УДК 54.057

СИНТЕЗ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ТИТАНАТОВ БАРИЯ-СТРОНЦИЯ МЕТОДОМ «ХИМИЧЕСКОЙ СБОРКИ»

¹Евстифеев Е.Н., ¹Журавлев А.В., ²Нестеров А.А.

¹ФГБОУ ВО «Донской государственный технический университет», Ростов-на-Дону, e-mail: doc220649@mail.ru;

²ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», Ростов-на-Дону, e-mail: info@sfned.ru

В работе приведены результаты синтеза твердых растворов титанатов бария-стронция (BST) с использованием активного прекурсора – гликолята титана (IV). Для его синтеза сначала был получен гидроксид титана в результате взаимодействия тетраизопропилата титана с водой. Затем к свежесозданному гидроксиду титана добавляли этиленгликоль в соотношении 1:30. Параметры процесса получения гликолята титана строго контролировали. Содержание титана в прекурсор определяли комплексонометрическим методом при помощи обратного титрования. Для идентификации гликолята титана использовали ИК-спектрометр марки Varian Skimitar-1000. Синтез твердых растворов титанатов бария-стронция осуществлялся методом «химической сборки» путем проведения последовательных технологических операций в специальном реакторе фирмы Ready. Для получения BST в качестве исходных компонентов использовали: тетраизопропилат титана, карбонаты бария и стронция, концентрированную азотную кислоту, водный раствор аммиака и гликолят титана. Продукт реакции выдерживали в сушильном шкафу при температуре 80 °С в течение 6 ч. Полученный ксерогель исследовали с помощью ДТА на дериватографе Diamond TG/DTA, на основе данных которого определяли температурные режимы синтеза BST. Образование конечных фаз кислородно-октаэдрического типа контролировали с помощью РФА на дифрактометре ARL XTRA. Метод «химической сборки» BST позволяет в сравнении с методом твердофазных реакций снизить температуру с 1400 до 350 °С и сократить время их синтеза в десятки раз.

Ключевые слова: титанаты бария-стронция, пьезокерамика, гликолят титана, метод твердофазных реакций, метод «химической сборки»

SYNTHESIS OF SOLID SOLUTIONS OF TITANATES OF BARIUM-STRONTIUM THE METHOD OF «CHEMICAL ASSEMBLY»

¹Evstifeev E.N., ¹Zhuravlev A.V., ²Nesterov A.A.

¹Don State Technical University, Rostov-on-Don, e-mail: doc220649@mail.ru;

²Southern Federal University, Rostov-on-Don, e-mail: info@sfned.ru

The paper presents the results of the synthesis of solid solutions of barium-strontium titanates (BST) using the active precursor – titanium glycolate (IV). For its synthesis, titanium hydroxide was first obtained as a result of the interaction of titanium tetraisopropylate with water. Then, ethylene glycol was added to the newly deposited titanium hydroxide in a ratio of 1:30. Parameters of the process of obtaining titanium glycolate were strictly controlled. Titanium content in the precursor was determined by complexometric method using reverse titration. For identification of titanium glycolate the IR spectrometer Varian Skimitar-1000 was used. The synthesis of solid solutions of barium-strontium titanates was carried out by the method of «chemical Assembly» by means of successive technological operations in a special reactor of Ready company. To obtain the BST as initial components used: tetraisopropyl titanium, the carbonates of barium and strontium, concentrated nitric acid, aqueous solution of ammonia and glycolate titanium. The reaction product was kept in a drying Cabinet at a temperature of 80 °C for 6 hours. The obtained xerogel was investigated using DTA on derivatograf Diamond TG/DTA, on the basis of data which was determined by temperature conditions of the synthesis of BST. The formation of the final phases of oxygen-octahedral type was controlled by XTRA x-ray diffractometer. The method of «chemical Assembly» BST allows in comparison with the method of solid-phase reactions to reduce the temperature from 1400 to 350 °C and reduce the time of their synthesis tenfold.

Keywords: titanates of barium-strontium, piezoceramics, glycolate titanium, the method of solid-phase reactions, the method of «chemical assembly»

В настоящее время в различных отраслях техники широкое применение получили материалы на основе фаз кислородно-октаэдрического типа. Это связано с их приемлемой технологичностью, высокими точками Кюри и относительно высокой стабильностью к температуре, давлению и другим внешним воздействиям.

Титанат бария-стронция (BST) со структурой типа перовскита – один из самых известных и широко применяемых сегнетоэлектрических материалов кислородно-октаэдрического типа. Основанием для такого утверждения является огромная

практическая значимость BST. Высокие диэлектрические характеристики таких материалов и возможность управлять их параметрами с помощью внешних воздействий (в частности, электрическим полем) обуславливают их широкое использование в малогабаритных низкочастотных конденсаторах с большой удельной ёмкостью, в счётно-вычислительной технике в качестве ячеек памяти, технике СВЧ [1, 2].

Пьезокерамические датчики и пьезокерамические преобразователи на их основе используются в медицине, автомобильном, авиационном и железнодорожном транс-

порте, энергетике, нефтегазовом комплексе, общем и специальном машиностроении, химии и химической технологии, научном приборостроении, военной технике. Особое значение имеют пьезоэлектрики при конструировании и производстве микро- и наноэлектромеханических систем [3].

Свойства пьезокерамики на основе BST ($\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$) до сих пор не в полной мере востребованы и использованы наукой, техникой и технологиями, причиной чему в немалой степени является принципиальная невозможность воспроизведения в деталях состава, структуры и свойств получаемых пьезокерамических материалов в условиях наиболее распространенной в настоящее время промышленной технологии высокотемпературного твердофазного синтеза (МТФР) [4, 5].

Целью данного исследования является синтез твердых растворов титанатов бария-стронция с использованием активного прекурсора – гликолята титана (IV) методом «химической сборки», который, в отличие от МТФР, позволяет получать BST при значительно более низкой температуре.

Материалы и методы исследования

Метод «химической сборки» сегнетофаз кислородно-октаэдрического типа включает в себя несколько этапов. На первом этапе синтезировали гликолят титана, который использовали в качестве одного из исходных веществ для получения BST.

Сначала был получен гидроксид титана ($\text{Ti}(\text{OH})_4$) в результате взаимодействия тетраизопропилата титана с водой в специальном реакторе фирмы Ready [6], который позволяет в условиях лаборатории отработать рабочие параметры синтеза в промышленности с использованием емкостей с геометрией производственных реакторов. Процесс вели следующим образом: дистиллированную воду помещали в реактор и при постоянном охлаждении и перемешивании добавляли тетраизопропилат титана $\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4$. Затем вводили водный раствор аммиака, следя, чтобы температура не превышала 6 °С. При достижении pH = 7,5–8 осадок отделяли фильтрованием с промыванием дистиллированной водой.

Синтез гликолята титана основан на реакции взаимодействия свежесажженного гидроксида титана с этиленгликолем в соотношении 1:30 [7]:

Полученную смесь нагревали при интенсивном перемешивании до 170 °С и после

выдержки при этой температуре в течение 40 мин охлаждали до комнатной температуры. Образовавшиеся продукты отделяли от непрореагировавшего этиленгликоля вакуумной фильтрацией, промывали ацетоном, просушивали в сушильном шкафу при 50 °С в течение 30 мин и помещали в бюксы с притертыми крышками для хранения.

С помощью комплексометрического метода при помощи обратного титрования определяли содержание титана в продукте синтеза. Проведение данного метода состоит из следующих этапов:

- навеску гликолята титана 0,354 г помещали в стакан вместимостью 100 см³, прибавляли 2,5 г сернокислого аммония, 5,5 см³ концентрированной серной кислоты, накрывали стакан часовым стеклом и осторожно нагревали на электрической плитке до полного растворения;

- получившийся раствор смешивали с дистиллированной водой;

- 25 см³ полученного раствора помещали в коническую колбу вместимостью 500 см³, доводили объем раствора водой до 200 см³, прибавляли 2 см³ перекиси водорода и выдерживали в течение 15 мин;

- прибавляли из бюретки 20 см³ раствора динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты концентрации 0,05 моль/дм³ и снова выдерживали в течение 30 мин;

- к раствору добавляли 15 г уротропина, 1 см³ раствора ксиленолового оранжевого и титровали из бюретки раствором 7-водного сернокислого цинка концентрации 0,05 моль/дм³ до начала изменения оранжево-желтой окраски раствора.

