

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ НАГРЕВАНИИ ГИДРАТИРОВАННОГО ДИОКСИДА ТИТАНА, КАРБОНАТА СВИНЦА И ИХ ЭКВИМОЛЯРНЫХ СМЕСЕЙ

А. А. Двернякова, Г. Н. Новицкая, В. И. Стеценко, В. В. Шимановская

Соединения на основе диоксида титана, свинца, стронция, бария, кальция широко используются в производстве керамических диэлектриков и полупроводников [1]. Особый интерес для отраслей новой техники имеет пьезокерамика из титаната-цирконата свинца. Керамические пьезоэлементы на основе титаната свинца используются в радиоэлектронике, гидроакустике, ультразвуковой и вычислительной технике, медицине [2]. В зависимости от области применения керамического материала к сырью предъявляются требования по химической чистоте, фазовому и гранулометрическому составу, удельной поверхности и др. Титанат свинца PbTiO_3 можно получать различными методами. Наиболее часто используют твердофазный способ, при котором нагревают стехиометрическую смесь окислов $\text{PbO} : \text{TiO}_2 = 1$ или $\text{PbCO}_3 : \text{TiO}_2 = 1$ до температуры 1000° [1, 3]. Для снижения температуры синтеза предлагают вводить в шихту добавки других соединений [4]. Титанат свинца получают термической обработкой эквимольных смесей оксалата свинца и диоксида титана [5]. При совместном гидролизе буюксидов свинца и титана состава $\text{Pb} : \text{Ti} = 1$ получают продукт, который подвергают термической обработке [6]. Из нитрата или ацетата свинца и щавелевой кислоты в присутствии гликоля, взятого в качестве растворителя, получают порошок, смешивают его с диоксидом титана в определенном эквимольном соотношении и подвергают термической обработке [7].

Выбор способа определяется необходимостью получить титанат свинца или твердый раствор на его основе с определенными свойствами: химической и фазовой чистоты, стехиометрическим и гранулометрическим составом. При исследовании взаимодействия гидратированного диоксида титана с карбонатами стронция [8] и бария [9] авторы установили, что взаимодействие гидратированных компонентов начинается и протекает при более низкой температуре, чем соответствующих оксидов. Степень выхода титанатов зависит от модификации исходных компонентов, степени гидратации и дисперсности частиц гидратированного диоксида титана. Дисперсность частиц TiO_2 определяет размер кристаллитов титанатов стронция и бария.

Цель настоящего исследования — изучить условия синтеза титаната свинца на основе гидратированного диоксида титана рутильной и анатазной модификаций. Исследован фазовый состав гидратированного диоксида титана анатазной и рутильной модификаций, гидратированного карбоната свинца и их эквимольных смесей ($\text{Pb} : \text{Ti} = 1$) при нагревании в интервале температур $100\text{—}800^\circ$. Гидратированный диоксид титана рутильной и анатазной модификаций получали термическим гидролизом хлорида титана [10], с содержанием примесей (Fe, Cr, Mn, V, Ni, Cu и др.) не более $1 \cdot 10^{-3} \%$ и дисперсностью частиц рутила 3—5, анатаза до 1 мкм. Эквимольные смеси гидратированного карбоната свинца и гидратированного диоксида титана получали по способу, описанному в работе [8]. Исходные компоненты (гидратированные рутил, анатаз, карбонат свинца и их эквимольные смеси) после просушивания при температуре $100\text{—}120^\circ$ нагревали в интервале температур $150\text{—}700^\circ$ через $50\text{—}100^\circ$ до постоянного веса при каждой температуре. Определяли потерю веса образцов и фазовый состав продуктов нагревания в равновесных условиях. Термограммы исходных компонентов и продуктов реакции снимали на Q-дерииватографе фирмы МОМ. Рентгенофазовый анализ выполняли на аппарате ДРОН-1 с применением FeK_α -излучения. Для микроскопических исследований использовали микроскоп УЭМБ-100В ($\times 5000$).

