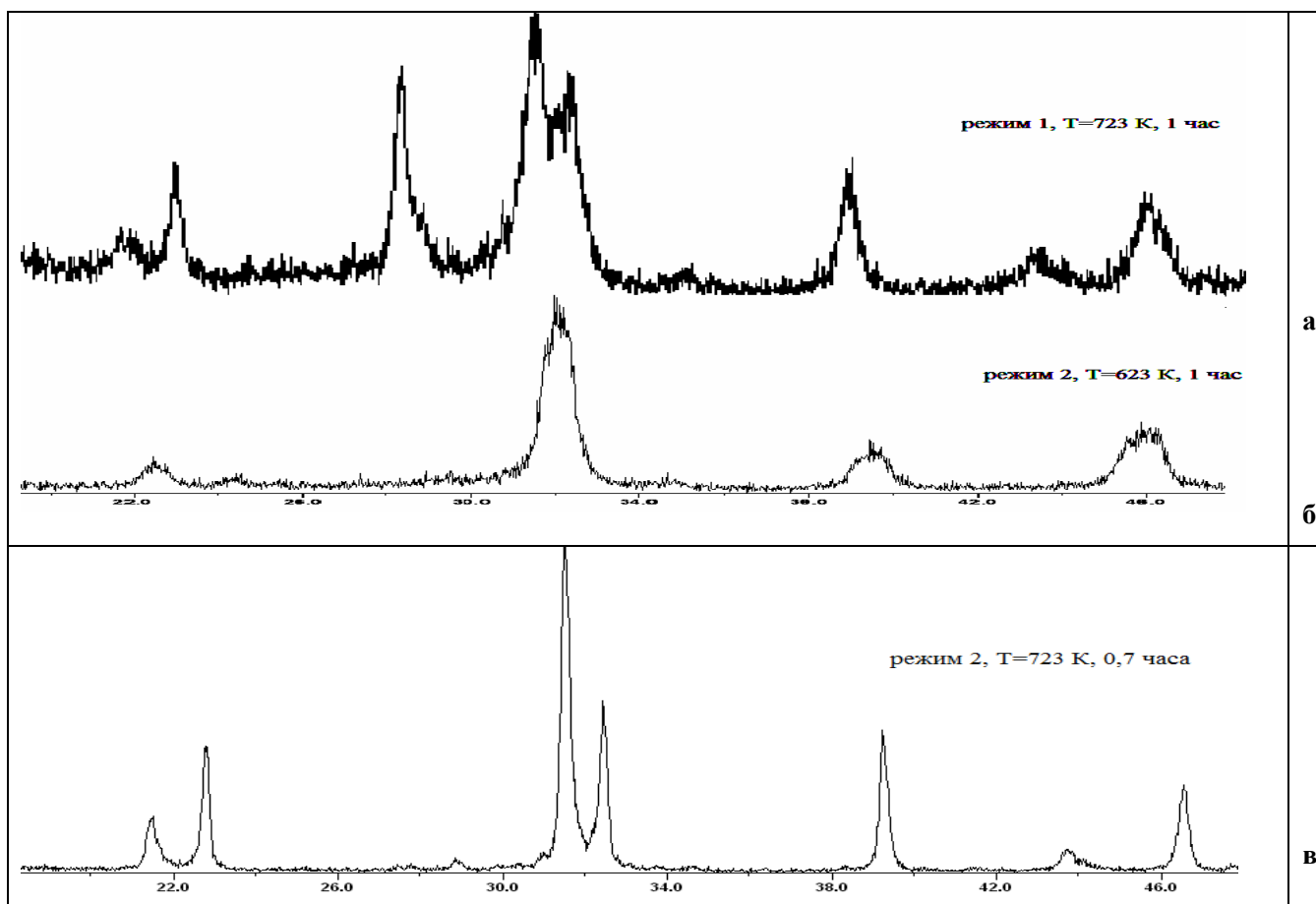


Рисунок 4 – рентгенограммы порошков, полученных при взаимодействии $(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{Pb})_n$ с оксоловой формой гидроксида титана (IV) при различных способах диспергирования и температурах процессов (режим 1 - смешение прекурсоров в реакторе ReadyTM; режим 2 - смешение прекурсоров в планетарной мельнице).

Таблица 1 - Изменение параметров элементарных ячеек и ОКР* образцов состава PbTiO_3 и BaTiO_3 в зависимости от условий их синтеза.

