

UDC 546.817'824'831

V.V.Prisedsky, Dr. Sci. (Chem.), Prof.; **V.M.Pogibko***, Cand. Sci. (Chem.), **N.G.Kisel***, Cand. Sci. (Chem.), **I.A.Udodov***, Cand. Sci. (Chem.), **I.V.Mysnik**, Cand. Sci. (Chem.), **M.M.Ermolov** (Government Higher Educational Institution «Donets National Technical University», 83001 Donetsk, *STC «Reactivelectron» NAS Ukraine, 83049 Donetsk, Ukraine)

AN X-RAY AND GRAVIMETRIC STUDY OF THERMAL SYNTHESIS OF PZT SOLID SOLUTION FROM OXALATE PRECURSOR

The results of thermogravimetric and XRD studies of thermal decomposition of oxalate precursor of morphotropic PZT solid solution $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ are presented. Oxalate precursor $Pb[(Ti_{0.48}Zr_{0.52})(C_2O_4)_3] \cdot 4H_2O$ was obtained by precipitation reaction using titanium tetrachloride $TiCl_4$, zirconium oxychloride $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, lead nitrate $Pb(NO_3)_2$, oxalic acid $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ and ammonia NH_3 25% water solution as starting materials. According to thermogravimetric data, the loss of water molecules from the oxalate precursor takes place before $200^\circ C$, the decomposition rate increases sharply after the loss of first of three oxalate groups at about $250^\circ C$ and the loss of all oxalate groups is practically complete at $350^\circ C$.

XRD diffraction patterns of heat treated precursor samples confirm complete decomposition of oxalate groups before $350^\circ C$, then crystallization of PbO is observed and $PbTiO_3$ and $PbZrO_3$ appear at $450^\circ C$. Further increase in temperature of one-stage heat treatment leads to an increase in amounts of $PbTiO_3$ and $PbZrO_3$ but homogeneous PZT solid solution is not observed even at $800^\circ C$. There is antagonism between the rate of solid-state reactions between simple oxides formed in precursor decomposition and, from the other hand, the rate of particle growth for these oxides.

To overcome this difficulty, a two-stage schedule of heat treatment was proposed: dwelling the precursor at $380^\circ C$ and quick heating and dwelling at $800^\circ C$. Using this regime a homogeneous PZT solid solution has been synthesized.

Key words: цирконат-титанат свинца, твердый раствор, синтез, оксалатный прекурсор, рентгенофазовый анализ.

Introduction

Due to their exceptional electrophysical properties, lead zirconate–titanate (PZT) solid solutions [1] remain for decades the most widely used piezoelectric ceramic materials. PZT exhibits noncentrosymmetric perovskite structure and many its properties reach maximum at the morphotropic phase boundary (MPB), near the composition $Zr : Ti = 52 : 48$, where a tetragonal distortion (from the $PbTiO_3$ side) of the perovskite cell changes for a rhombohedral one in the course of varying the $Zr:Ti$ compositional ratio. Among other factors influencing the properties of PZT are dopant composition and concentration, nonstoichiometry, density and porosity of sintered ceramic specimens, grain and crystallite sizes, method of production and type of raw materials etc.

During the last decades, the properties of nanocrystalline PZT powders and consolidated bulk nanostructured materials attract increasing interest of researchers. Many techniques have been developed to produce nanocrystalline perovskite oxides: high-energy ball milling [2], laser deposition [3], various alternative wet-chemistry-based procedures such as hydrothermal methods, sol-gel processes, co-precipitation [4-8], thermal decomposition of organometallic, in particular oxalate, precursors [9-12]. The latter seems to have the best potential of adjusting the exact stoichiometry of a material.

More than 50 years after the pioneer work by W.Clabaugh [13] the details of chemical transformations and the nature of amorphous intermediate products in the process of decomposition of oxalate complexes remain disputable. It was shown that

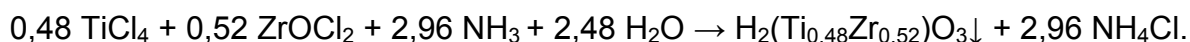
the temperature interval and the yield of fine-grained perovskite phase from decomposed oxalate precursor depend on heating rate in polythermic regime [14].

