

4. **Cjrabenstetter J., Cilley W.** Polynuclear coiaplex formation in solutions of calcium ion and ethane-1- hydroxy -1,1- diphosphonic acid.1. Coinplexometric and pH titrations // J.Phys.Chem., 1971. — V. 75. — N 5. — P. 676–682.
5. **Wiers Z.H.** Polynuclear complex formation in solutions ion and ethane -1- hydroxy -1,1- diphosphonic acid.ii.Light sea-ttering, sedimentation, mobility, and dialysis measurements // J.Phys.Chem., 1971. — Vol. 75. — № 5. — P. 632–687.
6. **Биохимические особенности среды.** Химический состав и строение почечных конкрементов / В.М.Билобров, А.В. Чугай, Ю.Г. Единый и др. // Структура органических соединений и механизмы органических реакций: Сб.науч.тр. — Киев: Наукова думка, 1986. — С. 126–157.
7. **Чугай А. В.** Физико-химические основы определения химического состава почечных камней Автореф.... канд. хим. наук. — Донецк, 1989. — 18 с.
8. **Дятлова Н. К., Ластовский Р. П.** Строение компллексонов и их комплексообразующая способность // Усп. хим., 1965. — Т. 34. — С. 1153–1184.
9. **Suton D. J., Percival J. M., Doonan J.** Urinary Inhibit ore of The formation of Calcium Oxalate // Brit. J. Urol., 1979. — Vol. 51. — № 4. — P. 253–255.
10. **Drach G. W., Randolph A. D., Miller J. D.** Inhibition of calcium oxalate dihydrate crystallisation by chemical nodiflera // J. Urol., 1978. — № 1. — P. 99–103.
11. **Sutor D. J., Pairoival J. M.** An ase method for the seasuroment of urinary inhibitors of calcium phosphate formation // Clinic, chim. Acta., 1978. — Vol. 89. — № 2. — P. 267–272.
12. **Lirabue A., Vinl M., Robertson K.** Influence of urine on «in vitro» crystallisation rate calcium oxalates detersion of inhibitory activity by a oxalate technique // Ibid., 1979. — № 1. — P. 39–46.
13. **Sutor D. I., Percival J.H. Doonan S.** Inrolation and identifier tion of sone urinary inhibitore of calcium phosphate formation // IIMLd., 1978. — Vol. 89. — P. 273–278.
14. **Sutor. D. J., Pareival J. M., Piper K. A. J.** Urinary of phosphate formation the inhibitory activity of normal and and artifioal urines // Brit. J. Urol., 1979. — Vol. 51. — № 1. — P. 1–5.

Ó Богдан Н. М., 2008

УДК 538.9+539.2

Погибко В. М. (НТЦ «Реактивэлектрон» НАН Украины),
Приседский В. В. (ДонНТУ)

МЕХАНИЗМ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ТИТАНИЛОКСАЛАТА СТРОНЦИЯ

Методом ДТА определены механизмы термической деструкции оксалатных прекурсоров титаната стронция. Показано, что промежуточный продукт термоллиза диоксалатометатитанат стронция разлагается по двум параллельным цепям превращений. Установлено, что для обеспечения протекания реакций термического разложения прекурсора в оптимальном направлении необходимо проводить синтез в высокоградиентных температурных полях. Такая технология позволяет синтезировать однофазные нанодисперсные порошки SrTiO₃ при температуре 900°C.

Титанат стронция применяют в технике СВЧ в качестве материала для диэлектрических антенн, фазовращателей, параметрических усилителей, генераторов гармоник. Пленки используют в нелинейных конденсаторах, для изготовления миниатюрных емкостных термодатчиков, датчиков ИК-излучения ((Ba_{0,6}Sr_{0,397}La_{0,003})TiO₃), слоистых структур металл–диэлектрик –полупроводник –диэлектрик–металл (линии задержки, фотоприемники, запоминающие устройства и др.), энергонезависимых ячеек памяти FeRAM (SrBi₂Ta₂O₉ и SrBi₂Ta₂O₁₁), микроволновых устройств ((Sr_{0,8}Pb_{0,2})TiO₃) [1–4].