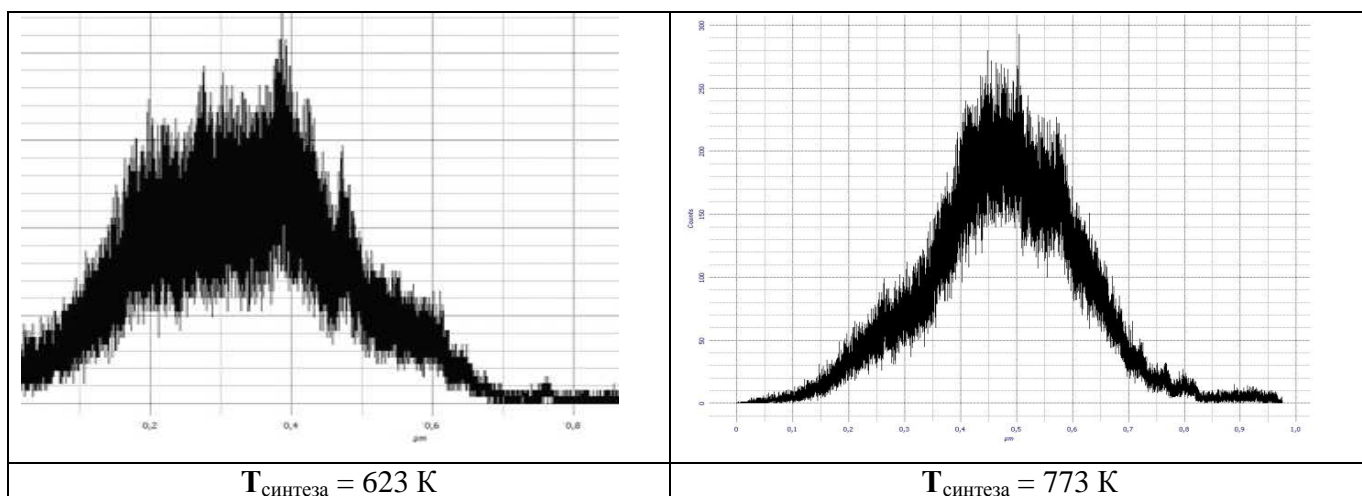
фаза	T °C параметр	350	400	450	500	550	650	750	850
		PbTiO_3	a Å по [200]	4,16	4,13	4,09	3,98	3,960	3,914
c Å по 002	4,16		4,15	4,15	4,15	4,145	4,142	4,142	4,132
ОКР нм	18		25	31	37	44	63	89	>100
BaTiO_3	a Å по 200	-	-	4,11	4,09	4,04	4,02	4,00	3,992

	с Å по 002	-	-	4.11	4.09	4.07	4.05	4.03	4.029
	ОКР нм	-	-	21	28	39	60	77	>100

* ОКР рассчитаны по формуле Селакова-Шерера $D=\lambda/\beta\cos\theta$, где λ - длина рентгеновского излучения (нм), β - физическое уширение [7].

Одновременно с этим происходит увеличение объёма и частиц фазы со структурой типа перовскита, что изменяет её кристаллохимическое строение (таблица 1). В работе параметры элементарных ячеек рассчитывались по отражениям [200] и [002], размеры областей когерентного рассеивания (ОКР) определялись для направления [200] [7; 8].

Полученные данные позволили разработать совокупность технологических операций для получения ультрадисперсных порошков титанатов бария и свинца с узкой полосой дисперсности (рис. 5), а также выявить способы, позволяющие варьировать объёмы частиц получаемых порошков в пределах двух порядков. К таким способам (на этапе синтеза оксоловых форм $TiO_2 \cdot xH_2O$) относятся: изменение концентрации прекурсоров, варьирование pH и температуры растворов, в которых идёт образование этих форм. Кроме этого, на этапе кристаллизации первичной аморфной фазы размер частиц порошков может быть изменён за счёт варьирования скорости роста температуры системы, а также



параметров изотерического обжига порошка (рис. 5).

Рисунок 5 – Гистограммы агломерированных порошков $PbTiO_3$, синтезированных при различных температурах (система Solver Pro-M, NT-MDT)

Выводы

1. Показана принципиальная возможность формирования в системах $TiO_2 \cdot xH_2O - (C_5H_8N_2M)_n$, ($M = Ba, Pb$), тетрагональных сегнетоэлектрических фаз состава $BaTiO_3$ и $PbTiO_3$ при температурах ниже 750 К.

2. Установлено, что на начальном этапе процесса (при стандартных условиях) в указанных системах образуются аморфные фазы с задаваемым катионным составом.
3. Определены условия превращения первичных аморфных форм в тетрагональные кристаллические фазы со структурой типа перовскита. Обсуждена последовательность образования в системах форм с учётом возможности протекания в них параллельных процессов и размерного эффекта.
4. Разработаны основы лабораторной технологии изготовления ультрадисперсных порошков сегнетофаз состава BaTiO_3 и PbTiO_3 с узкой полосой дисперсности.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП «Высокие технологии» ЮФУ при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы».

Список литературы

1. Веневцев Ю.Н. Сегнето- и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария / Ю.Н. Веневцев, Е.Д. Политова, С.А. Иванов. - М. : Химия, 1985. - 256 с.
2. Кингери У.Д. Введение в керамику. - М. : Изд. лит. по строительству, 1967. - 500 с.
3. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. - М. : МГУ, 1976. - 230 с.
4. Третьяков. Ю.Д. Твёрдофазные реакции. - М. : Химия, 1978. - 360 с.
5. Суровьяк А.З. Тонкие сегнетоэлектрические плёнки / А.З. Суровьяк, А.Е. Панич, В.П. Дудкевич. - Ростов н/Д : РГУ, 1994. - 200 с.
6. Яффе В., Кук У., Яффе Г. Пьезоэлектрическая керамика. - М. : Мир, 1974. - 287 с.
7. Nesterov A.A. Method of 'Chemical Assembly' of Oxygen Octahedral Ferroelectric Phase Powders and Electrophysical Properties of Ceramics Processed on Their Base / A.A. Nesterov, A.E. Panich, V.K. Dolya, A.A. Panich, E.V. Karukov // Piezoelectric Materials and Devices. New York: Nova Science Publishers. - 2011. (P. II). - P. 145–183.
8. Klimov V.V. Some physico-chemical aspects in development and production of piezoceramic materials / V.V. Klimov, O.S. Didkovskaya, V.V. Prisedsky // Ferroelectrics. - 1982. - Vol. 41. - № 1-4. - P. 97-109.

Рецензенты:

Луков Владимир Викторович, д.х.н., профессор, Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону.

Бережная Александра Григорьевна, д.х.н., профессор, заведующая кафедрой электрохимии химического факультета Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону.