На правах рукописи

003463475

Масуренков Кирилл Сергеевич

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ФАЗ, СОДЕРЖАЩИХ Ti (IV), Zr (IV), Sb (V) и Nb (V), СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА

Специальность 02.00.04 – «Физическая химия»

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

1 2 МАР 2009

Ростов – на – Дону
2009

Работа выполнена в Южном федеральном университете на кафедре общей и неорганической химии

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор Нестеров Алексей Анатольевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор Булгаревич Сергей Борисович; кандидат химических наук, доцент Пустовая Лариса Евгеньевна

Ведущая организация: Кубанский государственный университет, г. Краснодар

Защита диссертации состоится «20» марта 2009 г. в 14.00 час. на заседании диссертационного совета Д 212.208.14 в Южном федеральном университете (ЮФУ) по адресу: 344090, г. Ростов–на-Дону, пр. Стачки, 194/2, НИИ ФОХ ЮФУ.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ЮФУ по адресу: ул. Пушкинская, 148

Отзывы в двух экземплярах просим направлять по адресу: 344090, г. Ростов–на-Дону, пр. Стачки, 194/2, НИИ ФОХ ЮФУ

Автореферат разослан «17» февраля 2009 г.

Ученый секретарь диссертационного Совета,

д.х.н. **А.С. Морковник**

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время пьезокерамические преобразователи различных типов находят применение во многих отраслях современной науки и техники. Наибольшее значение из них имеют материалы на основе оксидных фаз со структурой перовскита, обладающие приемлемыми значениями электрофизических параметров (ЭФП) и невысокой себестоимостью. Основными недостатками материалов данного типа являются: а) относительно низкая воспроизводимость их ЭФП; б) значительная зависимость этих параметров от температуры; в) изменение значений параметров во времени (старение). Исследования показывают, что основной причиной указанных недостатков является несовершенство макро- и микроструктуры керамики данного типа, изготавливаемой в рамках традиционных высокотемпературных технологий. В частности, используемый при синтезе оксидных фаз метод твёрдофазных реакций (МТФР) приводит к нарушению их количественного состава за счёт испарения или термического разложения прекурсоров. Так, например, суммарная потеря PbO при твердофазном синтезе порошков фаз системы $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$ (ЦТС) и последующем спекании изготавливаемой из них керамики, может достигать 10 мол.%, а оксиды p- и d-элементов, такие как Fe_2O_3, Sb_2O_5 и другие, разлагаются с образованием низших оксидов. В результате этого, при обжиге прессзаготовок формируются продукты реакций, имеющие высокую и неконтролируемую неравновесную дефектность, как в катионной, так и в анионной подрешётках. В свою очередь, рост концентрации неравновесных дефектов в частицах порошков способствует получению керамики с пониженными значениями пьезопараметров и точек Кюри и повышенной электропроводностью. Последний факт приводит к невозможности эффективной поляризации пьезокерамики, т.е. к дальнейшему снижению её ЭФП. Кроме этого, МТФР не обеспечивает монодисперсности частиц получаемых порошков, что ведёт к неконтролируемой вторичной рекристаллизации прессзаготовок в процессе их спекания и, следовательно, к получению образцов с различным сочетанием механических характеристик.

Цель работы - разработка новых, альтернативных МТФР, низкотемпературных методов синтеза фаз кислородно-октаэдрического типа со структурой перовскита и рутила; выявление факторов, позволяющих в рамках данных методов, при фиксированном составе пьезофаз, варьировать их структуру, дефектность, а также размер частиц получаемого порошка; определение влияния методов синтеза пьезофаз на ЭФП керамических материалов, изготавливаемых на их основе.

В качестве основного в представляемой работе был выбран метод «химической сборки», который предусматривает использование в качестве одного из прекурсоров полифункциональных матриц, строение каркаса которых подобно строению конечного продукта реакции.

Для достижения поставленной цели решались следующие основные задачи:

- подбор полифункциональных матриц, в качестве которых, на основании литературных данных, были предложены оловые формы гидроксидов p- и d-элементов;
- разработка способов получения оловых форм гидроксидов Ti (IV), Zr(IV), Nb(V), Sb(V) и определение зависимости их качественного и количественно-

го состава от концентрации и природы исходных компонентов, а также температуры синтеза.

- исследование механизмов сорбции α-формами $TiO_2 \cdot xH_2O$ катионов Me^{2+} (Me = Ca, Sr, Ba, Pb) и выявление факторов, дающих возможность управлять этими процессами.

- определение условий формирования фаз со структурой перовскита в процессе взаимодействия различных типов соединений (оксидов, гидроксидов и солей) с оловыми формами гидроксидов p- и d-элементов;

- выявление факторов (вид, состав и концентрация прекурсоров, температура синтеза) влияющих на кристаллографические характеристики образующихся фаз;

- изучение влияния размеров частиц шихты, полученной низкотемпературным синтезом, на электрофизические и физико-химические свойства керамических материалов, изготавливаемых на её основе.

Научная новизна.

1.Впервые выявлены формы гидроксидов p- и d-элементов, с помощью которых может быть осуществлена низкотемпературная «химическая сборка» фаз со структурой перовскита и определены способы их синтеза.

2.Предложены пять вариантов низкотемпературного метода получения фаз состава $MeTiO_3$, $MeZrO_3$, $MeTi_xZr_{1-x}O_3$, $Me'MeTi_xZr_{1-x}O_3$ (Me' и Me = Ca, Sr, Ba, Pb) со структурой перовскита и $Fe_{x/2}Sb_{x/2}Ti(Sn)_{1-x}O_2$, со структурой рутила, основанные на взаимодействии, при с.у., оловых форм гидроксидов Ti (IV), Zr(IV), Nb(V), Sb(V) с оксидами, гидроксидами или солями Ca, Sr, Ba и Pb(II).

3.В процессе разработки этих вариантов низкотемпературного синтеза получен новый экспериментальный материал, позволивший:

а) определить влияние на состав и сорбционную емкость (ε) α - форм гидроксидов Ti (IV) и Zr (IV) ряда химических и технологических параметров их синтеза (состав исходных растворов, их молярная концентрация ($C_м$), $pH_{осаждения}$ целевых продуктов и способы их отмывки);

б) предложить два варианта механизма сорбции ионов щелочноземельных элементов оловыми формами $TiO_2 \cdot zH_2O$ и показать, что ε сорбента можно увеличить в несколько раз за счёт использования буферных растворов, подавляющих процесс десорбции;

в) показать, что при фиксированных условиях получения сорбента, значение ε α- $TiO_2 \cdot zH_2O$ по отношению к ионам $[Me(OH_2)_n]^{2+}$ (Me = Ca, Sr, Ba, Pb) предопределяется размерами этих катионов, их электронной структурой, pH сорбата, а также составом анионов, входящих в состав сорбата;

г) установить, что в системах:

$ЭO_2 \cdot zH_2O - Me(NO_3)_2 - NH_3 \cdot H_2O - NH_4NO_3$,

$ЭO_2 \cdot zH_2O$ - $Э'O_2 \cdot zH_2O - Me(NO_3)_2 - NH_3 \cdot H_2O - NH_4NO_3$,

$ЭO_2 \cdot zH_2O - Me(NO_3)_2 - Me(NO_3)_2$ - $NH_3 \cdot H_2O - NH_4NO_3$,

$ЭO_2 \cdot zH_2O - PbO$, $ЭO_2 \cdot zH_2O$ - $Э'O_2 \cdot zH_2O - PbO$,

$ЭO_2 \cdot zH_2O$ - $Э'O_2 \cdot zH_2O$ – PbO – $Me(NO_3)_2$ – $NH_3 \cdot H_2O$ – NH_4NO_3

(Э = Ti и Zr; Me = Ca, Sr, Ba, Pb) на первом этапе процесса «химической сборки» формируются аморфные фазы, которые при 250 – 350°C разлагаются с образованием фаз со структурой типа перовскита;

г) доказать, что различия в энергиях кристаллической решётки Nb_2O_5 или Sb_2O_5 (по сравнению с TiO_2 и ZrO_2) могут быть нивелированы за счёт замены TiO_2 и ZrO_2 на их гидроксиды (это значительно снижает вероятность формирования фаз со структурой пирохлора при синтезе материалов типа ЦТС, содержащих в качестве легирующих добавок соединения Nb(V) или Sb(V)).

4. Впервые в рамках единого метода синтеза показаны зависимости между размерами частиц и их кристаллохимическим строением, а также размерами зёрен керамики и её ЭФП, что позволило разработать методику изготовления керамики фиксированного качественного и количественного состава с различным сочетанием электрофизических и механических свойств.

5. Разработан способ предварительной обработки низкотемпературной шихты, позволяющий изготавливать керамические материалы с плотностью не ниже 93% от теоретической, ЭФП которых значительно превышает аналогичные параметры керамики того же состава, изготовленной по традиционной технологии. Преимущества предлагаемой технологии в работе проиллюстрировано на примере модельного промышленного материала типа ЦТС, принадлежащего морфотропной области системы $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$ - $0{,}97Pb_{1-x}M_xTi_{0.45}Zr_{0.55}O_3 \cdot$ $\cdot 0{,}03Bi_{0.18}Sb_{0.51}W_{0.18}Nb_{0.31}K_{0.42}O_{2.58}F_{0.42}$ (M= Sr^{2+}, Ba^{2+}, x = 0,12 - 0,20).