Для идентификации и качественного анализа гликолята титана использовался ИК-спектрометр марки Varian Skimitar-1000. В качестве растворителя использовали гексахлорбутадиен-1,3, собственный спектр поглощения которого не налагается на полосы поглощения исследуемого образца гликолята титана.

В последующей стадии синтеза твердых растворов титанатов бария-стронция использовали следующие исходные компоненты: тетраизопропилат титана, карбонат бария BaCO_3 , карбонат стронция SrCO_3 , концентрированную азотную кислоту, дистиллированную воду и водный раствор аммиака.

Синтез проводился методом «химической сборки» в реакторе фирмы Ready. Последовательность технологических операций представлена ниже:

- необходимые количества карбонатов бария и стронция взвешивались на аналитических весах с точностью до третьего знака, после чего их растворяли в концентрированной азотной кислоте, затем pH раствора

доводился до 7 с помощью аммиака и контролировался универсальной индикаторной бумагой;

– расчетное количество тетраизопропилата титана отмеряли мерным цилиндром и добавляли по каплям к раствору нитратов бария и стронция;

– полученный раствор смешивали с гликолятом титана до образования суспензии, после чего раствор подвергался интенсивному перемешиванию в течение 30–40 мин;

– первичный продукт реакции помещали в сушильный шкаф и выдерживали при температуре 80 °С в течение 6 ч.

Термический анализ полученного ксерегеля проводили в атмосфере воздуха и аргона в условиях неизотермического нагрева с эталоном $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при скорости нагрева 10 град/мин в интервале температур 25–900 °С (дерииватограф Perking Elmer Diamond TG/DTA). На основе этих данных определяли температурные режимы синтеза твердых растворов $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$.

Процесс образования конечной фазы контролировался с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на порошковом дифрактометре ARL X'TRA (ThermoFisher Scientific, Швейцария) в излучении с длиной волны 1,5418 Å.

Результаты исследования и их обсуждение

Анализ гликолята титана комплексометрическим методом показал наличие

в образце 27,7% титана (по теории на чистый гликолят титана приходится 28,5%). Элементный анализ на углерод и водород показал небольшой недостаток углерода и небольшой избыток водорода, что может свидетельствовать о наличии в образце небольшого количества воды.

Данное предположение подтверждается при помощи ИК-спектроскопического исследования (рис. 1), которое показало наличие воды (валентные колебания ОН-групп в области 3200–3500 см^{-1}). Наличие CH_3 -групп также подтверждено ИК-спектром (валентные колебания в области 2928 см^{-1} (антисимметричные) и 2856 см^{-1} (симметричные)).

Данные ДТА (рис. 2) полностью соответствуют сделанным выше предположениям.

В атмосфере воздуха гликолят титана полностью сгорает в интервале температур от 270 до 320 °С. Термической деструкции гликолята титана с образованием TiO_2 отвечает один узкий экзотермический эффект при 329,2 °С. Потеря массы составляет 2,28% (рис. 2). Дальнейшие изменения массы незначительны.

Окисление образца гликолята титана в атмосфере аргона (рис. 3) протекает очень сложно. Кроме основного экзотермического эффекта при температуре 362,8 °С наблюдаются еще два менее значительных эффекта при температурах 341,3 и 468,3 °С. Это свидетельствует о протекании процесса окисления в несколько стадий.

Рис. 1. ИК-спектр гликолята титана в гексахлорбутадиене

Рис. 2. Кривые ДСК и ТГ при сжигании гликолята титана в атмосфере воздуха

Рис. 3. Кривые ДСК и ТГ при сжигании гликолята титана в атмосфере аргона

В области температур от 50 до 100 °С потеря массы составляет 4,3–4,4 %, что соответствует испарению воды, содержащейся в образце гликолята титана.

Из данных рис. 2 следует, что гликолят титана можно использовать в качестве прекурсора для синтеза сегнетофаз методом «химической сборки» при температуре до 350 °С, что в 3–4 раза ниже температуры соответствующих твердофазных реакций.

