

УДК 538.9+539.2

МЕХАНИЗМ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ
ТИТАНИЛОКСАЛАТА СТРОНЦИЯ

Погибко В. М., ГУ «НТЦ «Реактивэлектрон» НАН України,
Приседский В. В. ДонНТУ

Методом ДТА определены механизмы термической деструкции оксалатного прекурсора титаната стронция. Показано, что промежуточный продукт термолита диоксалатометатитанат стронция разлагается по двум параллельным механизмам. Установлено, что в высокоградиентных температурных полях промежуточный продукт распадается преимущественно по оптимальному механизму, что позволяет синтезировать однофазные нанодисперсные порошки $SrTiO_3$ при температуре $900^\circ C$.

Титанат стронция применяют в технике СВЧ в качестве диэлектрических антенн, фазовращателей, параметрических усилителей, генераторов гармоник (керамика $(Ba_{0,73}Sr_{0,27})TiO_3$). Пленки используют в нелинейных конденсаторах, для изготовления миниатюрных емкостных термодатчиков, датчиков ИК-излучения (пленка $(Ba_{0,6}Sr_{0,397}La_{0,003})TiO_3$), слоистых структур металл–диэлектрик–полупроводник–диэлектрик–металл (линии задержки, фотоприемники, запоминающие устройства и др.), энергонезависимых ячейках памяти FeRAM (пленки $SrBi_2Ta_2O_9$ и $SrBi_2Ta_2O_{11}$), микроволновых устройств (пленки $(Sr_{0,8}Pb_{0,2})TiO_3$) [1–4].

Титанат стронция $SrTiO_3$ является одним из немногих перовскитов с идеальной кубической решеткой. При $T_c = 10$ К переходит в тетрагональную модификацию (группа $P4/mmm$). Ниже 100 К происходит двойникование (образование областей с различной ориентацией кристаллической структуры), двойники, параллельные в направлении $[011]$, с шириной 10–50 мкм являются сегнетоэлектрическими доменами. $T_{\text{плав}} = 2040^\circ C$; плотность $5,11$ г/см³.

Химический синтез оксалатов щелочноземельных элементов и, в частности, метатитаната стронция достаточно полно изложены в специальной литературе [5].

В прикладных целях оксалатный способ получил широкое распространение для синтеза титанатов кальция, стронция, бария и свинца. Оксалатный способ синтеза титаната бария был впервые реализован в промышленном масштабе в бывшем СССР на Опытном

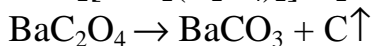
заводе ВНИИРеактивэлектрон (в настоящее время НТЦ «Реактивэлектрон» НАН Украины).

Еще на стадиях научных исследований многочисленными исследованиями была обнаружена характерная особенность термодеструкции оксалатов. В начале синтеза при температурах 600–900°C происходит быстрое образование целевого продукта и его доля достигает 50–70%. Далее процесс резко замедляется и для его завершения необходимо повышать температуру до 1100–1150°C. Но и в этом случае в продукте обнаруживается присутствие нецелевых фаз — примеси рутила, анатаза и посторонней фазы ортотитаната бария. Для получения однофазного продукта температуру в конце синтеза необходимо повышать до 1200–1250°C и выдерживать при этой температуре 2–2,5 часа [6].

Для объяснения обнаруженных закономерностей выдвигались предположения об особенностях распада промежуточных продуктов термолиза. Например, предполагалось, что на определенной стадии образуется карбонат бария по реакции:

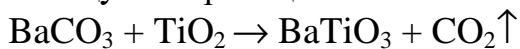


Предполагали возможность реакции термогидролиза первичных продуктов распада:



В связи с тем, что в полупродуктах термолиза не обнаруживалась фаза BaCO_3 , предполагалось, что она находится в рентгеноаморфном состоянии.

Наличием распада (по механизму образования BaCO_3) объясняли высокотемпературную часть синтеза целевого продукта, протекающую по реакции:



Наблюдаемый эффект объясняли диффузионным фактором, определяющим двухстадийность синтеза. Эти объяснения базировались на предположении, что образующиеся частицы BaCO_3 либо BaO и, соответственно, TiO_2 экранируются друг от друга слоем BaTiO_3 . Поэтому высокотемпературная часть синтеза является диффузионно лимитируемой.

Исходя из вышесказанного, нами были проведены ДТА-исследования механизмов термолиза оксалатных прекурсоров SrTiO_3 , химически аналогичных BaTiO_3 .

Скорость нагрева образцов 10°С/мин., материал тиглей — Al₂O₃ (термостабилизированный алунд).

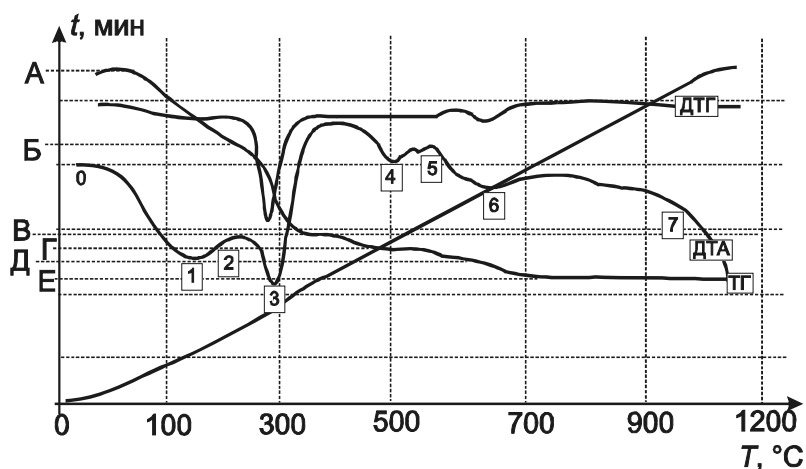


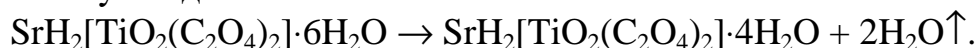
Рис.1. ДТА термодеструкции титанилоксалата стронция. $M_{\text{нач}} = 580\text{мг}$, $M_{\text{кон}} = 235\text{мг}$, $V_{\text{нагр}} = 10^\circ\text{С/мин}$, $T_{\text{кон}} = 1100^\circ\text{С}$

Результаты ДТА исследования термолитиза $\text{SrH}_2[\text{TiO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ представлены на рис. 1

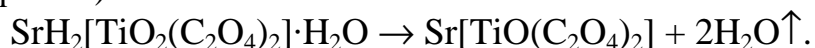
Сравнительный анализ ТГ и ДТ-кривых показал, что на участке АБ

происходит полная дегидратация

дегидротитанилдиоксалата стронция гекса-гидрата. Перегибы на ДТ-кривой и соответствующие им доли на отрезке А–Б ТГ-кривых показывают, что при температуре 110–150°С происходит отщепление двух молекул воды:



При температуре 185°С отщепляется еще три молекулы воды и образуется дигидротитанилдиоксалат стронция моногидрат (т.1 на ДТ-кривой):

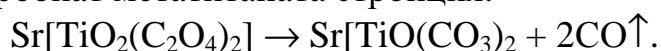


Образующееся соединение диоксалатометатитанат стронция является ключевым соединением в последующей схеме термического распада прекурсора.

В области температур 225–300°С происходит распад диоксалатометатитаната стронция по двум механизмам.

а) С отщеплением двух молекул монооксида углерода при температуре 300°С, что соответствует резкому минимуму на дифференциальной ТГ-кривой и соответствует участку Б–В ТГ-кривой.

В результате распада по этому механизму образуется дикарбонат метатитаната стронция:

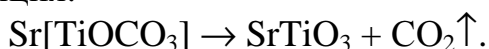


Образующийся дикарбонатметатитаната стронция претерпевает термический распад при температуре 310°С, т.3 на ДТ-кривой, сопровождающийся отщеплением молекулы диоксида углерода:



Эта реакция сопровождается сильным эндоэффектом, обнаруживаемым на ДТ-кривой, и соответствует участку В–Г ТГ-кривой.

Следующей стадией химического превращения является образование титанил карбоната стронция при температуре 670°C, сопровождающийся эндоэффектом (т. 6 ДТ-кривой) с отщеплением молекулы диоксида углерода. Потеря массы соответствует участку Д–Е ТГ-кривой. Завершающей стадией термических превращений прекурсора является распад образовавшегося титанил-карбоната стронция с образованием целевого продукта — метатитаната стронция:



Процесс образования метатитаната стронция завершается при температуре $T_k = 670^\circ\text{C}$ (т. Е, ТГ-кривая).

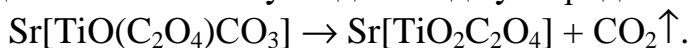
Расчетная степень превращения по данному механизму термолитического распада исходного прекурсора составляет $\alpha_1 = 50\%$.

Параллельно с описанными процессами происходит термический распад диоксалатометатитаната стронция по иному механизму.

б) На первой стадии при температуре $\sim 300^\circ\text{C}$ происходит распад ключевого соединения с отщеплением молекулы монооксида углерода с образованием оксалатокарбоната метатитаната стронция, что соответствует потере массы на участке Б–В ТГ-кривая.



Образующееся соединение является термически нестабильным и претерпевает при той же или близкой температуре дальнейший распад с отщеплением молекулы диоксида углерода:



Таким образом, образующийся титанилоксалат стронция также вносит свой вклад в потерю массы соответствующую участку Б–В ТГ-кривая.

Расчетная (по данным ДТА) степень превращения прекурсора по данному механизму составляет $\alpha_2 = 1 - \alpha_1$ и равна $\sim 50\%$.

Образовавшийся титанилоксалат стронция является достаточно термически стабильным соединением и, в свою очередь, при дальнейшем повышении температуры распадается по двум механизмам.

в) При температуре 310°C происходит частичный распад титанилоксалата стронция с отщеплением молекулы монооксида углерода с образованием титанил карбоната стронция:

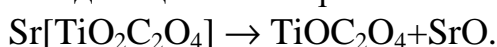


Потеря массы по указанной выше реакции также вносит вклад в участок В–Г (ТГ-кривая) и соответствует т. 3 на ДТ-кривой.

Дальнейший распад титанилкарбоната стронция приводит к образованию целевого продукта метатитаната стронция и завершается при температуре $T_k = 670^\circ\text{C}$ (т. Е на ТГ-кривой).

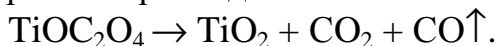
Расчетная степень превращения (по данным ДТА) титанилоксалата стронция по данному механизму составляет $\alpha_3 = 30\text{--}45\%$.

г) Часть титанилоксалата стронция распадается при температуре 445°C на оксид стронция и оксалатоксид титана и не сопровождающейся потерей массы исследуемого образца:



Распад сопровождается эндоэффектом т.4 ДТ-кривая.

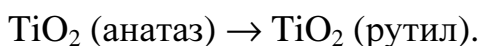
Образовавшийся оксалатоксид титана при дальнейшем нагреве претерпевает распад в области 490°C (т. 5 кривой) по реакции:



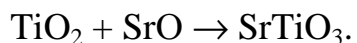
Распад сопровождается отщеплением молекул монооксида и диоксида углерода. Потеря массы образца соответствует участку Г–Д ТГ-кривой.

Для уточнения формы образующегося диоксида титаната были проведены дополнительные исследования. Образец прекурсора, дегидратированного при температуре $T = 225^\circ\text{C}$, соответствующей диоксалатометатитанату стронция, был помещен в муфельную печь. Термолиз образца проводили при нагреве печи со скоростью $250^\circ\text{C}/\text{час}$ до температуры 700°C . Образец извлекали из горячей печи и быстро охлаждали при комнатной температуре. Полученный образец исследовали методом рентгенофазового анализа. Результаты анализа показали присутствие недостаточно сформировавшейся основной фазы SrTiO_3 (размытый пик), в которой присутствует фаза TiO_2 в количестве $12 \pm 5\%$, причем, доля анатаза оценивалась $\sim 4\%$.

Приведенные дополнительные исследования позволили предположить, что при термическом распаде оксалатоксида титана вначале образуется диоксид титана в форме анатаза, а затем, при температуре $600\text{--}700^\circ\text{C}$, происходит фазовое превращение анатаза в рутил:

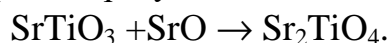


Дальнейшие превращения части материала образца, находящейся в виде диоксида титана – оксида стронция, завершается при температуре 1017°C , что соответствует т. 7 на ДТ-кривой и сопровождается эндоэффектом:



Термические превращения по цепочке механизмов Б–Г завершается при температуре порядка 1120–1150°C с образованием целевого продукта метатитаната стронция.

По данным РФА исследований полученных образцов установлено, что реакция образования метатитаната стронция сопровождается образованием побочных продуктов, на что указывает присутствие фазы рутила на уровне 3–4% и примесной фазы. По нашему предположению этой фазой является ортотитанат стронция, который образуется из метатитаната стронция и оксида стронция:



Для идентификации примесной фазы и проверки предположения о механизме образования примесной фазы нами был синтезирован ортотитанат стронция по керамическому способу в плотной смеси оксидов стронция – диоксида титаната в стехиометрическом соотношении $\text{SrO}:\text{TiO}_2 = 2:1$ при температуре 1275°C в течение 3-х часов.

Сравнение данных РФА позволило однозначно идентифицировать примесную фазу термолиза прекурсора как ортотитанат стронция.

Обобщенная схема термического распада оксалатных прекурсоров титаната стронция приведены на рис. 2.

Из анализа схемы термического распада оксалатных прекурсоров титаната стронция вполне логично следовала возможность найти условия в которых первая часть термодеструкции прекурсора заканчивалась бы образованием титанилкарбонатом стронция. Для этого прекурсор необходимо выдерживать в интервале температур 310–400°C в течение определенного времени. При этом распад титанилоксалата стронция должен был сопровождаться преимущественно образованием $\text{Sr}[\text{TiO}_2\text{CO}_3]$, и, поскольку температура выдержки меньше 445°C, то в системе не существует условий для образования оксалатооксида титана.

Для проверки гипотезы был синтезирован образец дегидротитанилдиоксалата стронция гексагидрата, дегидратированный при 225°C в течение 1 часа. Образец был разбит на партии по 20 г.

Полученные партии поместили в муфельную печь, нагрели до температуры 300, 350 и 400°C соответственно и выдерживали в течение 1,5 часа.

Далее температуру поднимали со скоростью 200°C/мин. до 800°C и выдерживали еще 1 час. Образцы исследовали методом РФА для оценки степени превращения α_4 (количество TiO_2 в образце).

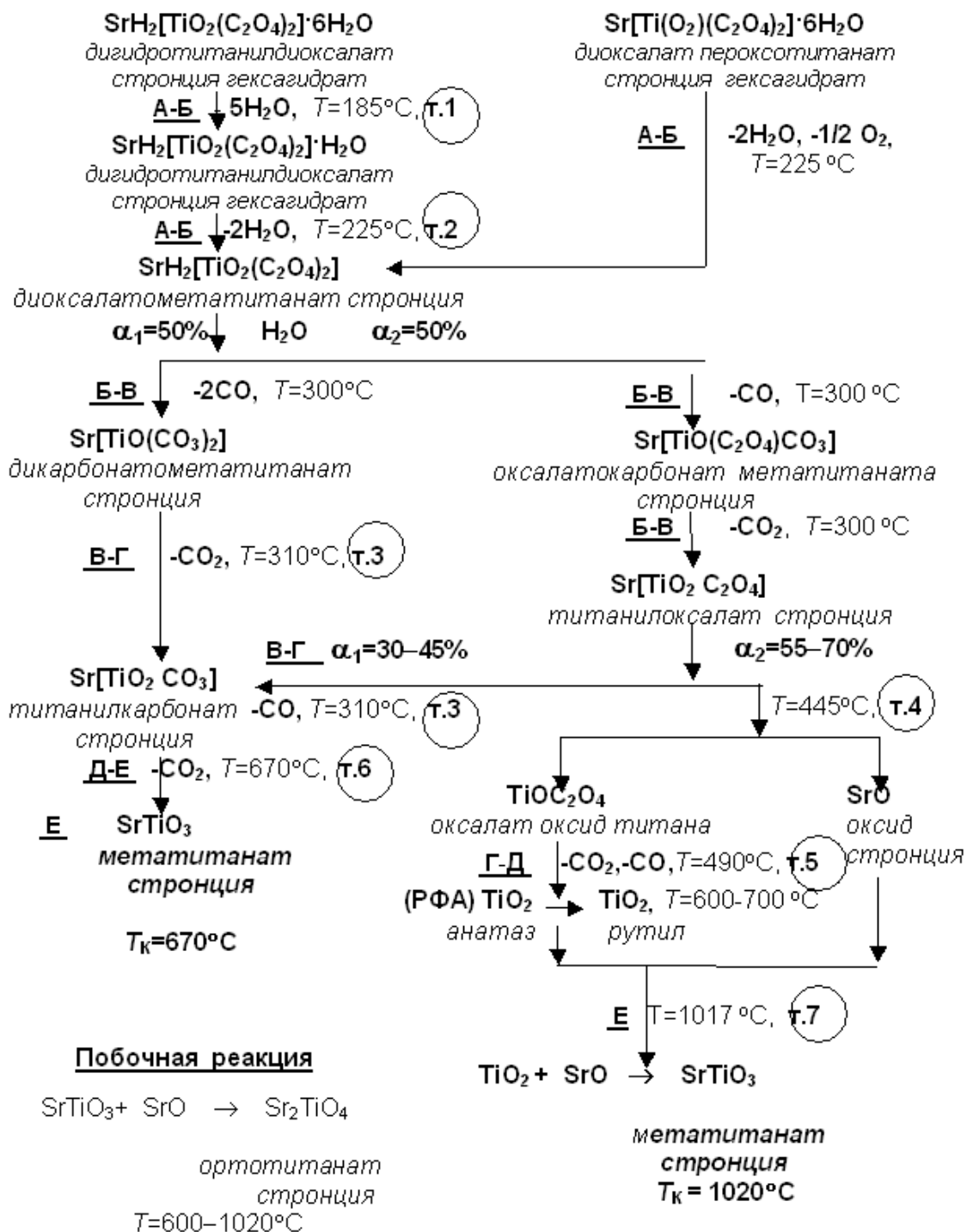


Рис.2. Обобщенная схема термического распада оксалатных прекурсоров титаната стронция

Во всех образцах обнаружено присутствие TiO₂ преимущественно в форме рутила на уровне 8–10%.

Объяснение полученным результатам можно дать следующим образом. В системе, образующейся при распаде диоксалатометатитаната стронция, не существует соединений дикарбонатометатитаната стронция и оксалаткарбоната метатитаната стронция, а существует некий трехмерный полимер, мономерами которого являются указанные соединения.