In the present paper, we report results of thermogravimetric and XRD study of thermal decomposition of oxalate precursor of morphotropic solid solution $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$.

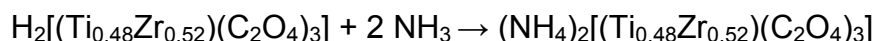
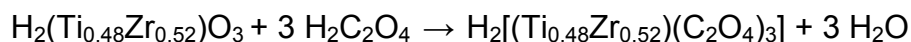
Experimental

Reagent grade titanium tetrachloride TiCl_4 , zirconium oxychloride $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, lead nitrate $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, oxalic acid $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ammonia NH_3 25% water solution and bidistilled water were used as starting materials to precipitate a PZT oxalate precursor.

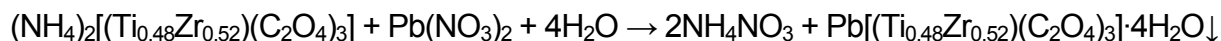
First, titanium and zirconium hydroxides were precipitated with NH_3 water solution (4.4-4.5 M) in a required proportion from chloride solution mixture (2.0-2.1 M):



Wet residue (85-90 % H_2O) was washed off from Cl^- ions (test with AgNO_3) on a Büchner funnel under reduced pressure. Then the residue was repulped in distilled water (S:L = 2:1) heated to 60 °C and dissolved in 2M oxalic acid with following neutralization to pH = 2.5:



After filtering, 1.5 M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ solution was added at intensive agitation at 80°C keeping the value of pH in the interval of 4-5:



The residue was filtered and washed off on a suction filter and then obtained PZT precursor – lead trioxalatozirconate-titanate tetrahydrate – was dried at 120°C and reduced pressure of 0.3 atm.

According to chemical analysis, the composition of dried precursor was $\text{Pb}[(\text{Ti}_{0,48}\text{Zr}_{0,52})(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3.76\text{H}_2\text{O}$.

Thermogravimetric analysis was performed using a computerized original installation based on AS 220/C electronic balance (RADWAG, Poland).

Phase composition of samples after heat treatment at different temperatures was studied by X-ray powder diffraction (XRD). XRD data were collected on a DRON-3 diffractometer using Ni-filtered $\text{Cu } K_\alpha$ radiation at scanning rates $2^\circ(2\theta)/\text{min}$.

Results and discussion

PZT perovskite phase is obtained by thermal decomposition of synthesized oxalate precursor. To find optimal conditions of heat treatment for this process, it is important to know the consequence and temperature intervals of chemical transformations during the precursor thermal decomposition.

In Fig. 1, the results of thermogravimetric study of synthesized precursor are shown. The decrease in the sample's mass (%) is monitored as a function of temperature at the heating rate of 9°C/min. As seen from these data, the loss of water molecules takes place before 200°C, the decomposition rate increases sharply

after the loss of first of three oxalate groups at about 250°C and the loss of all oxalate groups is practically complete at 340 °C. Further heating up to 900 °C results in a very slow and small (< 2 %) mass loss, possibly due to PbO evaporation.