<u>Практическая значимость.</u>

Разработан принципиально новый способ получения фаз различного состава со структурой перовскита и рутила, позволяющий в среднем на 500 – 600°C снизить температуру их синтеза, а также изготавливать порошки заданного состава, структуры и размера, характеризующиеся узкой областью дисперсности. Керамические пьезоматериалы, изготовленные из таких порошков характеризуются близким размером зёрен, высокой плотностью, расширенным рабочим диапазоном температур и повышенными значениями основных электрофизических параметров. Разработанные технологии позволяют изготавливать керамику фиксированного качественного и количественного состава с различным сочетанием электрофизических и механических свойств.

Пьезокерамика типа ЦТС состава: $0{,}97Pb_{1-x}M_xTi_{0.45}Zr_{0.55}O_3 \cdot$ $\cdot 0{,}03Bi_{0.18}Sb_{0.51}W_{0.18}Nb_{0.31}K_{0.42}O_{2.58}F_{0.42}$ (M= Sr^{2+}, Ba^{2+}, x = 0,12 - 0,20), полученная различными методами, прошла испытания в НКТБ «Пьезоприбор», где было подтверждено преимущество материалов, изготовленных из шихты, синтезированной методом «химической сборки».

<u>В представленной работе автор защищает:</u>

- методики низкотемпературного синтеза фаз со структурой перовскита типа: $MeTiO_3$, $MeTi_xZr_{1-x}O_3$, $Me'Me''Ti_xZr_{1-x}O_3$ (Me′ и Me″ = Ca, Sr, Ba, Pb) и

$0{,}97Pb_{1-x}M_xTi_{0.45}Zr_{0.55}O_3 \cdot 0{,}03Bi_{0.18}Sb_{0.51}W_{0.18}Nb_{0.31}K_{0.42}O_{2.58}F_{0.42}$ (M = Sr^{2+}, Ba^{2+}, x = 0,12-0,20), а также фаз со структурой рутила состава $Fe_{x/2}Sb_{x/2}Ti(Sn)_{1-x}O_2$, основанные на взаимодействии бифункциональных α-форм $TiO_2 \cdot zH_2O$ и $ZrO_2 \cdot zH_2O$ с растворами и водными суспензиями солей и гидроксидов Me^{2+} (Me = Ca, Sr, Ba, Pb), а также PbO.

- новый фактический материал по составу фаз, осаждаемых аммиаком из хлоридных и нитратных растворов соединений Ti(IV), нитратных растворов Zr(IV) различной концентрации при температуре 0 – 7 °С, $pH_{конечн.}$ от 3 до 8 и отмытых различными способами;

-впервые полученные доказательства того, что ε α-$TiO_2 \cdot zH_2O$ зависит как от способа его получения, так и от характеристик сорбата (См, катионный и анионный состав);

- новые данные, подтверждающие влияние режимов синтеза и размерных эффектов на кристаллографическое строение фаз со структурой перовскита;

- зависимость ЭФП пьезокерамики типа ЦТС от способов получения порошков сегнетофаз;

- способы подготовки низкотемпературной шихты и свойства керамики, изготовленной на ее основе.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на следующих конференциях и симпозиумах:

V Всероссийской конференции «Керамика и композиционные материалы», Сыктывкар, 2004

Всемирной научной конференции молодых ученых и студентов «Современное состояние и приоритеты развития фундаментальных проблем в регионах», Краснодар, 2004, 2006

Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы- 2004», IV семинар СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение», Екатеринбург, 2004

Симпозиуме "Экологические проблемы современного мира", Ростов-на-Дону, 2004

Международной научной конференции «Химия твёрдого тела и современные микро- и нанотехнологии», Кисловодск, 2004, 2005, 2006, 2007, 2008

Міжнародної конференції студентів та аспірантів, присвячена 75-річчю з дня народження академіка О.В. Богатського «Сучасні напрямки розвитку хімії», Одеса, 2004

Всероссийской научной конференции «Актуальные проблемы экологии», Томск, 2004

Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы пьезоэлектрического приборостроения и нанотехнологий», Ростов-на-Дону - Анапа, 2006, 2008

Meetings " Order, disorder and properties of oxides" ("ODPO"). Rostov-on-Don – Big Sochi. Russia. 2005, 2006

Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии на межфазных» «ФАГРАН»», Воронеж, 2006

Международной научно-технической школе-конференции «Молодые ученые – науке, технологиям и профессиональному образованию в электронике», Москва, 2006

Научно-технической конференции «INTERMATIC», Москва, 2006

Научно-практической конференции РАЕН «Экологическая безопасность развития городов Юга России и рациональное природопользование», Ростов-на-Дону, 2006

Международном конгрессе студентов, аспирантов и молодых учёных «ПЕРСПЕКТИВА-2007», Нальчик, 2007

Публикации. Основные результаты диссертации отражены в печатных работах и представлены в журналах и сборниках трудов конференций, совещаний и симпозиумов. Всего по теме диссертации опубликовано 45 работ, в том числе, 3 статьи в журналах рекомендованных ВАК РФ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, обсуждения результатов, основных выводов, списка литературы и приложений. Работа изложена на 180 страницах машинописного текста, содержит 17 таблиц, 66 рисунков, 1 приложение, акт испытаний и библиографии включающей 160 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обосновывается актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи, которые решались в процессе её выполнения, определены объекты исследования.

Первая глава, носящая обзорный характер, посвящена рассмотрению:

- особенностей строения, известным способам получения и свойствам гидроксидов циркония и титана;
- ионообменных свойств $ЭO_2 \cdot xH_2O$ (Э = Ti, Zr);
- путей интенсификации процессов синтеза станнатов, титаностаннатов и цирконостаннатов s- и p-элементов;
- строения, свойств и способов синтеза фаз со структурой рутила;
- фаз со структурой перовскита (строение, искажения элементарных ячеек, свойства, критерии устойчивости), а также описанию строения фаз со структурой типа перовскита, формирующихся в системах: $ЭO_2$ – MeO, $Э'O_2$ –$ЭO_2$ – MeO, $ЭO_2$ – MeO - Me′O и $Э'O_2$ – $ЭO_2$ – MeO - Me′O (Э и Э′ = Ti, Zr и Sn; Me = Ca, Sr, Ba Pb).

Показано, что материалы на основе фаз кислородно-октаэдрического типа обладают совокупностью практически значимых свойств. Основным недостатком этих материалов является относительно низкая воспроизводимость значений их электрофизических и физико-химических параметров, которые могут изменяться в достаточно широких пределах в рамках одной партии, и в ещё большей степени – между партиями. Кроме этого, для большинства таких материалов характерна значительная и трудновоспроизводимая зависимость электрофизических параметров от значений параметров состояния системы. Анализ экспериментальных данных, посвящённых зависимости свойств этих материалов от их состава, структуры и дефектности приводит к выводу, что основной причиной указанных недостатков является несовер-

шенство известных методов синтеза фаз кислородно-октаэдрического типа. В частности, в процессе традиционного метода твёрдофазных реакций, за счет испарения из шихты оксидов р-элементов и разложения оксидов d-элементов, происходит формирования фаз с высокой концентрацией неравновесных дефектов. Это, в процессе синтеза указанных фаз, приводит к формированию целевого продукта, ведёт к образованию побочных продуктов реакции или к изменению структуры целевого продукта за счет формирования сверхъструктуры (как результата упорядочения дефектов). Это, в свою очередь, способно в значительной степени варьировать свойства получаемого материала, а так как управление данными процессами в рамках МТФР либо невозможно, либо малоэффективно, то каждая отдельная частица синтезируемого порошка имеет отличный от другой частицы состав и другую концентрацию дефектов, а, следовательно, и свойства.

Альтернативный этим способам получения фаз со структурой перовскита может быть метод «химической сборки», который основывается на использовании полифункциональной матрицы, строение каркаса которой сходно со строением конечного продукта реакции. Такие полимерные бифункциональные гидроксиды (в данном случае $ЭO_2 \cdot zH_2O$ (Э= Ti, Zr)) могут взаимодействовать с солями, гидроксидами и оксидами s- и р- элементов. Однако, сорбционные ёмкости ксерогелей гидроксидов Э(IV) недостаточны для синтеза фаз состава $МеЭO_3$ и твёрдых растворов на их основе, тогда как сведения об использовании других форм гидроксидов Э(IV) и в качестве сорбентов, а также прекурсоров при синтезе станнатов, в известной нам литературе отсутствуют.

Во второй главе рассмотрены объекты и методы исследования, которые были использованы в работе. В частности, возможности методов:

а) зондовой микроскопии, с помощью которой проводилась визуализация поверхности керамических образцов, определение размеров зерен керамики, кристаллитов шихты, типа пористости керамики и т.д.;

б) рентгенофазового и рентгеноструктурного анализов, использовавшихся для оценки ОКР образующихся кристаллических частиц, строения образующихся в системах фаз, определения фазового состав образцов и полноты протекания процессов;

в) ДТА и ТГА, использованных для оценки условий формирования целевых фаз.

