

12

На правах рукописи



КАЛИНИН АЛЕКСАНДР ИВАНОВИЧ

Акаф

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПРОСТЫХ И СМЕШАННЫХ
ТИТАНИЛОКСАЛАТОВ И ТИТАНАТОВ МЕТАЛЛОВ 2А ГРУППЫ

02.00.01 – Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

09 АПР 2009

Пермь – 2009

Работа выполнена в Пермском государственном техническом университете

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Онорин Станислав Александрович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Дегтев Михаил Иванович

кандидат химических наук
Нагорный Олег Владимирович

Ведущая организация: Институт технической химии УрО РАН

Защита диссертации состоится 23 апреля 2009 г. в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета ДМ 212.188.01 при Пермском государственном техническом университете, по адресу: 614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, ауд. 423-б, главный корпус.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Пермского государственного технического университета.

Автореферат разослан 18 марта 2009 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета ДМ 212.188.01
кандидат химических наук, доцент



Ходяшев Н.Б.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Одной из важнейших задач современной неорганической химии является разработка новых методов синтеза веществ, позволяющих обеспечить получение материалов с регулируемым комплексом эксплуатационных характеристик. Эта задача возникает, в частности, при создании новых порошковых материалов, производство которых в настоящее время является одной из наиболее быстро развивающихся областей мировой экономики. Причем, особенно высокие темпы развития наблюдаются в производстве и в применении неметаллических титаносодержащих порошков, среди которых важное место занимают выбранные в качестве объекта исследования простые и смешанные титанилоксалаты и титанаты s-элементов 2-й группы таблицы Д.И. Менделеева. Эти материалы используются для производства установочных деталей для радиоэлектронной техники (керамические конденсаторы, позисторы), излучателей и приемников СВЧ-устройств, пьезоэлектрических элементов и датчиков, специальных сортов оптического стекла, фотокатализаторов и т.д.

Традиционные высокотемпературные технологии производства не способны обеспечить получение данных материалов с необходимыми для современной техники химическим составом, уровнем чистоты и размером частиц. По этой причине, признаются актуальными исследования, направленные на разработку новых методов получения простых и смешанных титанилоксалатов и титанатов металлов, изучение процессов сопровождающих их образование, а также - на определение свойств и кристаллического строения этой группы химических соединений. Данные обстоятельства определили цель и задачи работы.

Цель работы. Разработать методы синтеза простых и смешанных титанилоксалатов и титанатов s-элементов 2-й группы с заданными физико-химическими характеристиками - химическим и гранулометрическим составами, уровнем чистоты. Провести исследование физико-химических свойств полученных веществ и разработать нормативно-техническую документацию (НТД) для организации их производства.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие основные задачи:

1. Изучить механизм и оптимизировать ход реакций, протекающих в сложных растворах, содержащих: $TiCl_4 + H_2C_2O_4 + MCl_2 + M^I Cl_2 + H_2O$ (где: M, M^I = Ca²⁺, Sr²⁺ или Ba²⁺), которые сопровождают образование осадков простых и смешанных титанилоксалатов 2s-элементов при комнатной температуре.

2. Исследовать механизм процессов, происходящих при нагревании простых и смешанных титанилоксалатов металлов 2A группы, определить химический состав и структуру промежуточных и конечных продуктов термообработки.

3. Разработать аппаратно-технологическую схему и НТД для

организации производства простых и смешанных титанилосалатов и титанатов металлов 2А группы.

Научная новизна.

1. Изучено и проанализировано влияние на механизм фазообразования и свойства получаемых простых и смешанных титанилосалатов металлов 2А группы концентрации исходных реагентов, химической природы и концентрации органической добавки, продолжительности созревания осадков в маточном растворе, условий их промывки и сушки.

2. Составлены схемы реакций, описывающие механизм процессов, происходящих при нагревании простых и смешанных титанилосалатов металлов 2А группы. Определен химический и фазовый состав промежуточных и конечных продуктов термообработки исследованных титанилосалатов.

3. Выявлено различие в ходе процесса формирования структуры смешанных титанатов 2s-элементов при термообработке титанилосалатов. Прокаливание смешанных титанилосалатов бария-стронция и стронция-кальция ведет к образованию непрерывного ряда твердых растворов между титанатами соответствующих металлов. При нагреве смешанного титанилосалата бария-кальция твердый раствор титанатов бария и кальция образуется только до концентрации ионов Ca^{2+} в твердой фазе, равной 15 мол.%. При содержании ионов Ca^{2+} от 15 до 75 мол.%, в составе твердой фазы обнаруживается смесь двух фаз: - CaTiO_3 и BaTiO_3 , а при концентрации более 75 мол.% Ca^{2+} - CaTiO_3 и CaBaTiO_4 .

4. Установлено, что при термообработке простых и смешанных титанилосалатов 2s-элементов формирование структур соответствующих титанатов завершается к $700-750^\circ\text{C}$, что на $300-500^\circ\text{C}$ ниже температуры, при которой ведется их синтез по классическому твердофазному методу.

Практическая значимость работы.

1. Разработаны методы синтеза простых и смешанных титанилосалатов и титанатов 2s-элементов с воспроизводимым и необходимым для современной технологии комплексом физико-химических характеристик. В отличие от классических методов, синтез материалов осуществляется при более низких концентрации реагентов и температуре. Новизна найденных технических решений подтверждена патентом РФ на полезную модель.

2. Разработана аппаратурно-технологическая схема и нормативно-техническая документация на получение простых и сложных титанилосалатов и титанатов бария, стронция и кальция.

3. Построена опытно-промышленная установка для производства простых и сложных титанилосалатов и титанатов бария, стронция и кальция, освоен выпуск опытных партий этих материалов.

На защиту выносятся:

1. Результаты исследования процессов, идущих в растворах, содержащих: $\text{TiCl}_4 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{MCl}_2 + \text{M}^1\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (где: М, $\text{M}^1 = \text{Ca}^{2+}$, Sr^{2+} или Ba^{2+}), которые

сопровождает образование осадков простых и смешанных титанилоксалатов металлов 2А группы.

2. Результаты исследования механизма процессов, проходящих при нагревании простых и смешанных титанилоксалатов металлов 2А группы.

3. Результаты исследования химического и фазового состава промежуточных и конечных продуктов термообработки простых и смешанных титанилоксалатов бария, стронция и кальция.

4. Технические решения, использованные при разработке технологии получения простых и смешанных титанилоксалатов и титанатов s-элементов 2-й группы.

Апробация работы и публикации. По теме диссертации опубликовано 6 статей, из них 2 статьи в центральной печати, и получен патент РФ на полезную модель.

Результаты работы доложены и обсуждены на Всероссийской научной конференции с международным участием «Современные проблемы науки и образования» (Москва, 2007), Пермских областных конференциях молодых ученых и аспирантов «Проблемы химии и экологии» (Пермь, 2004, 2005), «Молодежная наука Прикамья» (Пермь, 2005, 2006).

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой научно-технической программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники на 2002-2006 годы» при финансовой поддержке:

- Федерального агентства по науке и инновациям РФ, госконтракт от 15.09.2005 г., № 02.457.11.7025, шифр: 2005-РИ-34.0/008/023 и
- Фонда развития предпринимательства в научно-технической сфере, госконтракт № 3267р/5721 от 04.07.2005 г.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, выводов, библиографического списка (112 наименований), изложена на 158 страницах, включая 32 рисунка, 18 таблиц и 4 приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении излагаются предпосылки для проведения работы, обосновывается актуальность выбранной темы и формулируются цели и задачи исследования.

Первая глава диссертации посвящена анализу литературных и патентных данных по методам синтеза, химическому составу, структуре и свойствам выбранных в качестве объектов исследования титанилоксалатов и титанатов бария, стронция, кальция.

Отмечены недостатки классических способов (спекания, сплавления, оксалатного и др.), делающие их непригодными для получения титанатов с необходимыми для современной техники химическим составом, уровнем чистоты и размером частиц.

Сделано заключение, что для получения титанатов s-элементов 2-й группы с регулируемым комплексом физико-химических характеристик перспективным является использование сочетания гидрохимического и термического методов. При реализации такого подхода к синтезу, следует, на первой стадии, осаждением из растворов получить промежуточные вещества с требуемым химическим составом – прекурсоры. Затем, на второй стадии, провести термообработку прекурсоров и синтезировать материалы с необходимым комплексом физико-химических характеристик. Причем, применительно к синтезу титанатов выбранный путь целесообразно реализовать с использованием в качестве прекурсоров простых или смешанных титанилосалатов соответствующих металлов.

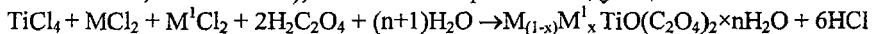
Проведен анализ имеющихся в литературе сведений о физико-химических свойствах, кристаллическом строении и поведении при нагревании титанилосалатов и титанатов элементов 2А группы. Отмечена недостаточность, а иногда противоречивость сведений, приводимых разными авторами.

На основании результатов анализа литературных данных сформулированы цель и задачи исследования.

Во второй главе приведено описание использованных при выполнении работы методов исследования и обработки результатов: химические методы анализа, метод атомной абсорбции и фотометрии пламени, методы электронной микроскопии, определения размера частиц материалов и их удельной поверхности, дифференциально-термического, синхронно-термического, рентгенофазового и рентгеноспектрального анализов, статистической обработки результатов экспериментов. Также отражены вопросы метрологического обеспечения работы.

В третьей главе представлены результаты исследования процессов в растворах, содержащих: $TiCl_4 + H_2C_2O_4 + MCl_2 + M^I Cl_2 + H_2O$ (где: М, $M^I = Ca^{2+}, Sr^{2+}$ или Ba^{2+}), которые сопровождают образование осадков простых и смешанных титанилосалатов данных металлов и по разработке методик их синтеза.

Получение простых и смешанных титанилосалатов двухвалентных металлов взаимодействием водных растворов $H_2C_2O_4$, $TiCl_4$, MCl_2 , и $M^I Cl_2$, (где М и $M^I = Ba^{2+}, Sr^{2+}$ или Ca^{2+}), может быть отражено следующей схемой:



Для определения взаимосвязи между условиями осаждения и свойствами получаемых осадков проведены эксперименты, в ходе которых варьировались концентрация исходных растворов и температура синтеза, продолжительность созревания осадка в маточном растворе и режим его промывки. В экспериментах использовались водные растворы хлоридов бария, стронция, кальция и титанилшавелевой кислоты (ТШК), которую готовили взаимодействием хлорида титана (IV) со шавелевой кислотой по реакции:

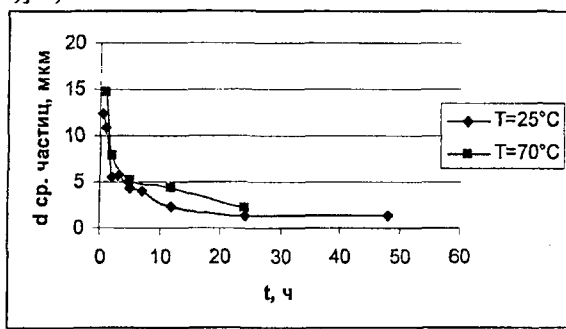


При исследовании системы $TiCl_4-H_2C_2O_4-BaCl_2-H_2O$ (синтез титанилоксалата бария) было установлено, что использование для осаждения титанилоксалата бария (ТОБ) горячих растворов ($T=70^{\circ}C$) приводит к получению материалов с нестабильным соотношением $BaO:TiO_2$ в твердой фазе и, к тому же, имеющих крупные, более 2 мкм, частицы (рисунок 1).

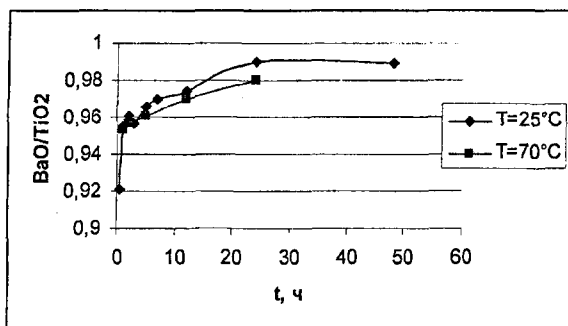
Лучшие результаты достигаются, если синтез проводить при комнатной температуре: образуется ТОБ с отношением $BaO:TiO_2 = 1,00 \pm 0,02$ и со средним размером частиц d_{cp} около 1 мкм. Однако необходимое для созревания осадка время в этом случае должно составлять не менее 24 ч (рисунок 1).

Сократить продолжительность созревания осадка и улучшить его качество удалось при использовании в процессе осаждения ТОБ добавок органических веществ, оказывающих существенное влияние на скорость роста отдельных граней кристалла и его габитус.

На основе предварительного анализа, для экспериментов выбраны вещества с высокорреакционными группировками в молекуле: н-бутанол, октадециламин ($C_{18}H_{37}-NH_2$) и хлорид алкилбензилдиметиламмония ($[R-N((CH_3)_2)(CH_2Ph)]Cl$).



а



б

Рисунок 1 - Влияние температуры осаждения и продолжительности созревания суспензии на размер частиц (а) и химический состав ТОБ (б).

Проведенные эксперименты показали, что присутствие при осаждении ТОБ добавки бутанола или первичного амина сокращает время созревания суспензии до 3 часов и обеспечивает получение более пластичного материала с меньшим размером частиц. Причем, появление единичных кристалликов ТОБ наблюдается уже после 30 мин. перемешивания суспензии. Однако последующая адсорбция молекул органических веществ на поверхности микрокристаллов вызывает торможение скорости роста частиц ТОБ и ограничивает их размер. Экспериментально установлено, что оптимальная концентрация в суспензии бутилового спирта составляет 4-5 г/л, а первичного амина - 0,3-0,5 г/л. В этих условиях образуются мягкие, однородные и тонкодисперсные порошки ТОБ с необходимыми для получения радиокерамики отношением $\text{BaO}:\text{TiO}_2$ (0,99-1,01), средним размером частиц ($d_{\text{cp}} = 0,70-0,75$ мкм) и удельной поверхностью ($S_{\text{уд}} = 4,0-5,0$ м²/г). Применение при синтезе ТОБ хлорида алкилбензилдиметиламмония не дало положительного эффекта.

Важным фактором, влияющим на свойства титанилоксалатов, является режим промывки осадков от растворимых примесей. При промывке осадков водой происходит частичный гидролиз титанилоксалатов, понижающий мольное отношение $\text{MO}:\text{TiO}_2$ в твердой фазе, и, как следствие, ухудшающий качество материала. Специальными экспериментами установлено, что промывку осадков титанилоксалатов бария и стронция следует проводить водо-бутанольной смесью или чистым бутанолом, а титанилоксалата кальция - только бутанолом.

По результатам проведенных исследований выбраны оптимальные условия синтеза ТОБ: концентрация растворов - ТЩК 0,25-0,30 моль/л и BaCl_2 0,55-0,60 моль/л, температура растворов - 20-25⁰С, мольное отношение компонентов при осаждении $\text{Ti}^{4+} : \text{Ba}^{2+} : \text{C}_2\text{O}_4^{2-} = 1,00 : (1,10-1,20) : (2,30-2,35)$, содержание в суспензии органической добавки - октадециламина - 0,3-0,5 г/л или н-бутанола - 4-5 г/л. Для промывки осадка следует использовать водо-бутанольную смесь (70-75 г н-бутанола/л H_2O) или чистый бутанол.

Полученный в этих условиях ТОБ, после высушивания на воздухе, представляет собой тонкодисперсный порошок белого цвета с $d_{\text{cp}} = 0,70-0,75$ мкм) и $S_{\text{уд}} = 4,0-5,0$ м²/г. Химический состав осадка, после высушивания до постоянной массы над прокаленным CaCl_2 , соответствует формуле: $\text{Ba}_{0,99-1,01}[\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \times 4,0\text{H}_2\text{O}$.

Проведенные эксперименты по синтезу и изучению свойств титанилоксалата стронция (ТОС) показали, что, из-за более высоких, чем у ТОБ, склонности к гидролизу и растворимости ТОС, его получение имеет свои особенности: необходимо использовать более концентрированный раствор SrCl_2 (0,80-1,20 моль/л), а промывку полученного осадка ТОС вести чистым бутанолом. Остальные параметры процесса осаждения ТОС остаются на том же уровне, что у ТОБ: температура растворов - 20-25⁰С, концентрация раствора ТЩК 0,25-0,30 моль/л, мольное отношение компонентов при осаждении:

$Ti^{4+} : Sr^{2+} : C_2O_4^{2-} = 1,00 : (1,10-1,20) : (2,30-2,35)$, концентрация октадециламина 0,04-0,06 г/л.

Полученный в оптимальных условиях и высушенный на воздухе ТОС является белым, тонкодисперсным порошком с $d_{cp} = 0,65-0,75$ мкм и $S_{уд.} = 8,0-9,0$ м²/г. После высушивания ТОС до постоянной массы над прокаленным CaCl₂ его химический состав соответствует формуле: $Sr_{0,98-1,01}[TiO(C_2O_4)_2] \times 5,5H_2O$

Титанилоксалат кальция (ТОК) обладает еще более высокими, чем ТОБ и ТОС растворимостью в воде и склонностью к гидролизу. Поэтому ТОК не осаждается при взаимодействии водных растворов ТЩК и CaCl₂. Попытка подавить гидролиз добавлением в суспензию щелочного реагента (аммиака) не привела к положительному результату: полученные образцы ТОК имели далекое от стехиометрии отношение CaO:TiO₂ - менее 0,90 и крупные, более 2 мкм, частицы.

Эффективным оказалось проведение осаждения ТОК в водно-органической среде. В ходе экспериментов в качестве таких сред были опробованы: изопропиловый (ИПС), бутиловый (БС) и этиловый спирты (ЭС). Наилучшие результаты – полнота осаждения, химический и гранулометрический составы осадка, были достигнуты при осаждении ТОК в среде ИПС. Экспериментально установлено, что содержание ИПС в растворах ТЩК и CaCl₂ должно составлять не менее 50 % по объему. Кроме того, при осаждении ТОК необходимо создавать избыток ионов Ca²⁺ в суспензии: оптимальным соотношением компонентов при смешении растворов является: $Ti^{4+} : Ca^{2+} : C_2O_4^{2-} = 1,00 : (1,30-1,35) : (2,30-2,35)$. Для промывки осадка ТОК от растворимых примесей должен использоваться БС (или ИПС).

Полученный по разработанной методике ТОК, после высушивания на воздухе, представляет собой мягкий, рассыпчатый порошок белого цвета с необходимым отношением CaO : TiO₂ = (0,98-1,01), с $d_{cp} = 0,60-0,70$ мкм и $S_{уд.} = 14,5-15,5$ м²/г. Его химический состав, после высушивания ТОК до постоянной массы над прокаленным CaCl₂, соответствует формуле: $Ca_{0,98-1,01}[TiO(C_2O_4)_2] \times 5,0H_2O$.

Установленные для простых титанилоксалатов s-элементов 2-й группы закономерности хода процессов образования осадков использованы при разработке методик синтеза смешанных титанилоксалатов данных металлов. Составленные методики предусматривают взаимодействие ТЩК со смесью хлоридов соответствующих металлов, взятых в необходимой пропорции. При этом условия образования осадков смешанных титанилоксалатов и режим их промывки выбираются по наиболее растворимому и легкогидролизующемуся простому титанилоксалату, входящему в состав получаемого вещества.

По разработанным методикам синтезированы смешанные титанилоксалаты металлов 2А группы следующих составов (формулы отражают состав материалов после их высушивания до постоянной массы над прокаленным CaCl₂):

- титанилоксалат бария-стронция (ТОБС) - $Ba_{1-x}Sr_xTiO(C_2O_4)_2 \cdot nH_2O$, где $x = 0,30, 0,40, 0,50$ или $0,70$, где $n=4,0-5,5$;

- титанилоксалат бария-кальция (ТОБК) - $Ba_{1-x}Ca_xTiO(C_2O_4)_2 \cdot nH_2O$, где $x = 0,05, 0,15, 0,20, 0,30, 0,70, 0,75, 0,85$ или $0,95$, где $n=4,0-5,0$;

- титанилоксалат стронция-кальция (ТОСК) - $Sr_{1-x}Ca_xTiO(C_2O_4)_2 \cdot nH_2O$, где $x = 0,30, 0,50, 0,70$ или $0,85$, где $n=5,0-5,5$.

Исследование свойств синтезированных веществ показало, что после сушки на воздухе все материалы представляли собой тонкодисперсные порошки белого цвета. Размер их частиц находится в пределах $d_{cp} = 0,6-0,8$ мкм, а $S_{уд}$ - от 5 до 15 м²/г. Содержание посторонних примесей в составе материалов не превышало в сумме 0,05 % по массе. По результатам проведенных экспериментов разработаны технические условия и технологические регламенты на получение простых и смешанных титанилоксалатов 2s-элементов, а также – аппаратно-технологическая схема для их производства.

В четвертой главе излагаются результаты исследования реакций, происходящих при нагревании простых и смешанных титанилоксалатов 2s-элементов, в результате которых образуются титанаты соответствующих металлов.

Методом дифференциально-термического и синхронно-термического анализов установлено, что обезвоживание ТОБ происходит в одну стадию (эндозффект при 40-280°С), ТОС в две стадии (эндозффекты при 40-130 и при 130-260°С), а ТОК – в три стадии (эндозффекты при 40-110, 110-160 и при 160-270°С) (рисунок 2). Различия в прохождении процесса дегидратации титанилоксалатов металлов 2А группы - уменьшение числа стадий процесса в ряду ТОК–ТОС–ТОБ связано с увеличением радиуса иона 2s-элемента и снижением энергии его гидратации.

Невысокие значения энергии активации процесса дегидратации материалов (таблица 1) свидетельствуют о том, что скорость дегидратации титанилоксалатов металлов 2А-группы лимитируется диффузией молекул воды из вещества.

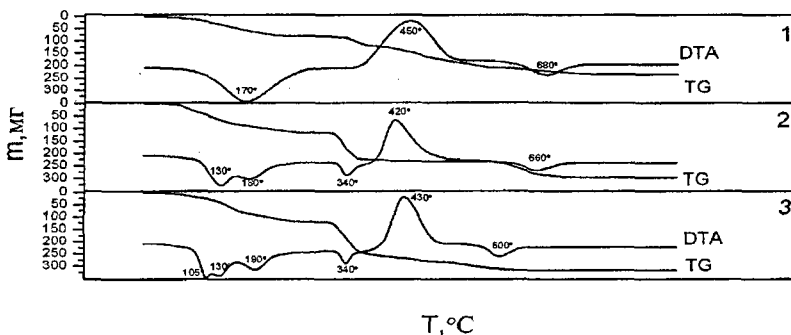


Рисунок 2 - Кривые ДТА и ТГ на термограммах ТОБ (1), ТОС (2) и ТОК (3).

Таблица 1

Величина кажущейся энергии активации процесса дегидратации ($E_{ак}$)
ТОБ, ТОС и ТОК

Состав	$E_{ак}$, кДж/моль
$\text{CaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \times 5,0\text{H}_2\text{O}$	7,4; 19,5; 39,7
$\text{SrTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \times 5,5\text{H}_2\text{O}$	9,5; 34,4
$\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \times 4,0\text{H}_2\text{O}$	28,4

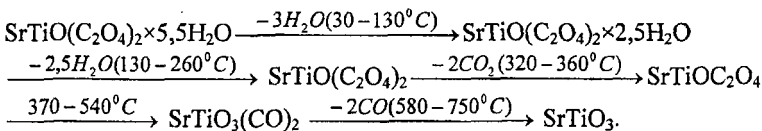
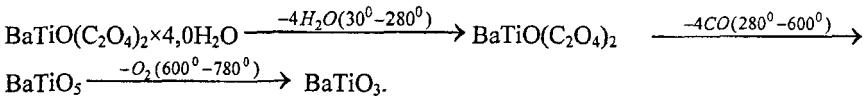
В интервале температуры 320-600⁰С у ТОБ происходит разрушение оксалатных групп и формируется структура метатитаната бария (ТБ), присутствие которого обнаруживается рентгенографически. Горение СО, выделяющегося одновременно с разложением оксалатных групп, обуславливает в целом экзотермический характер происходящих процессов.

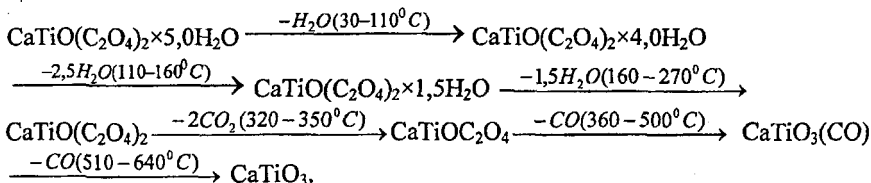
На термограммах ТОС и ТОК, в интервале температуры 320-360⁰С, проявляется дополнительный эндотермический эффект, который связан с разложением части оксалатных групп с выделением СО₂. При нагреве ТОС и ТОК до 500-550⁰С формируются структуры метатитанатов соответственно стронция (ТС) и кальция (ТК): на их термограммах присутствуют экзотермические эффекты без изменения массы, а на рентгенограммах – отражения соответствующих кристаллических фаз.

Проведенные эксперименты показывают, что устойчивость к разложению оксалатных групп у исследованных титанилосалатов слабо зависит от химической природы 2s-металла: температура начала реакции разложения для всех образцов примерно одинакова. Вероятно, катион 2s-элемента не оказывает заметного влияния на характер химической связи оксалатных групп с титанил-ионом.

Наблюдаемый на термограммах всех исследованных образцов эндотермический эффект с небольшим изменением массы при $T_{пика}$: 680⁰С (ТОБ), 660⁰С (ТОС) и 600⁰С (ТОК) связан с разложением остатков оксалатных групп и, как показывает рентгенофазовый анализ, с завершением формирования кристаллических структур титанатов соответствующих металлов.

Проведенные с использованием комплекса методов физико-химического анализа исследования реакций, происходящих при нагреве ТОБ, ТОС и ТОК, позволяют предложить следующий механизм их разложения:

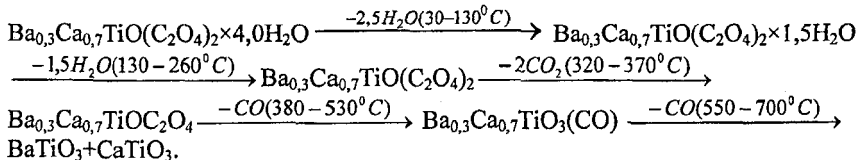
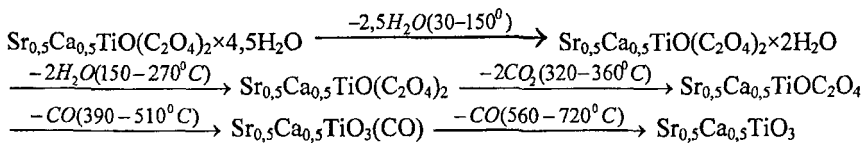
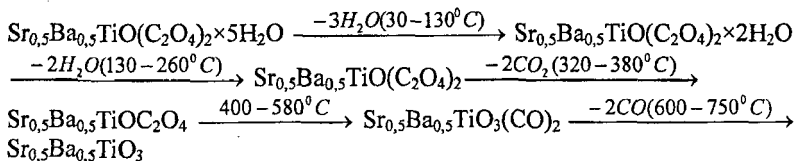




Результаты рентгенофазового анализа показывают, что формирование структуры титанатов у всех образцов полностью завершается при нагреве до 700 - 750^oC, что на 300-500^oC ниже температуры, при которой ведется синтез титанатов по классическому твердофазному (керамическому) методу.