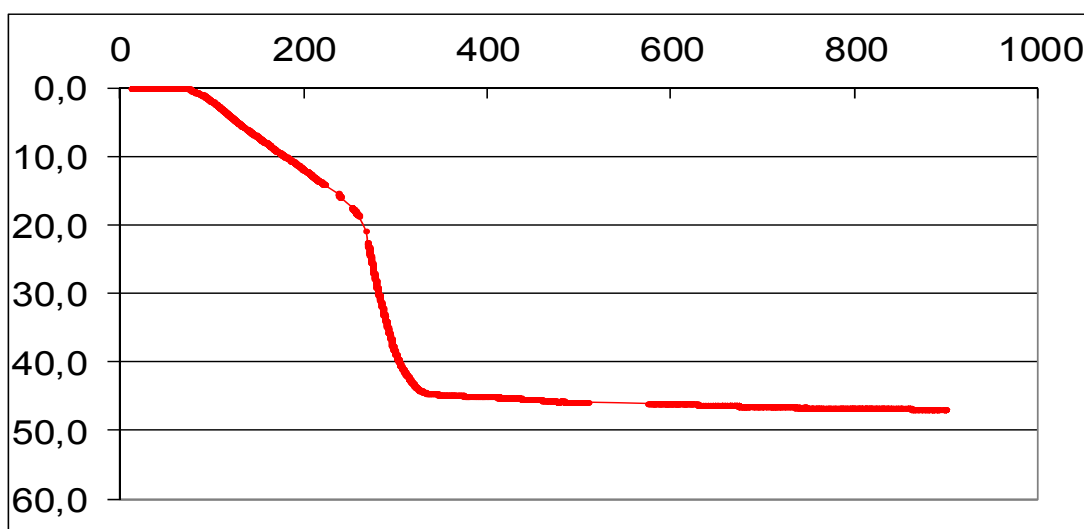


Fig. 1. Weight loss (%) of PZT oxalate precursor as a function of temperature. Heating rate 9°C/min.

To study phase composition of intermediate products of PZT oxalate precursor decomposition, weighed portions (≈ 10 g) of precursor were placed into the electric oven heated to a predetermined temperature and, after dwelling for 40 min, cooled to room temperature in air.

Table 1. Results of XRD phase analysis

Temperature, °C	Phase composition
250- 300	Amorphous state
350	Onset of PbO crystallization
400	Mixture of weakly crystalline PbO (red and yellow)
450	Main crystalline phase is PbO (red), considerable amount of PbO (yellow), a lesser amount of PbZrO ₃ .
500	Large amounts of PbZrO ₃ and PbO (red), a considerable amount of PbO (yellow), a lesser amount of PbTiO ₃ .
550	Large amounts of PbZrO ₃ and PbTiO ₃ , considerable amount of PbO (red and yellow), a lesser amount of ZrO ₂ and perhaps TiO ₂ (rutile)
600	Solid solutions based on PbZrO ₃ and PbTiO ₃ , lesser amounts of PbO (red) and ZrO ₂ .
600 - 800	The phase composition of samples fired in this temperature interval changes slow with increasing temperature. Large amount of PbZrO ₃ and a lesser amount of PbTiO ₃ . Considerable amount of PbO (yellow) . PbO (red) transforms into yellow modification.

XRD diffraction patterns of heat treated samples are shown in Fig. 2. After treatment at 250 – 300°C the samples are in amorphous state in X-rays, although the absorption maximum shifts to large angles (smaller interplanar distances) . At 350 °C the onset of PbO crystallization is observed. The reflections of a perovskite phase appear at 400 °C and become absolutely clear at 450 °C. At 550 °C dominant amounts of PbZrO₃ and PbTiO₃, considerable amount of PbO (red and yellow), a lesser amount of ZrO₂ and perhaps TiO₂ (rutile) are present. Further increase in temperature results in a decrease of amounts of uncombined simple oxides, PbZrO₃

and PbTiO_3 are dominant phases, but they still do not form a homogeneous solid solution even at 800 °C. The phase composition of samples fired in the 600 – 800°C temperature interval changes rather slow with increasing temperature.

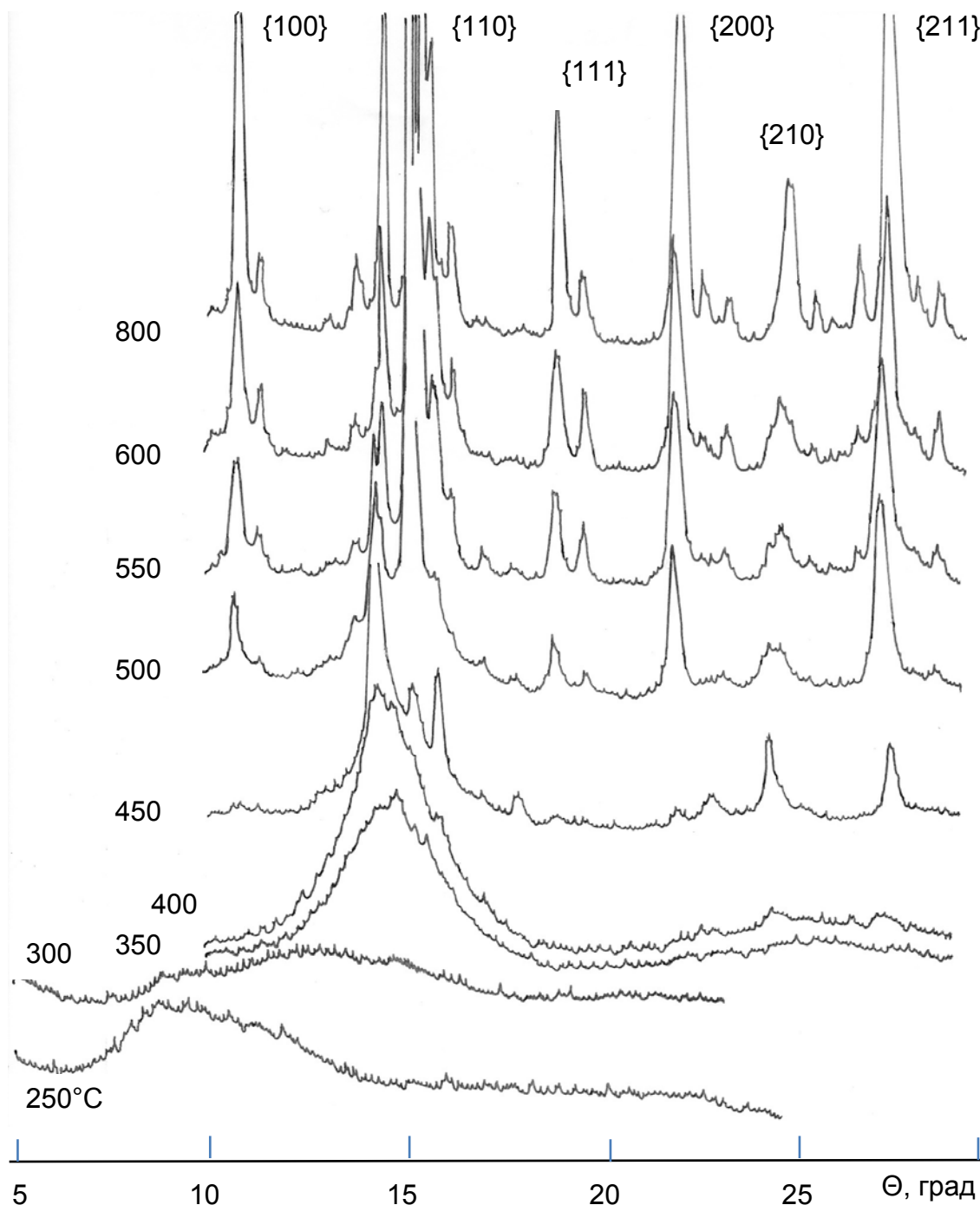


Fig. 2. XRD patterns taken from products of thermal decomposition of PZT oxalate precursor at different temperatures for 40 min

The main difficulty is a very slow homogenization of perovskite phases into PZT solid solution under discussed regimes of heat treatment. There is antagonism between the rate of solid-state reactions between simple oxides formed in the

process of oxalate precursor decomposition and, from the other hand, the rate of particle growth for these oxides.

To work out this problem and find way to synthesize PZT from oxalate precursor at sufficiently low temperatures, we studied the possibilities of other heat-treatment schedules. It seemed interesting to try first decompose precursor at the lowest temperature leading to practically complete removal of oxalate ligands and then to increase temperature quickly to continue and complete solid-state reaction of PZT formation while the particles did not grow much.

Taking into account the results of XRD and TG studies the following heat treatment schedule was designed. A weighed portion of dried precursor was heated to 380°C for the period of half an hour, dwelled at this temperature for 30 min. Then it was cooled to room ambient and pressed into pellets at 50 atm, these were placed again into the oven at 380°C and finally quickly transferred into another oven already heated to 800°C and dwelled for 40 min.