По аналогии с термолизом органических полиэфиров можно предположить, что при распаде указанного выше соединения более термически стабильный мономер, т.е. $\text{Sr}[\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{CO}_3]$, не претерпевает термодеструкции или же его скорость распада кинетически лимитирована в данной области температур.

Исходя из вышеуказанного, была рассмотрена следующая гипотеза. Если исходную форму прекурсора — диоксалатометатитаната стронция поместить в высокоградиентное температурное поле с высоким температурным напором (тепловая инерция внешней среды), то кинетические факторы термолиза промежуточных продуктов могут оказаться благоприятными для термического распада по механизму «а». Т.е. синтез SrTiO_3 из прекурсоров необходимо проводить в экстремальных условиях.

Практическая реализация идеи была осуществлена следующим образом. В разогретую до 800°C печь загружали образец диоксититанилдиоксалата стронция массой ~ 50 г, находящийся в алуновом тигле массой 70 г. Пирометрически (по цвету тигля пирометром через контрольное отверстие печи определяли время нагрева образца, которое составило 2,5–3 мин., что соответствует скорости нагрева образца $dT/dt = 260\text{--}310^\circ\text{C}/\text{мин}$. Тепловая инерция печи при 800°C составляла $10^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Охлажденные образцы исследовали методом РФА. Анализ показал, что в синтезированном продукте содержание TiO_2 в форме рутила находится в пределах 1%.

Повысить эффективность синтеза (степень превращений α_1 по механизму «а») можно двумя путями:

- 1) уменьшить размер частиц исходного прекурсора на стадии синтеза из раствора;
- 2) увеличить температуру синтеза.

Дальнейшие исследования подтвердили обоснованность принятых решений, в результате чего нами получены однофазные керамические порошки со средним диаметром частиц $18 \pm 0,5$ нм при температуре печи 900°C и времени выдержки 1 час.

В результате исследований

– расшифрованы механизмы термодеструкции оксалатных прекурсоров, что позволило найти температурные режимы процесса, позволяющие синтезировать однородный по дисперсности порошок в экстремальных условиях при температуре на 350–450°C ниже, чем при стандартном оксалатном синтезе;

– установлен режим термодеструкции оксалатного прекурсора, позволяющий получать нанодисперсный порошок титаната стронция при температуре 900°C.

Найденные закономерности термодеструкции оксалатных прекурсоров могут быть использованы для синтеза нанодисперсных порошков титанатов щелочноземельных элементов и свинца.

Литература

1. Kamba S., Samoukhina P., Kadlec F., Pokorny J., Petzelt J., Reaneyb I.M., Wise P.L. Composition dependence of the lattice vibrations in $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ Ruddlesden–Popper homologous series. // *J. Europ. Ceram. Soc.*, 2003. — № 23. — P. 2639–2645.

2. Durán A., Martínez E., Díaz J. A., and Siqueiros J. M. Ferroelectricity at room temperature in Pr-doped SrTiO_3 . // *J. Appl. Phys.*, 2005. — V. 97. — № 10. — P. 4109–4114.

3. Howard Christopher J. and Zhang Zhaoming. Structures and phase transition in the layered perovskite $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$: a new orthorhombic structure solved from high-resolution diffraction in combination with group theoretical analysis. // *J. Phys.: Condens. Matter.*, 2003. — № 15. — P. 4543–4553.

4. Bobnar V., Bernard J., and Kosec M. Relaxorlike dielectric properties and history-dependent effects in the lead-free $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3\text{–SrTiO}_3$ ceramic system. American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.1779947], 2004.

5. Лучинский Г.П. Химия титана. — М.: Химия, 1971. — 472 с.

6. Лимарь Т.Ф., Мохосев Т.Ф., Кривоток В.И. Химия редких элементов. Ч II. Титанаты, цирконаты, гафнаты. — Донецк: ДонГУ, 1973. — 176 с.

30.04.08