Дифференциально-термический анализ образцов смешанных титанилосалатов бария, стронция и кальция показал, что введение в состав простых титанилосалатов ионов металлов того же электронного семейства не нарушает тип процессов, происходящих при их нагревании, но изменяет интервалы температуры при которых процессы происходят. Введение в ТОС ионов бария уменьшает величину кажущейся энергии активации процесса дегидратации, в то время как введение в ТОС ионов кальция, наоборот, ее увеличивает, что находится в соответствии с величиной энергии гидратации ионов 2s-металлов.

Расчеты по изменению массы образцов с привлечением данных рентгенофазового анализа свидетельствуют, что в ходе нагревания смешанных титанилосалатов 2s-элементов происходят процессы, которые, на примере соединений состава Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO(C₂O₄)₂×5,0H₂O, Sr_{0,5}Ca_{0,5}TiO(C₂O₄)₂×4,5H₂O и Ba_{0,3}Ca_{0,7}TiO(C₂O₄)₂×4,0H₂O, отражают следующие уравнения реакции:



Рентгенофазовый анализ прокаленных при температуре 800°C образцов ТОБС и ТОСК с различным химическим составом (указан на стр. 10) показал, что в составе всех образцов присутствует единственная - титанатная кристаллическая фаза. Установлена линейная зависимость величины параметра элементарной ячейки (a) от состава образцов и выполнение правила Вегарта (рисунок 3), что свидетельствует об образовании в исследованных системах твердых растворов титанатов бария-стронция (ТБС) и стронция кальция (ТСК).

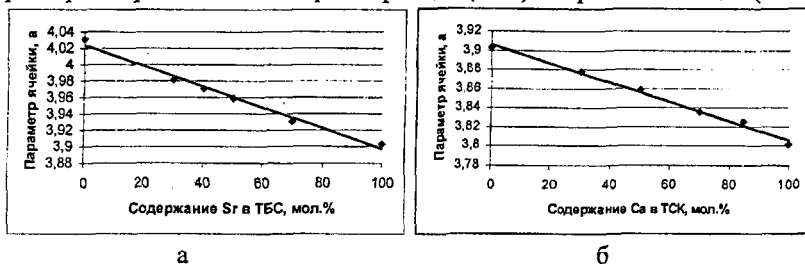


Рисунок 3 - Зависимость параметра решетки от состава ТБС (а), ТСК (б)

Можно полагать, что близость кристаллохимических свойств у пар ионов $Ba^{2+}-Sr^{2+}$ и $Sr^{2+}-Ca^{2+}$, а также - изоструктурность титанатов 2s-элементов обеспечивает возможность образовываться непрерывному ряду твердых растворов титанатов соответствующих металлов в процессе кристаллизации материалов при термообработке.

Напротив, более существенное различие кристаллохимических свойств у пары ионов Ba^{2+} и Ca^{2+} приводит к тому, что, при нагреве смешанного ТОБК, образование твердых растворов между титанатами бария и кальция происходит лишь в ограниченной области концентрации ионов Ca^{2+} твердой фазе - менее 15 мол.%. При содержании ионов Ca^{2+} в твердой фазе от 15 до 75 мол.% образуется смесь двух фаз: - $CaTiO_3$ и $BaTiO_3$, а при концентрации более 75 мол.% Ca^{2+} - $CaTiO_3$ и $CaBaTiO_4$ (таблица 2).

Таблица 2 - Результаты рентгенофазового анализа прокаленных при 800°C образцов ТОБК состава $Ba_{1-x}Ca_xTiO(C_2O_4)_2 \cdot 4,0H_2O$

Образец	Величина X							
	0,95	0,85	0,75	0,70	0,30	0,20	0,15	0,05
Присутствуют кристаллические фазы	$CaTiO_3 + CaBaTiO_4$		$CaTiO_3 + BaTiO_3$				Твердый раствор на основе $BaTiO_3$	

Результаты экспериментальной части работы реализованы при разработке опытной установки для получения простых и смешанных титанилоксалатов щелочноземельных металлов.

В пятой главе дается описание разработанной на основе результатов проведенных исследований аппаратурно-технологической и строительно-монтажной схем опытной установки для получения простых и смешанных титанилоксалатов и титанатов 2s-элементов, а также необходимая нормативно-техническая документация (технические условия и технологические регламенты).

На примере получения титанилоксалата и титаната бария рассматривается технологический процесс и условия проведения основных операций.

Опытно-промышленная установка для синтеза простых и смешанных титанилоксалатов и титанатов 2s-элементов смонтирована на производственных площадях ЗАО «Промхимпермь». Новизна использованных при разработке установки технических решений защищена патентом РФ на полезную модель № 58113.