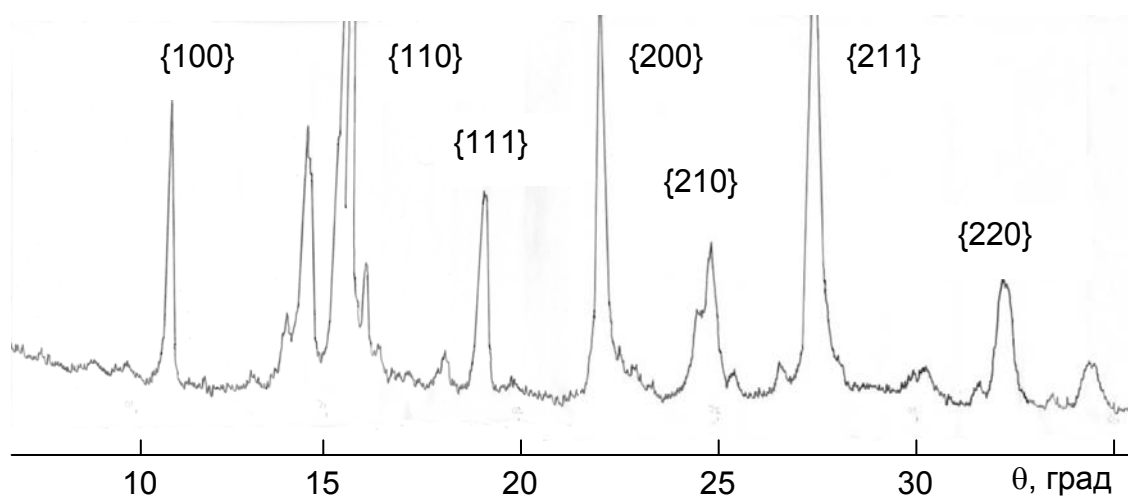


Fig. 3. XRD pattern of product of precursor treatment according to a two-stage regime: 380°C 40 min + 800°C 40 min

In Fig.3 XRD pattern is presented for the material heat treated according to this schedule. The pattern shows reflections from PZT solid solution with elementary cell $a = 4.10 \text{ \AA}$. Also, reflections from excess PbO are visible. This result demonstrates possibility to synthesize a homogenous PZT solid solution from oxalate precursor at temperatures as low as 800°C.

References

1. Jaffe B. Piezoelectric properties of lead zirconate – lead titanate solid-solution ceramics / B. Jaffe, R.S. Roth, and S. Marzullo // *J.Appl.Phys.* — 1954. — V. 25. — No. 6. — P. 809–810.
2. Praveenkumar B. Size effect studies on nanocrystalline $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ synthesized by mechanical activation route / B. Praveenkumar, G. Sreenivasalu, H.H. Kumar, D.K. Kharat, M. Balasubramanian, B.S. Murty // *Mater.Chem.Phys.* — 2009. — V. 117. — P. 338–342.
3. Craciun F. Pulsed laser deposition of nanocrystalline lead zirconate titanate thin films / F. Craciun, M. Dinescu, P. Verardi, C. Galassi // *Nanotechnology.* — 1999. — V. 10. — P. 81–85.
4. Zhou Q.F. Nanocrystalline powders and fibers of lead zirconate titanate prepared by the sol-gel process / Q.F. Zhou, H.L.W. Chan, C.L. Choy // *J. Mater. Process. Technol.* — 1997. — V. 63. — P. 281–285.
5. Faheem Y. Sol-gel processing and characterization of phase-pure lead zirconate titanate nano-powders / Y. Faheem, M. Shoaib // *J. Am. Ceram. Soc.* — 2006. — V. 89. — No. 6. — P. 2034–2037.