На втором этапе методом «химической сборки» был проведен синтез BaTiO_3 и SrTiO_3 . На рис. 4 и 5 представлены данные ДТА шихты, состоящей из гликолята титана, карбоната бария BaCO_3 (карбоната стронция SrCO_3), HNO_3 , H_2O (дист) и $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Из нитратного раствора с помощью 25%-ного раствора аммиака при 0 °С происходит осаждение оловоидной формы гидроксида титана (IV).

Рис. 4. Кривые ДСК и ТГ шихты для синтеза титаната бария

Рис. 5. Кривые ДСК и ТГ шихты для синтеза титаната стронция

Рис. 6. Рентгенограмма SrTiO₃

Рис. 7. Рентгенограмма BaTiO_3

В этой системе процесс кристаллизации TiO_2 , протекающий за счет термической деструкции гидроксида, инициируется энергией, выделяющейся за счет разложения побочного продукта нитрата аммония NH_4NO_3 по следующей схеме:

Согласно данным ДТА (рис. 4, 5) низкотемпературный синтез титанатов бария и стронция начинается с удаления из реакционной системы наименее прочно связанной воды при температуре 50°C .

При этом система проходит через ряд промежуточных, локально стабильных состояний. В интервале температур от 250 до 300°C происходит разложение нитрата аммония, который является побочным продуктом протекающих в системе реакций.

При температуре около 300°C происходит образование первичной фазы титаната, на что указывают экзотермические пики (рис. 4, 5).

На рис. 6 и 7 представлены рентгенограммы SrTiO_3 и BaTiO_3 .

Согласно данным РФА (рис. 6, 7) в интервале температур от 250 до 300°C наблюдается образование кубической фазы со структурой типа перовскита. Наличие других пиков говорит о присутствии примесей, скорее всего рутила.

Выводы

1. Показано, что гликолят титана может быть использован в качестве активного прекурсора для синтеза сегнетофаз кислород-

но-октаэдрического типа методом «химической сборки».

2. Метод «химической сборки» твердых растворов на основе титанатов бария-стронция в сравнении с методом твердофазных реакций дает возможность снизить температуру реакции с 1400 до 350°C и сократить время их синтеза в десятки раз.

Список литературы

1. Bao D., Ragab K.Z., Hao Y., Kallos E., Tang W., Argyropoulos C., Piao Y., Yang S. All-dielectric invisibility cloaks made of BaTiO_3 -loaded polyurethane foam. *New Journal of Physics*. 2011. vol. 13. P. 103023. 13 p.
2. Физика сегнетоэлектриков: современный взгляд / Под ред. К.М. Рабе, Ч.Г. Ана, Ж.-М. Трискона; пер. с англ. 2-е изд. (эл.). М.: Бином. Лаборатория знаний, 2012. 440 с. [Электронный ресурс]. URL: <http://znanium.com/catalog/product/478279> (дата обращения: 14.04.2020).
3. Аль Мандалави В.М., Короткова Т.Н., Дунаев А.И., Каширин М.А., Калгин А.В., Емельянов Н.А., Коротков Л.Н. Электрические, диэлектрические и магнитные свойства наноструктурированного титаната бария // *Вестник Воронежского государственного технического университета*. 2016. Т. 12. № 5. С. 19–27.
4. Шут В.Н., Сырцов С.Р., Трубловский В.Л., Струков Б.А. Градиентная керамика на основе твердых растворов $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ // *Неорганические материалы*. 2011. Т. 47. № 1. С. 94–100.
5. Сидорова О.В., Алешина Л.А., Калинин А.М. Влияние механоактивации на структурное состояние титаната стронция // *Фундаментальные исследования*. 2014. № 12 (2). С. 280–288.
6. Нестеров А.А., Евстифеев Е.Н., Кужаров А.С., Кузьмина И.Г. Использование комплексных соединений $\text{Ti}(\text{IV})$ для низкотемпературного синтеза фаз со структурой типа перовскита // *Международный журнал экспериментального образования*. 2013. № 11. С. 271–273.
7. Красильников В.Н., Штин А.П., Гырласова О.И. Синтез и свойства гликолята титана $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2$ // *Координационные соединения*. 2008. № 7. С. 1146–1151.