На установке получены опытные партии простых и смешанных титанилоксалатов и титанатов бария, стронция и кальция. Проведены квалификационные испытания полученных материалов, которые подтвердили их соответствие требованиям ТУ.

ВЫВОДЫ

1. Изучены процессы, происходящие в сложных растворах, содержащих $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-MCl}_2\text{-M}^1\text{Cl}_2\text{-H}_2\text{O}$ (где: $\text{M}, \text{M}^1 = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$, или Ba^{2+}), которые сопровождают образование осадков простых и смешанных титанилоксалатов 2s-элементов при комнатной температуре. Установлено влияние на механизм фазообразования и свойства получаемых веществ концентрации реагентов, присутствия добавок органических веществ, продолжительности созревания осадков в маточном растворе, условий их промывки и сушки. Определены оптимальные условия синтеза материалов с заданным и воспроизводимым комплексом физико-химических свойств.

2. Исследован механизм и составлены схемы химических процессов, происходящих при нагревании простых и смешанных титанилоксалатов металлов 2A группы, определен химический и фазовый состав промежуточных и конечных продуктов термообработки. Установлено, что формирование у материалов титанатной структуры завершается к $700\text{--}750^\circ\text{C}$, т.е. на $300\text{--}500^\circ\text{C}$ ниже температуры, которая используется в классическом твердофазном методе синтеза титанатов.

3. Выявлено различие в ходе процесса формирования структуры смешанных титанатов 2s-элементов при термообработке титанилоксалатов. Прокаливание ТОБС и ТОСК приводит к образованию непрерывного ряда

твердых растворов между титанатами соответствующих металлов. При нагреве смешанного ТОВК твердые растворы титанатов бария и кальция возникают лишь при содержании ионов Ca^{2+} в твердой фазе менее 15 мол.%. При содержании ионов Ca^{2+} в твердой фазе от 15 до 75 мол.% образуется смесь двух фаз: - CaTiO_3 и BaTiO_3 , а при концентрации более 75 мол.% Ca^{2+} - CaTiO_3 и CaBaTiO_4 . Оптимизирован температурный режим разложения титанилоксалатов металлов 2А группы и разработан способ получения титанатов данных металлов с заданным и воспроизводимым комплексом физико-химических свойств.

4. Разработаны аппаратурно-технологическая схема и нормативно-техническая документация (технические условия и технологические регламенты) на получение простых и смешанных титанилоксалатов и титанатов бария, стронция и кальция. Построена опытно-промышленная установка для производства простых и смешанных титанилоксалатов и титанатов щелочноземельных металлов, получены и аттестованы опытные партии этих материалов.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Онорин С.А., Кудрявский Ю.П., Пономарев В.Г., Калинин А.И. Производственное технологическое отделение для синтеза титанилоксалата и титаната бария // Патент на полезную модель № 58113 от 04.07.2006 г. - Оpubл. 10.11.06 г. - Бюл. № 31.

2. Калинин А.И. Исследование процессов, происходящих при нагревании титанилоксалата стронция, легированного ионами кальция и бария // Сб. Вестник ПГТУ. Химическая технология и биотехнология. Пермь, ПГТУ, 2007. - № 7 (1) - с. 38-45.

3. Лобанов С.А., Онорин С.А., Калинин А.И., Кудрявский Ю.П. Оптимизация условий синтеза титанилоксалата стронция // Сб. Вестник ПГТУ. Химическая технология и биотехнология. Пермь, ПГТУ, 2007. - № 7 (1) - с. 38-45.

4. Онорин С.А., Пономарев В.Г., Кудрявский Ю.П., Калинин А.И. Получение индивидуальных и смешанных титанилоксалатов и титанатов кальция, стронция и бария – материалов для производства радиокерамики // Успехи современного естествознания. – 2007. - № 7. - с. 92-93.

5. Калинин А.И., Онорин С.А., Пономарев В.Г. Исследование процессов, происходящих при нагревании титанилоксалатов металлов 2А группы // Изв. ВУЗ. Химия и химическая технология. - 2008. - т. 51. - в. 1. - с. 19-21.

6. Калинин А.И., Онорин С.А., Пономарев В.Г. Исследование механизма процесса термического разложения смешанных титанилоксалатов металлов 2А группы // Изв. ВУЗ. Химия и химическая технология. - 2008. - т.51. - в.1. - с. 81-83.

7. Калинин А.И., Онорин С.А. Совершенствование метода получения титанилоксалата бария // Сб. Молодежная наука Прикамья. Пермь, ПГТУ, 2008. - с. 85-88.

Подписано в печать 13.03.2009. Формат 60×90/16.
Набор компьютерный. Тираж 100 экз.
Объём 1,0 уч-изд. п.л. Заказ № 412/2009.

Издательство
Пермского государственного технического университета
614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, к.113
тел. (342) 219-80-33