6. Meng J.F. Raman phonon modes and ferroelectric phase transitions in nanocrystalline lead zirconate titanate / J.F. Meng, R.S. Katiyar, G.T. Zou, X.H. Wang // Phys. Stat. Sol. (a). — 1997. — V. 164. — P. 851–862.
7. Garnweitner G. Nonaqueous synthesis of amorphous powder precursors for nanocrystalline PbTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$, and PbZrO_3 / G. Garnweitner, J.Hentschel, M. Antonietti, M. Niederberger // Chem. Mater. — 2005. — V. 17. — P. 4594–4599.
8. Zhu W. Low temperature processing of nanocrystalline lead zirconate titanate (PZT) thick films and ceramics by a modified sol-gel route / W. Zhu, Z. Wang, C.Zhao, O.K. Tan, H.H. Hng // Jpn. J. Appl. Phys. — 2002. — V. 41. — P. 6969–6975.
9. Banerjee A. Free-standing lead zirconate titanate nanoparticles: low-temperature synthesis and densification / A. Banerjee, S. Bose // Chem. Mater. — 2004. — V. 16. — P. 5610–5615.
10. Roy S. Metastable face-centered cubic lead zirconate titanate (PZT) and lead lanthanum zirconate titanate (PLZT) nanocrystals synthesized by auto-ignition of metal-polymer gel / S. Roy, S. Bysakh, J. Subrahmanyam // J. Mater. Res. — 2008. — V. 23. — No. 3. — P. 719–724.
11. Dash M.S. Study on phase formation and sintering kinetics of $\text{BaTi}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_3$ powder synthesized through modified chemical route / M.S. Dash, J. Bera, S. Ghosh // Alloys and Compounds. — 2007. — V. 430. — P. 212–216.
12. Das R.A. Low-temperature preparation of nanocrystalline lead zirconate titanate and lead lanthanum zirconate titanate powders using triethanolamine / R.A. Das, A. Pathak, P. Pramanik // J. Am. Ceram. Soc. — 1998. — V. 81. — No. 12. — P. 3357–3360.
13. W.S. Clabaugh / W.S. Clabaugh, E.M. Swiggard, R. Gilchrist // J. Res. Natl. Bur. Std. — 1956. — Vol. 56, No. 5. — P. 289–293.
14. Рагуля А.В. Синтез и спекание нанокристаллического порошка титаната бария в неизотермических условиях. IV. Электронно-микроскопическое исследование эволюции морфологии порошков титаната бария / А.В. Рагуля, О.О. Василькив, В.В. Скороход, Н.В. Даниленко // Порошковая металлургия. — 1998. — № 3/4. — С. 12–20.

Надійшла до редколегії 07.12.2012.

В.В.Приседский, В.М.Погибко, Н.Г.Кисель, И.А.Удодов, И.В.Мысник, М.М.Ермолов
ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕЗА ТВЕРДОГО РАСТВОРА ЦТС ИЗ ОКСАЛАТНОГО ПРЕКУРСОРА
МЕТОДАМИ РФА И ГРАВИМЕТРИИ

Представлены результаты исследования термического разложения оксалатного прекурсора морфотропного твердого раствора ЦТС $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ методами рентгенофазового анализа и термогравиметрии. Оксалатный прекурсор $\text{Pb}[(\text{Ti}_{0.48}\text{Zr}_{0.52})(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ получен методом осаждения, используя как стартовые материалы тетрахлорид титана TiCl_4 , оксихлорид циркония $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, нитрат свинца $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 25% водный раствор аммиака NH_3 . Согласно данным термогравиметрии потеря молекул воды из оксалатного прекурсора происходит до 200°C , скорость разложения резко возрастает после потери первой из трех оксалатных групп около 250°C , а разложение всех оксалатных лигандов завершается при 350°C .

Рентгеновские дифрактограммы образцов прекурсора, прошедших термообработку в течение 40 мин при разных температурах, подтверждают полное разложение оксалатных групп до 350°C , после чего наблюдается кристаллизация PbO , а PbTiO_3 и PbZrO_3 появляются при 450°C . Дальнейший рост температуры одностадийных термообработок приводит к увеличению в продуктах количества PbTiO_3 и PbZrO_3 , но образование однородного твердого раствора ЦТС не наблюдается даже при 800°C . Этому мешает конкуренция между скоростью твердофазной реакции между простыми оксидами в продуктах разложения прекурсора и, с другой стороны, скоростью роста частиц этих оксидов.

Чтобы преодолеть эту трудность, предложен двустадийный режим термообработки: выдержка прекурсора при 380°C , после чего резкий нагрев и выдержка при 800°C . При использовании этого режима однородный твердый раствор ЦТС был успешно синтезирован.

Ключевые слова: цирконат-титанат свинца, твердый раствор, синтез, оксалатный прекурсор, рентгенофазовый анализ.