Исследование сорбции ионов кальция α- формами $TiO_2 \cdot xH_2O$: Исследование сорбционных свойств α-$TiO_2 \cdot xH_2O$ на примере процесса сорбции $[Ca\ (OH)_6\ ]^{2+}$ из насыщенных растворов хлорида кальция, показали, что pH сорбата в процессе сорбции снижается, что можно объяснить протеканием обменных процессов между ионами H+ функциональных групп OH^- полимерной фазы и ионами Ca^{2+}, находящимися в растворе. Показано, что при сорбции 1 моля ионов Ca^{2+} в раствор сорбата переходит менее 1 моля ионов H_3O^+. Это позволило высказать предположение, что в результате одного из параллельных процессов хемосорбции сорбируются не аквокомплексы Ca^{2+}, а ионная пара (наиболее вероятное состояние ионов в достаточно концентрированных растворах):

$$[(H_2O)_mTi(OH)_n]_k + nkCaCl+ \leftrightarrow [(H_2O)_mTi(OCaCl)_n]_k + nkH+$$

По-видимому, только часть Ca^{2+} сорбируется по этому механизму и оценить её величину количественно достаточно сложно. Это связано с тем, что образующиеся в результате обмена ионы H_3O^+ взаимодействуют с α - $TiO_2 \cdot xH_2O$ (в частности с оксоловыми мостиками), что приводит к деструкции полимера и сопровождается десорбцией части ионов Ca^{2+}. Второй механизм сорбции ионов Ca^{2+}, $CaCl^+$ и Cl^-, по-видимому, связан с образованием фазы внедрения, в которой указанные ионы размещаются в межслойном пространстве, отделяющем макромолекулы полимера друг от друга (рис.1). Степень замещения частиц в данных фазах зависит от концентрации раствора сорбата, способности аниона координироваться с ионом $Э_n^+$ полимерной матрицы, а также от строения сорбента. Следует отметить, что значительная сорбционная способность рассматриваемых гидроксидов связана не только с высокой концентрацией у них сорбционных центров, но и большой удельной поверхностью образцов (рис.2).

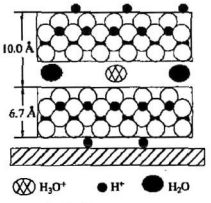


Рисунок 1. Модель структуры $TiO_2 \cdot xH_2O$

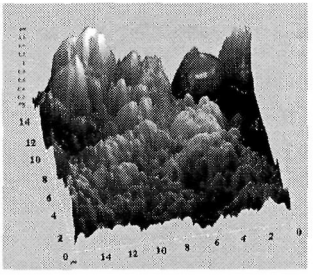


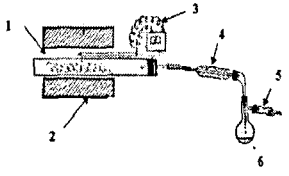
Рисунок 2. Морфология поверхности геля $TiO_2 \cdot xH_2O$,осаждённого из 0,1М (по TiO_2) нитратного раствора с помощью 5%-го раствора NH_3 при 7°С

Анализ полученных результатов позволил наметить ряд приёмов, позволяющих повысить сорбционную ёмкость (ε) $Э_xO_y \cdot zH_2O$. Так, для предотвращения деструкции сорбента, связанной со снижения pH раствора сорбата в процессе сорбции, можно либо использовать буферные растворы (например, $NH_3 \cdot xH_2O$- NH_4NO_3), либо прекурсоры нейтрализующие ионы H_3O^+ (основные и амфотерные оксиды или гидроксиды). Так как рост (ε) $Э_xO_y \cdot zH_2O$ по аниону способствует росту его (ε) по катиону, то в качестве сорбатов наиболее эффективны растворы солей, анион которых может выступать в качестве бидентатного лиганда по отношению к $Э_n^+$. Кроме этого, для формирования в процессе термической деструкции однофазного продукта реакции, необходимо, чтобы сорбированный анион, на этом этапе, удалялся бы из системы, образуя либо летучие продукты гидролиза, либо разрушаясь в процессе окисления (восстановления) с образованием газообразных продуктов реакции.

Согласно литературным данным, гидроксиды типа $ЭO_2 \cdot xH_2O$ (Э = Ti, Zr и Sn) представляют собой оксо-гидроксо-аквокомплексы, образованные октаэдрами $ЭO_6$, соединённые вершинами и рёбрами, т.е. имеющие основной каркас, со сходными чертами со строением подрешётки (В) в структуре перовскита, а также со структурой рутила и, следовательно, пригодны для использования в качестве прекурсоров

при «химической сборке» фаз указанных типов. Однако, учитывая высокую сорбционную ёмкость этих полимерных комплексов, трудно было предположить, что в процессе их формирования не происходит изменения состава фаз за счёт поглощения ионов, входивших в состав прекурсоров. В связи с этим, на первом этапе были проведены исследования качественного и количественного состав продуктов, образующихся при нейтрализации соляно- и азотнокислых растворов Ti(IV) и Zr (IV).

Исследование зависимости состава гидроксидов титана и циркония от способа получения: Исследуемые фазы были получены путём взаимодействия 5%-го раствора NH_3 с растворами $H_2[TiCl_6]$ концентрации 0,01 – 1 моль/л (по Ti^{4+}). Температуру осаждения изменяли от 5 до 80°С, а pH – от 4 до 8. Продукты реакции отделялись от маточного раствора фильтрованием. Полученный осадок разделялся на две части: одна часть промывалась дистиллированной водой до отрицательной реакции на Cl^-, а вторая (в зависимости от pH осаждения) – разбавленным раствором HCl (pH = 4 – 6) или раствором NH_3 (pH = 8). В обоих случаях промытые осадки отжимались между листами фильтровальной бумаги и помещались в пробирку.



1. *Пробирка из тугоплавкого стекла с веществ*
2. *Трубчатая печь*
3. *Термопара*
4. *Холодильник*
5. *Хлоркальциевая трубка*
6. *Колба – приемник*

Рисунок 3. Установка для определения количественного состава продуктов осаждения из соляно- и азотнокислых растворов соединений титана и циркония (IV).

Пробирка с образцом взвешивалась. По известной массе пробирки определялась масса образца, взятого на исследование. Пробирка соединялась с холодильником и приемной колбой (рис. 3). Образец в пробирке нагревался со скоростью ≈ 5 °С/мин до Т = 550°С (окончательная температура разложения образцов установлена с помощью ДТА (рис. 4) и ТГ (масса пробирок в интервале 400 – 550°С меняется менее, чем на 0,1 %)).

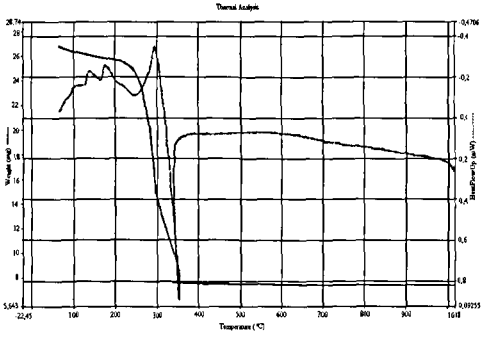


Рисунок 4. ДТА геля $TiO_2 \cdot xH_2O$ осаждённого из раствора $H_2[TiCl_6]$ при н.у. с помощью 5 %-го раствора NH_3

Продукты разложения собирались в приемную колбу и анализировались на содержание ионов Cl^-, NH^{4+}. Масса воды в исходном образце - по разности между общей массой исходного образца и суммой масс TiO_2, NH^{4+}, Cl^-. Полученные результаты представлены в таблице 1.

Анализ полученных данных показывает, что осадки, образующиеся при гидролизе солянокислых растворов $TiCl_4$, представляют собой полимерные оксо-гидроксо-хлоро-аквакомплексы, состав которых зависит от условий их синтеза. В образцах, осаждённых при pH = 4 – 6 ион NH^{4+} не обнаружен. Содержание ионов Cl^- в них увеличивается с ростом C_M исходного раствора $H_2[TiCl_6]$, что объясняется снижением степени гидролиза. Удалить ионы Cl^- из системы не удается путем многократного промывания дистиллированной водой. Наличие же этих ионов в системе делает невозможным использование этих форм в качестве матриц в процессе «химической сборки», так как наличие в их составе хлорид-ионов будет способствовать образованию побочных продуктов в процессе термического разложения продукта сорбции (хлоридов или оксихлоридов s- и p-элементов). Это не только приводит к загрязнению искомого продукта примесными фазами, но и нарушает состав целевого продукта, а также способствует в нём росту концентрации неравновесных дефектов.

Таблица 1

Состав осадков, полученных из солянокислых растворов $TiCl_4$ с различным C_M при $t = 5^0C$

C_M азотнокислого раствора, моль/л	$pH_{осаждения}$	Тип обработки	Масс. %			
			TiO_2	HCl	NH_3	H_2O
0,01	*4*	*Не отмыт*	*17,61*	*2,09*	*-*	*80,3*
0,01	4	отмыт	17,8	1,19	-	81
0,01	*8*	*Не отмыт*	*18,23*	*0,31*	*1,67*	*79,8*
0,01	8	отмыт	18,22	0,06	0,72	81
0,05	*4*	*Не отмыт*	*18,34*	*3,55*	*-*	*78,1*
0,05	4	отмыт	27,62	3,17	-	69,2
0,05	*8*	*Не отмыт*	*18,5*	*0,33*	*1,47*	*79,7*
0,05	8	отмыт	18,3	0,058	0,638	81
0,1	*4*	*Не отмыт*	*24,61*	*6,19*	*-*	*69,2*
0,1	4	отмыт	27,7	3,3	-	69
0,1	*8*	*Не отмыт*	*21,06*	*0,38*	*1,56*	*77*
0,1	8	отмыт	19,03	0,067	0,6	80,3
0,5	*4*	*Не отмыт*	*25,3*	*6,66*	*-*	*68*
0,5	4	отмыт	28,6	3,43	-	68
0,5	*8*	*Не отмыт*	*21,2*	*0,36*	*1,43*	*77*
0,5	8	отмыт	19,1	0,053	0,54	80,3
1	*4*	*Не отмыт*	*24,6*	*10,4*	*-*	*65*
1	4	отмыт	18,63	3,2	-	78,1
1	*8*	*Не отмыт*	*28,7*	*0,47*	*1,83*	*69*
1	8	отмыт	22,48	0,043	0,48	77

Выбор прекурсора, свободного от выше названных недостатков, заставила нас обратить внимание на нитратные растворы Ti(IV), которые были получены по следующей схеме: из первичного хлоридного раствора с помощью 5% раствора аммиа-

ка осаждался гель $TiO_2 \cdot xH_2O$, который, после отделения жидкой фазы и отмывки холодной дистиллированной водой, растворяли в концентрированной HNO_3. На втором этапе, также как в предыдущем случае, нитратный раствор при н.у. нейтрализовался 5% аммиака. Результаты анализа фаз, осажденных из нитратных растворов Ti(IV), представлены в таблице 2.

Таблица 2.

Состав осадков, полученных из азотнокислых растворов соединений Ti (IV) с различным C_M при t = 5 °C

№, п/п	pH осаждения	Тип обработки	Масс.%				
			TiO_2	Cl^-	NH^{4+}	$(NO^{3-}+NO^{2-})$	H_2O
1.	*8*	*Не отмыт*	*17,11*	*0,31*	*0,56*	*3,1*	*78,92*
2.	8	Отмыт	12,28	0,16	0,20	0,54	86,82
3.	*7*	*Не отмыт*	*17,12*	*0,29*	*0,52*	*3,15*	*78,92*
4.	7	Отмыт	13,51	0,14	0,17	0,55	85,63
5.	*6*	*Не отмыт*	*17,06*	*0,27*	*0,48*	*3,22*	*78,97*
6.	6	Отмыт	14,58	0,12	0,16	0,58	84,56
7.	*5*	*Не отмыт*	*15,63*	*0,32*	*0,45*	*3,29*	*80,31*
8.	5	Отмыт	13,76	0,15	0,13	0,59	85,37
9.	*4*	*Не отмыт*	*14,57*	*0,33*	*0,42*	*3,33*	*81,35*
10.	4	Отмыт	12,37	0,12	0,12	0,60	86,79

Осадки, образующиеся при нейтрализации азотнокислых растворов Ti(IV), представляют собой полимерные оксо-гидроксо-нитро-аквакомплексы, содержащие переменное количество нитрат-ионов и ионов аммония. Температура окончания разложения образцов была установлена с помощью ДТА (рис. 5).

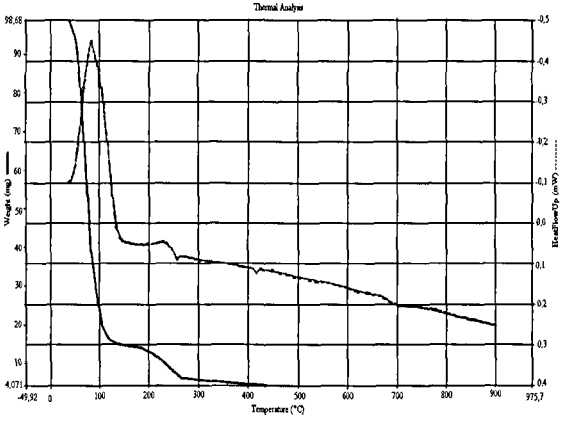


Рисунок 5. ДТА гелей ZrO2·xH2O осаждённых из азотнокислых растворов при помощи 5%-го раствора NH3.

Аналогичными методами была исследована зависимость состава от способа получения гелей $ZrO_2 \cdot xH_2O$, полученных нейтрализацией азотнокислых растворов соединений Zr (IV) 5%-ным раствором аммиака (табл. 3).

Таблица 3.

Состав осадков, полученных из азотнокислых растворов соединений Zr (IV) с различным C_M при t = 5 °C

C_M азотнокислого раствора, моль/л	$pH_{осаждения}$	Тип обработки	Масс. %			
			ZrO_2	NO^{2-}	NO^{3-}	H_2O
0.05	*6*	*Не отмыт*	*10,227*	*0*	*3,066*	*85,71*
0.05	6	отмыт	11,328	0,066	2,352	85,25
0.05	*7*	*Не отмыт*	*11,463*	*0*	*2,108*	*85,43*
0.05	7	отмыт	11,965	0,03	0,363	86,6
0.05	*8*	*Не отмыт*	*9,881*	*0*	*2,315*	*86,8*
0.05	8	отмыт	9,493	0,011	0,634	88,86
0.1	*6*	*Не отмыт*	*9,283*	*0*	*2,718*	*87*
0.1	6	отмыт	9,665	0,058	1,849	87,43
0.1	*7*	*Не отмыт*	*9,753*	*0*	*1,931*	*87,32*
0.1	7	отмыт	10,215	0,026	0,258	88,5
0.1	*8*	*Не отмыт*	*11,481*	*0*	*3,086*	*84,43*
0.1	8	отмыт	10,750	0,003	0,12	88,13
0.5	*6*	*Не отмыт*	*11,853*	*0*	*3,1*	*84,05*
0.5	6	отмыт	15,703	0,031	2,091	81,18
0.5	*7*	*Не отмыт*	*11,051*	*0*	*4,586*	*83,36*
0.5	7	отмыт	11,143	0,022	1,125	86,71
0.5	*8*	*Не отмыт*	*10,180*	*0*	*0,404*	*84,78*
0.5	8	отмыт	17,351	0,011	0,309	81,33

Согласно ДТА (рис. 4, 5) термическая стабильность гидроксида циркония существенно ниже термической стабильности гидроксида титана: основной этап разложения гидроксида циркония протекает при более низкой температуре (T = 75 – 85 °C). В обоих случаях, процесс кристаллизации аморфных фаз в этих системах инициируется за счёт энергии, выделяющейся при разложении NH_4NO_3, который является побочным продуктом реакции разложения исходной аморфной фазы ($NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O$, T > 210 °C). Как отмечалось выше, наряду с катионами рассматриваемые гидроксиды титана и циркония сорбируют из растворов анионы. В связи с этим выбор источников ионов Me^{2+} осуществлялся в соответствии с ограничениями, установленными для исходных полимерных матриц: анион в процессе синтеза должен удаляться из системы либо за счёт образования летучих продуктов гидролиза, либо за счёт образования летучих продуктов окисления, восстановления или разложения побочных продуктов реакции. Это резко ограничивает выбор источников ионов Me^{2+} для щелочноземельных элементов. Указанным требованиям, и то частично, удовлетворяют только нитраты и гидроксиды кальция стронция и бария. Это связано с тем, что большинство солей кислородных кислот данных элементов плохо растворимы в воде и термодинамически стабильны, галогениды термически стабильны и не подвергаются гидролизу ни по катиону, ни по аниону, а терми-

ческое разложение солей органических кислот, например, ацетатов, приводит к образованию термически достаточно стабильных карбонатов.

Однако, и при использовании приемлемых форм соединений щелочноземельных элементов возникают сложности. Так, если растворимость нитратов кальция и стронция достаточно высока, то в случае $Ba(NO_3)_2$ концентрация насыщенного при н.у. раствора менее 0,2М. Это вызывает необходимость работы с большими объёмами раствора сорбата и резко снижает скорость процесса сорбции. Аналогичные проблемы возникают и при использовании в качестве источников Ca^{2+}, Sr^{2+} и Ba^{2+} гидроксидов данных элементов, имеющих малую растворимость в воде.

Низкотемпературный синтез титанатов и цирконатов щелочноземельных элементов и свинца: Указанные особенности прекурсоров были учтены при разработке низкотемпературных методов синтеза титанатов и цирконатов щелочноземельных элементов, а также фаз твёрдых растворов на их основе. Технология первого из них заключается во взаимодействии оловых форм $ЭO_2 \cdot xH_2O$ (Э = Ti, Zr), осаждённых из 0,1 – 0,5М нитратных растворов соединений Э(IV) при pH = 8, содержащих известное число молей $Э^{4+}$, с насыщенным раствором или суспензией, содержащими эквимолярное количество $Me(NO_3)_2$. Процессы осуществлялись при непрерывном перемешивании системы в течение 40 – 60 минут. Для предотвращения снижения pH сорбата, к системе в процессе синтеза добавлялся 2М раствор аммиака, в результате чего в системе формировался буферный раствор ($NH_3 \cdot H_2O$ – NH_4NO_3). По окончании первого этапа процесса, образовавшаяся суспензия помещалась в вакуумный шкаф при T = 40 – 50°C и при остаточном давлении 3 – 4 кПа, где из неё удалялась химически не связанная вода. Полученный рентгеноаморфный продукт при нагревании на воздухе разлагается при 50 – 350°C с образованием на заключительном этапе синтеза фазы со структурой перовскита.

Второй вариант синтеза целевых фаз отличался от первого источником Me^{2+}: к α-$ЭO_2 \cdot xH_2O$ (Э = Ti, Zr) добавлялась суспензия гидроксидов кальция, стронция или бария. Время перемешивания системы 20 – 30 минут, раствор NH_3 в процессе синтеза не добавлялся. Замена прекурсора позволяет снизить температуру синтеза кристаллических фаз состава $MeЭO_3$ в среднем на 100°C.

Использование суспензий и насыщенных растворов прекурсоров, а также механическое воздействие на систему, способствовавшее обновлению реакционной зоны, позволило достичь высоких значений скоростей процессов формирования промежуточных аморфных фаз и избежать пептизации сорбента.

Титанаты и цирконаты свинца могут быть получены при взаимодействии α-$ЭO_2 \cdot xH_2O$ (Э = Ti, Zr) с насыщенными растворами нитрата и ацетата свинца. К недостаткам сорбата первого типа относится высокая кислотность раствора за счёт гидролиза иона свинца (pH ≈ 4) – фактор, снижающий σ сорбентов по отношению к катионам. Это вызывает необходимость для повышения pH раствора использование аммиачно-нитратного буфера, что изменят состав катионных форм и увеличивает время наступления равновесия в системе. Вторая форма, в данном случае, более предпочтительна, так как pH этого раствора ≈ 7, а ацетат-ион является бидентатным лигандом. Кроме этого, в процессе термического разложения продукта сорбции, получаемого в этом случае, в отличие от систем, содержащих ионы щелочноземель-

ных элементов, образование карбоната свинца не происходит в связи с его низкой стабильностью в условиях пиролиза основной фазы.

Однако с технологической точки зрения наиболее удобным источником Pb^{2+}, оказался оксид свинца (II). При использовании этого варианта низкотемпературного синтеза рассчитанные количества PbO и α-$ЭO_2 \cdot xH_2O$ (Э = Ti, Zr) помещаются в фарфоровый или агатовый реактор, в котором реагенты перетираются при н.у. в течение 15 – 20 минут. Момент окончания первого этапа процесса фиксируют по исчезновению жёлтой окраски суспензии, которую ей придаёт PbO. После окончания процесса перетирания через 10 – 30 минут суспензия «схватывается» с образованием твёрдого бесцветного аморфного вещества, при термическом разложении которого в интервале температур 50 – 350°C в системах наблюдается образование кристаллической кубической фазы со структурой типа перовскита (рис.6).

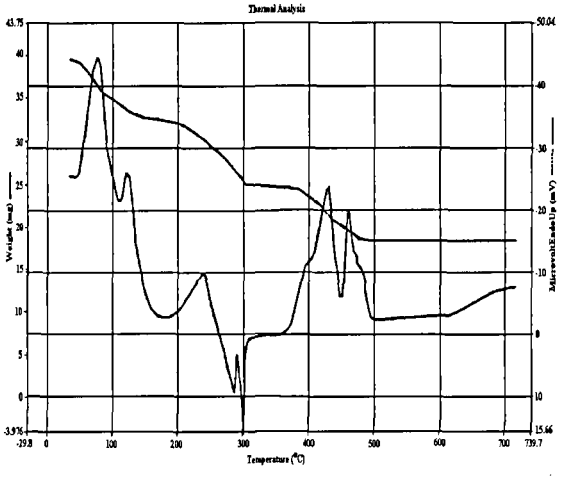


Рисунок 6. ДТА и ТГА аморфной фазы, образующейся в системе PbO - $TiO_2 \cdot xH_2O$

Как видно из представленных данных, процессу кристаллизации аморфной фазы при T = 300°C предшествует экзоэффект разложения нитрата аммония (T = 280°C), который инициирует процесс кристаллизации целевого продукта. Согласно РФА в этих условиях происходит образование двух фаз: а) фазы со структурой типа перовскита состава $PbЭO_3$ и б) фазы со структурой типа пирохлора состава $PbЭO_{3-x}(NO_3,OH)_{2x}$ (табл.4). Разложение фазы со структурой пирохлора протекает в интервале температур 380 – 460°C (рис.6), а её исчезновение совпадает с температурой трансформации кубической фазы со структурой перовскита в тетрагональную.

Таблица 4.

Структурные параметры фазы $Pb_{0,8}Ca_{0,2}TiO_3$, синтезированной при различных температурах (время обжига 3 часа).

T°C / параметр	350	400	450	500	550	650	750	850	850 (отшлиф. образцы)
a Åпо [622]	10,85	10,79	10,70						
a Å по 200	4,08	4,05	3,98	3,97	3,96	3,96	3,92	3,92	3,92
c Å по 002	4,08	4,05	4,06	4,07	4,11	4,09	4,10	4,10	4,11
c/a	1	1	1,020	1,025	1,038	1,033	1,046	1,046	1,048
B 002 град.	2,19	1,72	1,30	1,09	0,97	0,83	0,74	0,69	0,57
B 200 град.	2,19	1.72	0,91	0,81	0,56	0,49	0,45	0,39	0,36
B 111 град.	0,98	0,77	0,54	0,47	0,44	0,39	0,34	0,33	0,31

а – параметр кубической фазы со структурой пирохлора

а и с - параметры кубической и тетрагональной фазы со структурой перовскита.

Полуширины дифракционных отражений (B) фаз, формирующихся в исследованных системах, монотонно уменьшаются (при фиксированном времени обжига). Это свидетельствует об увеличении областей когерентного рассеяния (ОКР) частиц, т.е. об увеличении их размеров и снижении в них концентрации дефектов.

Все полученные результаты показывают, что основным фактором формирования термодинамически стабильной фазы в исследованных системах является кинетический (одновременное влияние и температуры, и времени обжига на дефектность структуры), который связан как с размерами частиц формирующихся фаз, так и достаточно высокими энергиями активации процессов аннигиляции дефектов.

Еще одна особенность синтезированных мелкодисперсных фаз была отмечена в процессе обжига спрессованных дисков при $t > 800$ °C. Установлено, что поверхностные слои образцов, отвечающих тетрагональным областям твёрдых растворов прилежащих к $PbTiO_3$, имеют меньшее значение c/a и большие величины B_{hkl} по сравнению с внутренними слоями, т. е. являются более дефектными. Это явление связано с большой суммарной площадью мелкодисперсных частиц на поверхности образца и, как следствие, с высокой скоростью процесса разложения рассматриваемых фаз и испарения PbO из системы.

При синтезе фаз со структурой перовскита состава $MeTi_xZr_{1-x}O_3$, $Me'MeTi_xZr_{1-x}O_3$ (Me′ и Me = Ca, Sr, Ba, Pb) и $Fe_{x/2}Sb_{x/2}Ti(Sn)_{1-x}O_2$ со структурой рутила использовались смешанные гидроксиды $Э_xЭ'_{1-x}O_2 \cdot xH_2O$ заданного состава, которые осаждались из смесей нитратных соединений указанных выше элементов по ранее рассмотренным методикам.

Согласно РФА образование кубических фаз со структурой перовскита в большинстве исследованных систем начинается уже при 280 – 320°С. ОКР частиц, образующихся на первом этапе, 10 – 25 нм. При повышении температуры первичные кристаллы увеличиваются в размерах за счёт окружающей их аморфной фазы. Конечный размер частиц порошков можно регулировать в пределах 50 – 800 нм за счёт изменения режимов термообработки первичной аморфной фазы или варьируя параметры систем в процессе формирования исходных матриц. Одновременно с этим происходит перестройка структуры, связанная с превращением кубических фаз в фазы со средней сингонией кристаллических решёток (тетрагональные, ромбические или ромбоэдрические) (рис. 7 – 10). Например, в твёрдых растворах состава $PbTi_xZr_{1-x}O_3$ с ростом размеров ОКР (до 50 – 80 нм) кубические фазы трансформируется в тетрагональные независимо от значений x. Дальнейшее повышение температуры обжига образцов с $0{,}5 \le x \le 1$ приводит к росту соотношения c/a тетрагональных фаз, а в области с $0 \le x \le 0{,}35$ наблюдается превращение тетрагональных фаз в ромбоэдрические.

Фазы же $PbTi_xZr_{1-x}O_3$, относящиеся к центральной части системы ($0{,}36 \le x \le 0{,}48$) и синтезированные при 500 – 650 °С, принадлежат морфотропной области, ширина которой постепенно сужается с ростом температуры и времени обжига. Но даже после спекания образцов (Т = 1100 – 1150 °С) ширина МО в системе для фаз, полученных методом гель – технологии, составляет ~ 4 моль. %, что значительно больше, чем в системе, фазы которой синтезированы МТФР.

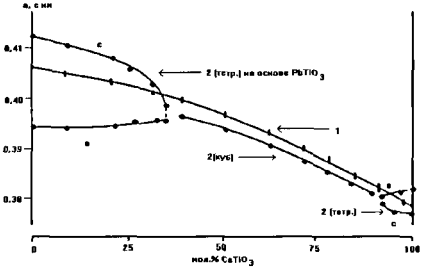


Рисунок 7. Параметры элементарных ячеек фаз системы $PbTiO_3$ - $CaTiO_3$, синтезированные при (1) 400 °С и при (2) 650 °С (время обжига 3 часа).

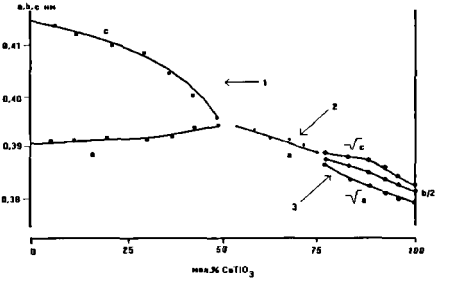


Рисунок 8. Параметры элементарных ячеек фаз системы $PbTiO_3$ - $CaTiO_3$, синтезированных при 750 °С (время обжига 3 часа): 1 – область тетрагональной фазы; 2 – кубическая фаза твёрдых растворов; 3–область ромбической фазы.