Термограммы ДТА исходных компонентов представлены на рис. 1. Эндозффект при температуре 130—150° на всех кривых нагревания отвечает потере неструктурной воды. При дальнейшем нагревании гидратированного рутила тепловые эффекты отсутствуют. На кривой нагревания анатаза имеется два эндозффекта и один экзозффект (температура 500, 650, 800° соответственно), отвечающие потере воды и перекристаллизации анатаза в рутил. На термограмме ДТА гидратированного карбоната свинца имеется два эндозффекта (350, 420°), которые можно объяснить отщеплением ОН-групп и началом разложения карбоната свинца по реакции $\text{PbCO}_3 \rightarrow \text{PbO} + \text{CO}_2$. Экзозффекты при температурах 360, 770° отвечают, по-видимому, образованию и полиморфному превращению оксидов свинца. На термограммах ДТА эквимолярных смесей карбоната свинца с рутилом и анатазом тепловые эф-

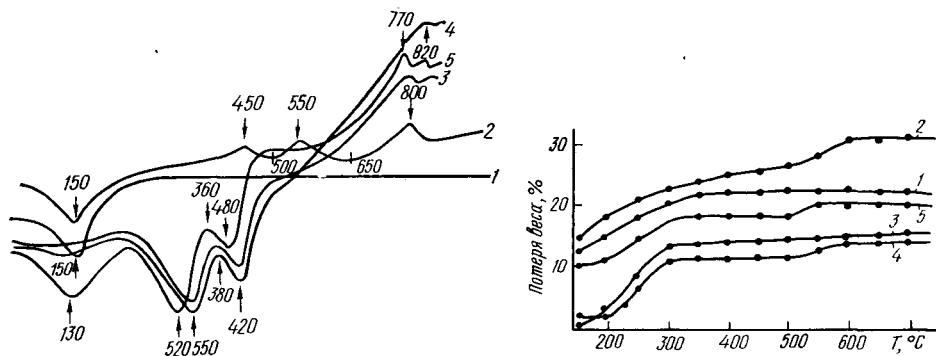


Рис. 1. Термограммы (ДТА): гидратированного рутила $\text{TiO}_2 \cdot 0,3 \text{H}_2\text{O}$ (1), анатаза $\text{TiO}_2 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ (2), карбоната свинца $\text{PbCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (3), эквимолярных смесей гидратированного карбоната свинца и рутила (4), карбоната свинца и анатаза (5).

Рис. 2. Потеря веса при термическом нагревании гидратированного рутила (1), анатаза (2), карбоната свинца (3), эквимолярных смесей гидратированного карбоната свинца и рутила (4), карбоната свинца и анатаза (5).

фекты аналогичны эффектам для чистого карбоната свинца. Очевидно, взаимодействие гидратированных фаз рутила и анатаза с карбонатом свинца происходит с незначительным тепловым эффектом, который полностью нивелируется тепловым эффектом разложения карбоната свинца. Разложение карбоната свинца в присутствии анатаза начинается несколько раньше, чем в присутствии рутила.

Статические кривые потери веса гидратированного рутила, анатаза, карбоната свинца и их эквимолярных смесей представлены на рис. 2. По кривым 1, 2 рассчитано количество структурно связанной воды с анатазом $\text{TiO}_2 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ и рутилом $\text{TiO}_2 \cdot 0,3 \text{H}_2\text{O}$. Ступенчатое отщепление ОН-групп гидратированного анатаза (кривая 2) и эндозффекты на кривой 2, рис. 1 позволяют предполагать, что диоксид титана связан с ОН-группами двумя видами связей различной прочности. Гидратированный карбонат свинца $\text{PbCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ при нагревании от 150 до 300° теряет большую часть своего веса (12 %), очевидно, за счет дегидратации и разложения карбоната свинца. При дальнейшем повышении температуры до 700° теряется еще около 3 % веса карбоната свинца. Суммарная потеря веса 15 % не отвечает формуле PbCO_3 (для которой она составила бы 17 %), поэтому можно предположить, что в продукте осаждения свинца карбонатом аммония находится и гидратированная рентгеноаморфная форма $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$, получение которой возможно в условиях осаждения свинца [11]. Из кривых 4, 5 видно, что эквимолярные смеси с гидратированными рутилом и анатазом заметно теряют вес при температуре 200—300°.

Для определенных температур нагревания компонентов в статических условиях (см. рис. 2) исследован фазовый состав продуктов, отвечающих этим температурам в равновесном состоянии. В табл. 1 приведены результаты рентгенофазового анализа. Как видно, гидратирован-

Т а б л и ц а 1

Фазовый состав (мас. %) продуктов нагревания гидратированных рутила (Р) и анатаза (А), карбоната свинца и их эквимольных смесей

| Температура, °C | TiO ₂ ·x ×0,3 H ₂ O | 7 TiO ₂ ·x ×0,5 H ₂ O | PbCO ₃ ·nH ₂ O | PbCO ₃ ·nH ₂ O+TiO ₂ ·xH ₂ O при Pb:Ti=1 | |
|-----------------|--|--|--|--|--|
| | | | | на рутиле | на анатазе |
| 150 | 70P+X* 100A | | 98 PbCO ₃ [12, p1], 2 Pb ₂ CO ₄ [12, p2] | 92 PbCO ₃ , 6 TiO ₂ , 2 Pb ₂ CO ₄ | 95 PbCO ₃ , 3 PbTiO ₃ , 2 Pb ₂ CO ₄ |
| 200 | 75P+X 100A | | 98 PbCO ₃ [12, p1], 2 Pb ₂ CO ₄ [12, p2] | 92 PbCO ₃ , 6 TiO ₂ , 2 Pb ₂ CO ₄ | 60 PbCO ₃ , 25 PbTiO ₃ , 15 R |
| 300 | 75P+X 100A | | 80 PbCO ₃ , 20 R** | 80 PbCO ₃ , 2 PbTiO ₃ [12—8], 15 TiO ₂ , 3 R | 35 PbCO ₃ , 40 PbTiO ₃ , 25R |
| 400 | 80P+X 100A | | 5 PbCO ₃ 95 R | 15 PbCO ₃ , 5 PbTiO ₃ , 20 TiO ₂ , 60 R | 20 PbCO ₃ , 65 PbTiO ₃ , 15 R |
| 450 | P+X 100A | | 5 PbCO ₃ 95 R | 8 PbCO ₃ , 30 PbTiO ₃ , 30 TiO ₂ , 32 R | 5 PbCO ₃ , 85 PbTiO ₃ , 10 R |
| 500 | 90P+X 98A+2P | 90 Pb ₃ O ₄ , 10 R | 90 Pb ₃ O ₄ , 10 R | 40 PbTiO ₃ , 10 TiO ₂ , 50 R | 3 PbCO ₃ , 95 PbTiO ₃ , 2R |
| 550 | 95P+X 95A+5P | 90 PbO (кр+ж), 5 Pb ₃ O ₄ | 90 PbO (кр+ж), 5 Pb ₃ O ₄ | 65 PbTiO ₃ , 35 R | 3 PbCO ₃ , 95 PbTiO ₃ , 2 R |
| 600 | 95P+X 90A+ +10P | 100 PbO (кр+ж) | 100 PbO (кр+ж) | 80 PbTiO ₃ , 20 R | 98 PbTiO ₃ , 2R |
| 650 | 100P 50A+ +50P | 100 PbO (кр+ж) | 100 PbO (кр+ж) | 98 PbTiO ₃ , 2R | 98 PbTiO ₃ , 2R |
| 700 | 100P 100P | 100 PbO (кр+ж) | 100 PbO (кр+ж) | 100 PbTiO ₃ | 98 PbTiO ₃ , 2R |
| 800 | 100P 100P | 100 PbO (кр+ж) | 100 PbO (кр+ж) | 100 PbTiO ₃ | 98 PbTiO ₃ , 2R |

* Кристаллическая часть продукта неоднозначной интерпретации (см. табл. 2); ** смесь оксидов свинца Pb₃O₄; Pb₂O₃; PbO₂; PbO (кр+ж) [12, p3—7].

Т а б л и ц а 2

Рентгенографическая характеристика кристаллической фазы X

| I/I ₀ | d, Å | I/I ₀ | d, Å | I/I ₀ | d, Å |
|------------------|------|------------------|-------|------------------|-------|
| 6 | 4,57 | 25 | 2,63 | 100 | 1,685 |
| 5 | 4,29 | 30 | 2,56 | 13 | 1,667 |
| 3 | 4,00 | 13 | 2,13 | 6 | 1,630 |
| 3 | 3,86 | 14 | 2,02 | 16 | 1,476 |
| 20 | 2,85 | 12 | 1,896 | 10 | 1,335 |

ный рутил TiO₂·0,3 H₂O, высушенный при 150°, состоит из 70 % рутила и кристаллической фазы X, которая не описана в справочной литературе [12]. Ее рентгенографическая характеристика представлена в табл. 2. Поскольку фаза X при нагревании до 650° полностью превращается в рутил без заметного теплового эффекта (см. рис. 1), мы считаем ее метастабильной кристаллической формой рутила. Гидратированный анатаз, высушенный при 150°, состоит из хорошо окристаллизованного анатаза и переходной рентгеноаморфной части, которая при дальнейшем нагревании превращается в анатазную модификацию. При 500° начинается частичная перекристаллизация анатаза в рутил, которая происходит постепенно, и при 700° наступает 100 %-ная рутилизация. При нагревании гидратированный анатаз удерживает ОН-группы почти до 600°. Гидратированный карбонат свинца при 150° состоит в основном из PbCO₃ [12] и небольшого количества Pb₂CO₄. Гидратированная форма карбоната свинца рентгеноаморфна. При нагревании до 300° начинается превращение карбоната свинца в различные окислы

свинца R [12], которые при дальнейшей термообработке до 600° превращаются в красный (кр) и желтый (ж) оксиды свинца PbO.