В.В.Приседський, В.М.Погибко, М.Г.Кисель, І.О.Удодов, І.В.Мисник, М.М.Єрмолов
ДОСЛІДЖЕННЯ СИНТЕЗУ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ ЦТС З ОКСАЛАТНОГО ПРЕКУРСОРА
МЕТОДАМИ РФА І ГРАВИМЕТРІЇ

Представлено результати дослідження термічного розкладання оксалатного прекурсора морфотропного твердого розчину ЦТС $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ методами

рентгенофазового аналізу і термогравіметрії. Оксалатний прекурсор $Pb[(Ti_{0,48}Zr_{0,52})(C_2O_4)_3] \cdot 4H_2O$ отриманий методом осадження з використанням у якості стартових матеріалів тетрахлориду титану $TiCl_4$, оксіхлориду цирконію $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, нітрату свинцю $Pb(NO_3)_2$, щавлевої кислоти $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ і 25% водного розчину аміаку NH_3 . Згідно з даними термогравіметрії втрата молекул води з оксалатного прекурсору відбувається до $200^\circ C$, швидкість розкладання різко зростає після втрати першої з трьох оксалатних груп близько $250^\circ C$, а розкладання всіх оксалатних лігандів завершується при $350^\circ C$.

Рентгенівські дифрактограми зразків прекурсору, що пройшли термообробку протягом 40 хв при різних температурах, підтверджують повне розкладання оксалатних груп до $350^\circ C$, після чого спостерігається кристалізація PbO , а $PbTiO_3$ і $PbZrO_3$ з'являються при $450^\circ C$. Подальше зростання температури одностадійних термообробок призводить до збільшення в продуктах кількості $PbTiO_3$ і $PbZrO_3$, але утворення однорідного твердого розчину ЦТС не спостерігається навіть при $800^\circ C$. Цьому заважає конкуренція між швидкістю твердофазної реакції між простими оксидами в продуктах розкладання прекурсору і, з іншого боку, швидкістю росту частинок цих оксидів.

Щоб подолати ці труднощі, запропонований двустадійний режим термообробки: витримка прекурсору при $380^\circ C$, після чого різкий нагрів і витримка при $800^\circ C$. При використанні цього режиму однорідний твердий розчин ЦТС був успішно синтезований.

Ключові слова: цирконат-титанат свинцю, твердий розчин, синтез, оксалатний прекурсор, рентгенофазовий аналіз.

Приседский Вадим Викторович – д-р хим. наук, профессор, заведующий кафедрой общей химии ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет», Донецк, Украина, e-mail: prisedsky@feht.dgtu.donetsk.ua.

Погибо Владимир Михайлович – канд.хим.наук, зав. отделом наноструктурных функциональных материалов Государственного учреждения Научно-технологический центр «Реактивэлектрон» Национальной академии наук Украины, Донецк, Украина.

Николай Григорьевич Кисель – канд.хим.наук, ст.науч.сотр. Государственного учреждения Научно-технологический центр «Реактивэлектрон» Национальной академии наук Украины, Донецк, Украина.

Удодов Иван Александрович – канд.хим.наук, ст.науч.сотр. Государственного учреждения Научно-технологический центр «Реактивэлектрон» Национальной академии наук Украины, Донецк, Украина.

Мыслик Ирина Васильевна – канд.хим.наук, доцент кафедры общей химии ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет», Донецк, Украина, e-mail: irina.mysnik@mail.ru.

Ермолов Михаил Михайлович – студент ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет», Донецк, Украина.

УДК 546.732+541.49'122

Ю.М.Ганнова, канд.хім.наук, доцент, **О.В. Фурман**, канд.хім.наук, доцент, **В.В. Катишева** (ДВНЗ «Донецький національний технічний університет»)

ВИЗНАЧЕННЯ УМОВ УТВОРЕННЯ ОКСИГОВАНИХ КОМПЛЕКСІВ В СИСТЕМІ КОБАЛЬТ(II)-ГЛІЦИЛАЛАНІН-ДИПІРИДИЛ

pH-Метрично та манометрично вивчено процес комплексоутворення і оксигенації в системах кобальт(II)-гліцилаланін-дипіридил в інертній атмосфері та атмосфері повітря при $25^\circ C$ і іонній силі 0,1 (0,1M KNO_3). Запропоновано обґрунтовану схему рівноваг, що включає як утворення змішанолігандних, так і однорідних комплексів, складено математичну модель процесу, розраховано індивідуальні константи рівноваги всіх стадій процесу та криві розподілу комплексів.

Ключові слова: комплексоутворення, ліганди, оксигенація, константа рівноваги, криві розподілу.