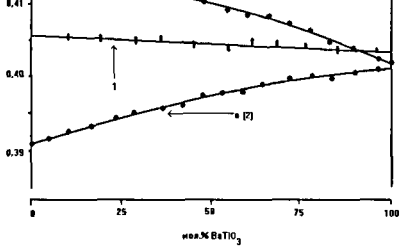


Рисунок 9. Параметры элементарных ячеек фаз системы $PbTiO_3$ - $BaTiO_3$, синтезированные при (1) 350 °С и при (2) 750 °С (время обжига 3 часа)

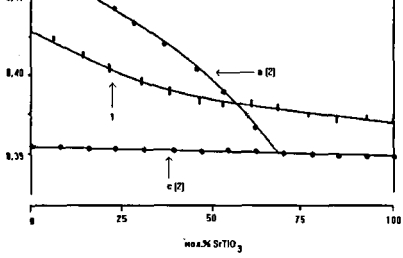
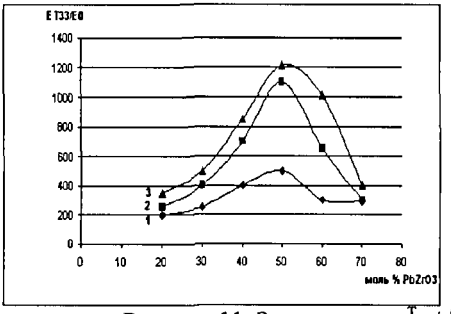


Рисунок 10. Параметры элементарных ячеек фаз системы $PbTiO_3$ - $SrTiO_3$, синтезированные при (1) 350 °С и при (2) 750 °С (время обжига 3 часа)

ЭФП материалов системы ЦТС полученных различными способами: При описании недостатков МТФР отмечалось, что в связи с высокими температурами синтеза, образующаяся в результате процесса шихта характеризуется высокой концентрацией неравновесных дефектов частиц порошка, что значительно изменяет ЭФП изготовленных из неё керамических материалов. В частности, такие материалы обладают повышенной электрической проводимостью, что не позволяет провести их эффективную поляризацию, имеют относительно низкую воспроизводимость основных ЭФП и подвержены вторичной рекристаллизации в процессе их спекания. Описанные выше низкотемпературные методы синтеза фаз со структурой перовскита устраняют основной недостаток МТФР и, следовательно, порошки, изготовленные по предлагаемым технологиям, должны способствовать снижению температуры спекания керамики и повышению её ЭФП.

Так, исследование микроструктуры поверхности керамики методом зондовой микроскопии показало, что использование низкотемпературной шихты позволяет уменьшить диаметр зёрен керамики в среднем в 10 раз и целенаправленно варьировать этот параметр изделий в пределах от 100 до 1500 нм. В связи с тем, что могут быть изготовлены, в частности, материалы с размером зёрен, сравнимых с размерами доменов, их поляризация протекает более эффективно, что с учётом более низкой неравновесной концентрации пьезофаз и большей плотности образцов приводит как к росту их диэлектрических, так и пьезоэлектрических параметров. Как видно из рисунка 11, полученные нами образцы превосходят керамику того же состава, изготовленную с использованием традиционной технологии по $\varepsilon^T_{33}/\varepsilon^0$ на 30 – 300 %, по d_{33} и d_{31} на 50 – 200 % (рис. 11).



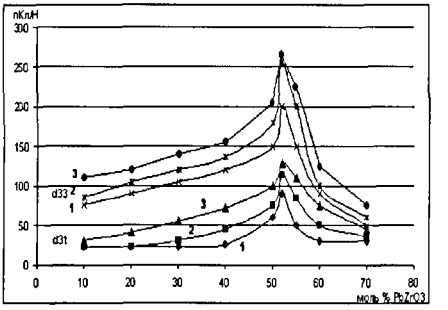


Рисунок 11. Зависимость $\varepsilon^T_{33}/\varepsilon^0$, d_{33} и d_{31} керамики ЦТС от состава
Кривая 1 – керамика из шихты, полученной методом твердофазных реакции
Кривая 2 – керамика из шихты, полученной методом сорбции
Кривая 3 – керамика из шихты, полученной взаимодействием $Ti_xZr_{1-x}O_2 \cdot zH_2O$ с PbO

При этом появляется возможность в широких пределах варьировать точку Кюри материалов, а также на базе фазы фиксированного состава создавать пьезокерамику с различным сочетанием ЭФП (рис. 12 - 13).

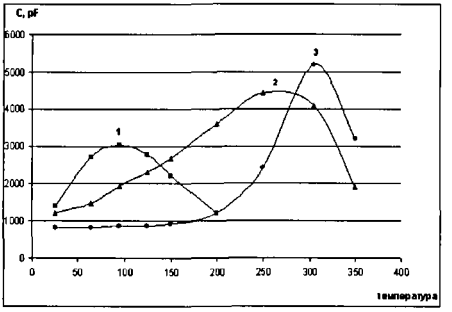


Рисунок 12. Зависимость емкости стандартных образцов керамики ЦТС-36 (h = 1 мм, d = 10 мм) от температуры: средний размер зёрен (1) - 150 нм ; (2) - 280 нм (3) - 600 нм (рис.7) Плотность образцов не менее 87 % от теоретической

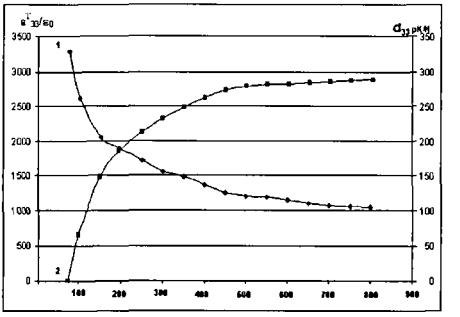


Рисунок 13. – Изменение ЭФП керамики ЦТС – 36 в зависимости от среднего размера её зёрен.
1 - $\varepsilon^T_{33}/\varepsilon^0$ 2 – d_{33}

Низкотемпературный синтез фаз со структурой рутила и их использование ри синтезе фаз со структурой перовскита: Для целенаправленного изменения еличин спонтанной поляризации сегнетофаз широко используются методы изо- и етеровалентного замещения катионов в кубооктаэдрических и октаэдрических поициях кристаллической решётки перовскитов. Например, замена $2Э^{4+}$ на пару $Э_1^{3+}$ и $_2^{5+}$.

Однако, в процессе взаимодействия смеси $Э_2O_3$ и $Э_2O_5$ с карбонатами или оксиами щелочноземельных элементов и свинца на начальном этапе, в соответствии с ıравилом ступенчатых переходов Оствальда, происходит формирование фаз со

структурой пирохлора или калий вольфрамовой бронзы. Эти фазы при более высоких температурах взаимодействуют с избытком одного из прекурсоров (чаще всего с $Э_2O_3$), образуя фазу со структурой перовскита. В связи с этим химически целесообразным представляется путь получения фаз состава $Me_2Sb^V Fe^{III}O_6$, $Me_2Nb^VFe^{III}O_6$ и т.д. с использованием в качестве прекурсоров фаз со структурой рутила, формирующихся в системах типа $Sb^VFe^{III}O_4$ –$ЭO_2$ и $Nb^VFe^{III}O_4$ – $ЭO_2$ (Э = Ti, Sn), которые были синтезированы описанными выше методами. Результаты данной части исследований представлены в таблице 5.

Таблица 5.

Фазообразование в системах $PbTi_{0.8}Sb_{0.1}Fe_{0.1}O_3$

Предыстория фазы со структурой рутила	Тсинтеза,^{0}С	тсинтеза, час	Фазовый состав системы $Ti_{0.8}Sb_{0.1}Fe_{0.1}O_2$ + PbO после обжига	Параметры эл.яч. перовскитной фазы, синтезированной при 1200°С
Fe_2O_3, TiO_2, Sb_2O_5	600	3	Начало формирования фаз	a = 3,906 c = 4,072
	800	3	Пер.+пир.	
	1100	3	Пер.+пир.	
	1200	3	Пер.+пир.	
$Fe_2O_3 \cdot xH_2O$, TiO_2, Sb_2O_5	600	3	Начало формирования фаз	a = 3,906 c = 4,098
	800	3	Пер.+пир.(следы)	
	1100	3	Пер.+пир.(следы)	
	1200	3	Пер.	
$Fe_2O_3 \cdot xH_2O$, $TiO_2 \cdot yH_2O$, Sb_2O_5	600	3	Начало формирования фаз	a = 3,906 c = 4,081
	800	3	Пер.+пир.	
	1100	3	Пер.+пир.	
	1200	3	Пер.+пир.	
$Fe_2O_3 \cdot xH_2O$, $TiO_2 \cdot yH_2O$, $Sb_2O_5 \cdot zH_2O$	600	3	Начало формирования фаз	a = 3,914 c = 4,046
	800	3	Пер.+пир.	
	1100	3	Пер.+пир.	
	1200	3	Пер.+пир.	

Пер. - фаза со структурой перовскита, пир. – фаза со структурой пирохлора

Полученные данные свидетельствуют о том, что данный метод достаточно перспективен при синтезе фаз со структурой перовскита, так как позволяет снизить энергию активации процесса трансформации пирохлорной фазы в перовскитную, но полностью подавить образование пирохлорной фазы в системе этим способом не удаётся.

Влияние способа синтеза легированных перовскитных фаз системы ЦТС и свойства материалов на их основе: На основе полученных нами данных по синтезу фаз со структурой перовскита, содержащих в качестве легирующих добавок соединения Sb (V) и Nb (V), было предложено использовать технологию, опробованную на фазах типа $MeTi_xZr_{1-x}O_3$ и $Me'Me''Ti_xZr_{1-x}O_3$ (Me′ и Me″ = Ca, Sr, Ba, Pb) для получения промышленных материалов типа ЦТС. Для этой цели был выбран материал состава, принадлежащего морфотропной области системы ЦТС: $0{,}97Pb_{1-X}M_XTi_{0.45}Zr_{0.55}O_3 \cdot 0{,}03Bi_{0.18}Sb_{0.51}W_{0.18}Nb_{0.31}K_{0.42}O_{2.58}F_{0.42}$ (M = Sr^{2+}, Ba^{2+}; x = 0,12 - 0,20).

Таблица 6.

Условия синтеза шихты, спекания керамики состава $0{,}97(Pb_{0,88}Sr_{0,12}Ti_{0,45}Zr_{0,55}O_3)\cdot$ $\cdot 0{,}03(Bi_{0,18}Sb_{0,51}W_{0,18}Nb_{0,31}K_{0,42}O_{2,58}F_{0,42})$ и её электрофизические параметры

№, п/п	$T_{синтеза}$, °C	$T_{спекания}$, °C	$\varepsilon^T_{33}/\varepsilon^0$	tgб	K_p	T_K, °C	d_{31}, пКл/Н	d_{33}, пКл/Н
1	700	1230	2800	0,019	0,60	220	225	560
2	800	1230	2530	0,018	0,55	230	200	500
3	900	1230	2560	0,019	0,51	240	180	450
4	700	1230	2800	0,019	0,52	225	190	475
5	800	1230	2600	0,020	0,52	235	211	528
6	900	1230	2520	0,019	0,52	215	180	450
7	1000	1290	2000	0,025	0,55	210	150	375
8	1000	1150	2550	0,020	0,55	210	190	475

Образцы синтезированы: 1-3 – гель получен при высоком пересыщении прекурсора $H_2[Me(NO_3)_2]$; 4-6 – гель получен при высоком пересыщении осадителя; 7- методом твердофазных реакций (спекание при стандартном давлении в атмосфере PbO); 8-методом твердофазных реакций (спекание методом горячего прессования).

Исследование зависимости ЭФП (табл. 6) керамических материалов от способа получения исходной шихты показало, что использование метода гель-синтеза позволяет значительно повысить значения $\varepsilon^T_{33}/\varepsilon^0$, пьезомодулей, коэффициентов электромеханической связи, плотности образцов, снизить tgб и проводимость по сравнению с материалами, изготовленными по традиционной технологии, основанной на МТФР. При этом, на основе фаз фиксированного состава, варьируя параметры синтеза, можно получать материалы с различным сочетанием ЭФП.

Основные результаты и выводы

1.В рамках концепции «химической сборки» выявлены прекурсоры перспективные для низкотемпературного синтеза фаз со структурой типа рутила и перовскита.

2.Определены условия формирования указанных прекурсоров необходимого состава и строения и исследованы процессы их взаимодействия с солями, оксидами и гидроксидами щелочноземельных элементов и свинца.

3.Установлено, что способами, позволяющими варьировать состав продукта реакции, могут быть: а) изменение концентрации раствора сорбата, б) изменение состава аниона соли данного элемента, в) использование буферных растворов, г) изменение типа вещества, взаимодействующего с матрицей, д) механическое воздействие на систему.

4.Показано, что процесс синтеза искомых продуктов реакции состоит из целого ряда последовательных стадий, включающих образование аморфных фаз, кубических фаз с размером отдельных частиц в несколько десятков нм (этап зародышеобразования), вторичную рекристаллизацию, приводящую к укрупнению частиц и изменению их кристаллической структуры.

5. Для подавления образования фаз со структурой пирохлора в процессе синтеза фаз со структурой типа перовскита, содержащих в своём составе соединения

Sb (V) и Nb (V), в качестве прекурсоров могут быть использованы сложные фазы со структурой рутила, в состав которых входят указанные катионы.

6. Разработанные варианты низкотемпературного синтеза фаз со структурой типа перовскита позволяют получать порошки фиксированного качественного и количественного состава с задаваемым диаметром частиц в интервале от 50 до 1500 нм, а на их основе керамические материалы с заданным сочетанием ЭФП, превосходящие по основным пьзо- и диэлектрическим характеристикам керамику того же состава, изготовленную по традиционной технологии.

Основные положения и результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Нестеров А.А., Фоменко Е.А., Масуренков К.С. / α-формы гидроксидов Sn(IV), Zr(IV) и Ti(IV) как прекурсоры при синтезе титаностаннатов и цирконостаннатов со структурой перовскита // Тезисы докладов V Всероссийской конференции «Керамика и композиционные материалы», Сыктывкар, 2004, С. 95

2. Нестеров А.А., Фоменко Е.А., Масуренков К.С. / Низкотемпературный синтез станнатов и титаностаннатов щелочноземельных элементов // Тезисы докладов Всемирной научной конференции молодых ученых и студентов «Современное состояние и приоритеты развития фундаментальных проблем в регионах», Т. 2. Секции: «Математика, механика и информатика», «Физика и астрономия», «Химия». Краснодар: Просвещение-Юг, 2004. С.63-65

3. Нестеров А.А., Фоменко Е.А., Масуренков К.С. / Низкотемпературный синтез фаз состава $MeSnO_3$, $MeSn_xTi_{1-x}O_3$ и $MeSn_xZr_{1-x}O_3$ (где Me=Ca, Sr, Ba, Pb) // Тезисы докладов Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы- 2004», IV семинар СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение», Екатеринбург, 2004. С.303

4. Нестеров А.А., Фоменко Е.А., Васильченко Т.М., Масуренков К.С. / Новые сорбенты и концентраторы для определения ионов тяжелых металлов в растворах // Тезисы докладов симпозиума "Экологические проблемы современного мира", Ростов-на-Дону, 2004. С.107

5. Фоменко Е.А., Масуренков К.С. / Синтез наноразмерной шихты станнатов и титаностаннатов s- и p-элементов // Тезисы докладов международной научной конференция «химия твёрдого тела и современные микро- и нанотехнологии», Кисловодск, 2004. С. 302 – 303

6. Нестеров А.А., Фоменко Е.А., Масуренков К.С. / Получение фаз $MeTi_xSn_{1-x}O_3$ $MeZr_xSn_{1-x}O_3$ (Me= Sr, Ba, Pb) методом низкотемпературного синтеза // Тез доповідей Міжнародної конференції студентів та аспірантів, присвячена 75-річчю дня народження академіка О.В. Богатського «Сучасні напрямки розвитку хімії» Одеса «Астропринт», 2004, С. 77

7. Нестеров А.А., Васильченко Т.М., Фоменко Е.А., Масуренков К.С. / Очистк сточных вод от ионов щелочноземельных металлов α-формами гидроксидов Sn(IV) Mn(IV) и Ti(IV) // Сборник научных работ «Актуальные проблемы экологии», Т. 3 № 4, Томск, 2004, С.63

8. Нестеров А.А., Масуренков К.С. / Низкотемпературный синтез фа $Ti_x(Sb_{0.5}Fe_{0.5})_{1-x}O_2$ и $Sn_x(Sb_{0.5}Fe_{0.5})_{1-x}O_2$ со структурой рутила и их использование пр

синтезе перовскитных фаз // Тезисы докладов международной научной конференция «химия твёрдого тела и современные микро- и нанотехнологии», Кисловодск, 2005. С. 158 – 159
9. Нестеров А.А., Копытин А.Ю., Масуренков К.С. / Фазовые переходы пирохлор - перовскит дифектных фаз в наноразмерных материалах // International Meetings " Order, disorder and properties of oxides" ("ODPO"). Rostov-on-Don – Big Sochi. Russia, 2005. С. 193-195
10. Нестеров А.А., Фоменко Е. А, Масуренков К.С. Влияние способов синтеза на состав гидроксидов олова (IV) // Изв. СКНЦ ВШ «Научная мысль Кавказа», Приложение № 1(69). 2005. С. 83-87
11. Масуренков К.С. / Получение $Ti_x(Sb_{0.5}Fe_{0.5})_{1-x}O_2$ и $Sn_x(Sb_{0.5}Fe_{0.5})_{1-x}O_2$ методом низкотемпературного синтеза и их использование при синтезе перовскитных фаз // Сообщения ЮНЦ РАН, Ростов-на-Дону, 2006. С. 89-90
12. Нестеров А.А., Фоменко Е.А., Масуренков К.С. / Низкотемпературный синтез станнатов и титаностаннатов щелочноземельных элементов // Тезисы докладов Всемирной научной конференции молодых ученых и студентов «Современное состояние и приоритеты развития фундаментальных проблем в регионах», Краснодар: Просвещение-Юг, 2006. С.141-143
13. Масуренков К.С. / Использование $Me_xO_y{\cdot}zH_2O$ (Me = Fe, Ti, Sb, Sn) в качестве прекурсоров сложных оксидных фаз // Труды аспирантов и соискателей Ростовского государственного университета. Т. XII, 2006. С. 49-50
14. Масуренков К.С., Нестеров А.А. / Низкотемпературный синтез фаз $i_x(Sb_{0.5}Fe_{0.5})_{1-x}O_2$ и $Sn_x(Sb_{0.5}Fe_{0.5})_{1-x}O_2$ со структурой рутила и их взаимодействие с PbO // Материалы конференции «Физико-химические процессы в конденсированном остоянии и на межфазных границах «ФАГРАН»», Воронеж, 2006. С. 366-368
15. Нестеров А.А., Флик Е.А.. Масуренков К.С. / Низкотемпературный синтез титаостаннатов и свойства материалов на их основе // Материалы конференции «Физио-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах «ФАГРАН»», Воронеж, 2006. С. 387-390
16. Нестеров А.А., Масуренков К.С. / Низкотемпературный синтез ниобатов и антионатов s-элементов // Тезисы докладов международной научной конференция «хиия твёрдого тела и современные микро- и нанотехнологии», Кисловодск, 2006. С. 112 – 114
17. Нестеров А.А., Копытин А.Ю., Масуренков К.С. / Особенности формирования аз со структурой перовскита в процессе низкотемпературного синтеза // Тезисы окладов международной научной конференция «химия твёрдого тела и современые микро- и нанотехнологии», Кисловодск, 2006. С. 103 – 105
18. Нестеров А.А., Масуренков К.С., Флик Е.А. / Формирование перовскитных фаз ри низкой температуре // International Meetings " Order, disorder and properties of xides" ("ODPO"). Rostov-on-Don – Big Sochi. Russia, 2006. С. 12-13
19. Нестеров А.А., Флик Е.А., Масуренков К.С. / Электрофизические свойства пьеокерамики на основе титаностаннатов, изготовленной из наноразмерной шихты // руды международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы ьезоэлектрического приборостроения и нанотехнологий», Ростов-на-Дону, 2006. С. 00-204