При нагревании эквимольных смесей карбоната свинца с рутилом и анатазом содержание TiO_2 , определяемое рентгенофазовым анализом в смеси, не отвечает истинному. Это подтверждает установленный ранее факт [8, 9], что гидратированный карбонат свинца блокирует TiO_2 , не позволяя обнаружить его рентгенофазовым анализом.

Взаимодействие карбоната свинца с анатазом начинается раньше, чем с рутилом. При 500° выход титаната свинца составляет 95 %, на рутиле — 40 %. Однако при дальнейшем повышении температуры до 700° на рутиле синтез протекает на 100 %, на анатазе — на 98 %. Мы объясняем это, как и ранее, диффузионным торможением процесса на анатазе за счет спекания частиц, которые мельче и более гидратированны, чем частицы рутила. Микроскопические исследования диоксида титана и титаната свинца показали, что размер частиц гидратированного диоксида титана определяет размер частицам гидратированного титаната свинца. На гидратированном рутиле с размером частиц 3—5 мкм растут кристаллиты титаната свинца до 7—10 мкм, на анатазе — до 3 мкм.

Таким образом, для синтеза титаната свинца получен гидратированный диоксид титана с эмпирической формулой $TiO_2 \cdot 0,3 H_2O$ (рутил) и $TiO_2 \cdot 0,5 H_2O$ (анатаз). Установлено, что взаимодействие гидратированного карбоната свинца с гидратированным анатазом начинается при 150°, с рутилом — при 300°. Взаимодействие компонентов идет с образованием метатитаната свинца ($PbTiO_3$), выход которого при 700° на рутиле составляет 100, на анатазе — 98 %. Размер частиц гидратированного диоксида титана определяет размер и форму кристаллита титаната свинца.

1. Окадазак К. Технология керамических диэлектриков.— М.: Энергия, 1976.— 303 с.
2. Squeezing electricity from solids.— Can. Clay and Ceram., 1979, 52, N 1, p. 28—29.
3. Glazer S. A. Параметры решетки и двупреломление монокристаллов.— J. Appl. Crystallogr., 1979, 12, N 1, p. 49—52.
4. А. с. 667530 (СССР). Пьезокерамический материал / Ю. И. Гольцов, Л. А. Белова, В. П. Черпило и др.— Оpubл. в Б. И., 1979, № 22.
5. Заявка 55-4345 (Япония). Получение пластинчатого титаната свинца / Хорибэ Ясутака.— Оpubл. 11.08.81.
6. Попкович Г. А., Свиридов В. В., Стенина О. А. Особенности образования метатитаната свинца (II) и титана (IV).— Журн. неорган. химии, 1980, 25, № 12, с. 3199—3202.
7. Заявка 55-4348 (Япония). Получение игольчатого или столбчатого титаната свинца / Хорибэ Ясутака.— Оpubл. 11.08.81.
8. Двернякова А. А., Новицкая Г. Н., Чмель Л. Л. Взаимодействие гидратированной двуокиси титана с карбонатом стронция.— Укр. хим. журн., 1981, 47, с. 1205—1209.
9. Взаимодействие карбоната бария с гидратированным диоксидом титана / А. А. Двернякова, Г. Н. Новицкая, Л. Л. Чмель, В. В. Шимановская.— Там же, 1984, 50, № 3, с. 231—236.
10. А. с. 460289 (СССР). Способ получения диоксида титана / А. А. Двернякова, Л. Е. Ивченко.— Оpubл. в Б. И., 1975, № 6.
11. Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические вещества.— М.: Химия, 1974.— 406 с.
12. Powder diffraction File Search Manual, Joint committee of powder diffraction standards. Pennsylvania, 1973 (1 — p. 5—417; 2 — p. 17—729; 3 — p. 8—19; 4 — p. 2—539; 5 — p. 8—185; 6 — p. 5—561; 7 — p. 5—570; 8 — p. 6—452).

Ин-т общ. и неорган. химии АН УССР, Киев

Поступила 28.05.84