20. Нестеров А.А., Масуренков К.С., Копытин А.Ю. / Гель-технология высокотемпературных сегнетоэлектриков слоистого типа // Материалы международной научно-технической школы-конференции «Молодые учёные– науке, технологиям и профессиональному образованию в электронике», Москва, 2006. С. 233-234
21. Нестеров А.А., Масуренков К.С., Копытин А.Ю., Карюков Е.В. / Электрофизические свойства керамики ЦТС изготовленной из наноразмерной шихты // Материалы международной научно-технической конференции «INTERMATIC», Москва 2006. С. 209-211
22. Нестеров А.А., Масуренков К.С., Васильченко Т.М., Копытин А.Ю., Криков В.В. / Перспективы нанотехнологии в вопросе повышения точки Кюри ряда пьезоматериалов // Материалы международной научно-технической школы-конференции «Молодые учёные– науке, технологиям и профессиональному образованию в электронике», Москва, 2006. С. 231-232
23. Нестеров А.А., Масуренков К.С., Флик Е.А. / Наноразмерная шихта станнатов титаностаннатов как основа изготовления высокоэффективной пьезокерамики // Материалы международной научно-технической конференции «INTERMATIC», Москва, 2006. С. 212-214
24. Масуренков К.С., Разумовская О.Н., Нестеров А.А. / Проблемы получения пьезокерамических материалов на основе ниобатов щелочных металлов и пути их минимизации // Материалы международной научно-технической конференции «INTERMATIC», Москва, 2006. С. 119-123
25. Вербенко И.А., Масуренков К.С., Сапрыкин Д.А. / Синтез прекурсоров тонких плёнок титанатов Ba, Sr, Pb и твёрдые растворы на их основе// Материалы международной научно-технической конференции «INTERMATIC», Москва, 2006. С. 115-118
26. Вербенко И.А., Масуренков К.С., Сапрыкин Д.А. / Получение тонких плёнок SnO2 с использованием гель-технологии и термической деструкции резинатных расплавов // Материалы международной научно-технической школы-конференции «Молодые учёные– науке, технологиям и профессиональному образованию в электронике», Москва, 2006. С. 143-146
27. Нестеров А.А., Масуренков К.С., Васильченко Т.М., Флик Е.А., Карюков Е.В. Применение активных форм гидроксидов p- и d-элементов в процессе отчистки промышленных сточных вод // Сборник сообщений РАЕН «Экологическая безопасность городов юга России и рациональное природопользование», Москва: РАЕН 2006. С. 224-231
28. Нестеров А.А., Масуренков К.С., Лопатин С.С. / Технологические проблемы получения пьезоэлектрических материалов на основе ниобатов щелочных металлов / Сборник сообщений РАЕН «Экологическая безопасность городов юга России и рациональное природопользование», Москва: РАЕН, 2006. С. 254-257
29. Вербенко И.А., Масуренков К.С. / Бессвинцовая сегнетокерамика, заменяющ ЦТС-материалы: структура, микроструктура, диэлектрические и пьезоэлектрически свойства, применение// Сообщения ЮНЦ РАН, Ростов-на-Дону, 2006. С. 260-261
30. Масуренков К.С. / Свойства пьезокерамики на основе титаностаннатов, изготовленной из наноразмерной шихты // Труды аспирантов и соискателей Южного Федерального университета. Т. XII, 2007. С. 49-51

31. Нестеров А.А., Масуренков К.С., Флик Е.А. / Формирование перовскитных фаз при низкой температуре // Журнал «Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы», 2007, №4. С. 1-2
32. Нестеров А.А., Васильченко Т.М., Криков В.В., Масуренков К.С. / Повышение точки Кюри материалов на основе ЦТС за счет использования нанотехнологий на этапе синтеза исходной шихты // Тезисы докладов международной научной конференция «Химия твёрдого тела и современные микро- и нанотехнологии», Кисловодск, 2007. С. 388-390
33. Нестеров А.А., Масуренков К.С. / Низкотемпературный синтез фаз состава $Na_{1-x}K_xNbO_3$ и свойства пьезоматериалов на их основе // Тезисы докладов международной научной конференция «химия твёрдого тела и современные микро- и нанотехнологии», Кисловодск, 2007. С. 414 – 415
34. Нестеров А.А., Масуренков К.С., Карюков Е.В. / Перспективы нанотехнолигий в формировании наноматериалов// Тезисы докладов международной научной конференции «Химия твёрдого тела и современные микро- и нанотехнологии», Кисловодск, 2007. С. 196 – 198
35. Нестеров А.А., Масуренков К.С., Руднев А.М. / Низкотемпературный синтез легированных перовскитных фаз системы ЦТС и свойства материалов на их основе // Тезисы докладов международной научной конференции «Химия твёрдого тела и современные микро- и нанотехнологии», Кисловодск, 2007. С. 425 – 427
6. Карюков Е.В., Масуренков К.С. / Электрофизические свойства керамики ЦТС изготовленной из наноразмерной шихты // Материалы международного конгресса студентов, аспирантов и молодых ученых «ПЕРСПЕКТИВА 2007», Нальчик, 2007. . 43-45
7. Масуренков К.С., Карюков Е.В. / Некоторые проблемы получения пьезоэлектрических материалов на основе ниобатов щелочных металлов// Материалы международного конгресса студентов, аспирантов и молодых ученых «ПЕРСПЕКТИВА 007», Нальчик, 2007. С. 277-279
8. Нестеров А.А., Масуренков К.С., Руднев А.М. / Синтез легированных перовскитных фаз системы ЦТС с использованием активных прекурсоров и пьезокерамика на их основе // Труды Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, Москва, 2007. С. 452
9. Нестеров А.А., Масуренков К.С. / Низкотемпературный синтез ультрадисперстных порошков состава $Na_{1-x}K_xNbO_3$ и свойства изготовленной из них пьезокерамики / Труды Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, Москва, 2007. С. 50
0. Нестеров А.А., Карюков Е.В., Масуренков К.С. / Синтез $Nb_2O_5 \cdot xH_2O$ и его использование в качестве прекурсора при синтезе ниобатов s- и p-элементов // Тезисы докладов международной научной конференции «Химия твёрдого тела и современные микро- и нанотехнологии», Кисловодск, 2008. С. 238 – 241
1. Нестеров А.А., Масуренков К.С. / Влияние состава и способа получения сегнетофаз на свойства материала ЦТС-83// Тезисы докладов международной научной конференции «Химия твёрдого тела и современные микро- и нанотехнологии», Кисловодск, 2008. С. 251 – 252

42. Нестеров А.А., Масуренков К.С., Карюков Е.В. / Нанопорошки в технологии пьезокерамики // Труды международной научно-практической конференции «Инновационные процессы пьезоэлектрического приборостроения и нанотехнологий», Анапа, 2008. С. 59-64
43. Нестеров А.А., Масуренков К.С. / Низкотемпературный синтез фаз со структурой перовскита, формирующихся в системах PbO – $Me(NO_3)_2$ – $NH_3 \cdot H_2O$ (Me = Ca, Sr, Ba) // Труды международной научно-практической конференции «Инновационные процессы пьезоэлектрического приборостроения и нанотехнологий», Анапа, 2008. С. 64-68
44. Нестеров А.А., Масуренков К.С., Карюков Е.В. / Перспектива нанотехнологий в производстве керамических наноматериалов // Журнал прикладной химии, М.:, 2008, т.81, 12, стр. 1949 – 1952
45. Нестеров А.А., Масуренков К.С., Карюков Е.В. / Низкотемпературный синте фаз системы ЦТС и электрофизические свойства керамики на их основе// Журн прикладной химии, М.:, 2009, т.83, 2, стр. 243 - 247

Печать цифровая. Бумага офсетная. Гарнитура «Таймс».
Формат 60x84/16. Объем 1,0 уч.-изд.-л.
Заказ № 1146. Тираж 100 экз.
Отпечатано в КМЦ «КОПИЦЕНТР»
344006, г. Ростов-на-Дону, ул. Суворова, 19, тел. 247-34-88