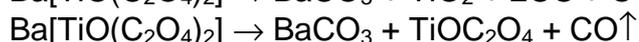
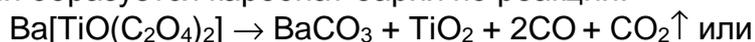
Титанат стронция SrTiO_3 является одним из немногих сложных оксидов со структурой перовскита и идеальной кубической решеткой. При $T_c = 10 \text{ K}$ переходит в тетрагональную модификацию (пространственная группа $R4/mmm$). Ниже 100 K при переходе в сегнетоэлектрическую фазу наблюдается двойникование (образование областей с различной ориентацией кристаллической структуры). Двойники, параллельные направлению $[011]$, с шириной $10\text{--}50 \text{ мкм}$ являются сегнетоэлектрическими доменами. Температура плавления 2040°C ; плотность $5,11 \text{ г/см}^3$.

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

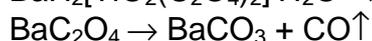
В прикладных целях оксалатный способ получил широкое распространение для синтеза титанатов кальция, стронция, бария и свинца. Оксалатный способ синтеза титаната бария был впервые реализован в промышленном масштабе в бывшем СССР на Опытном заводе ВНИИРеактивэлектрон (в настоящее время НТЦ «Реактивэлектрон» НАН Украины).

Еще на стадиях научных исследований была обнаружена характерная особенность термодеструкции оксалатов. В начале синтеза при температурах $600\text{--}900^\circ\text{C}$ происходит быстрое образование целевого продукта – титаната стронция и его доля достигает $50\text{--}70\%$. Далее процесс резко замедляется и для его завершения необходимо повышать температуру до $1100\text{--}1150^\circ\text{C}$. Но и в этом случае в продукте обнаруживают другие фазы — рутил, анатаз и ортотитанат бария. Для получения однофазного продукта температуру в конце синтеза необходимо повышать до $1200\text{--}1250^\circ\text{C}$ и выдерживать при этих температурах $2\text{--}2,5$ часа [6].

Для объяснения этих особенностей выдвигались предположения об особенностях механизма распада промежуточных продуктов термолиза. Например, при синтезе титаната бария предполагали, что на определенной стадии образуется карбонат бария по реакции:



Предполагали также возможность реакции термогидролиза первичных продуктов распада:



В связи с тем, что в полупродуктах термолиза не обнаруживали фазу BaCO_3 , предполагали, что она находится в рентгеноаморфном состоянии.

Термическим распадом с образованием BaCO_3 объясняли высокотемпературную часть синтеза целевого продукта, протекающую по реакции $\text{BaCO}_3 + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{BaTiO}_3 + \text{CO}_2\uparrow$

Наблюдаемый эффект объясняли диффузионным фактором, определяющим двустадийность 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.

На основании вышесказанного, нами были проведены методом ДТА исследования механизмов термолиза оксалатных прекурсоров химических аналогов титаната бария – SrTiO_3 : $\text{SrH}_2[\text{TiO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Sr}[\text{Ti}(\text{O}_2)(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

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

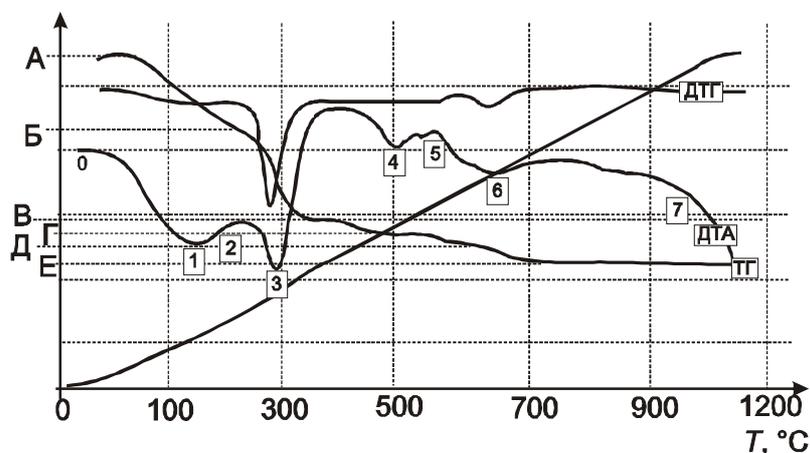


Рис.1. ДТА термодеструкции титанилоксалата стронция. $M_{\text{нач}} = 580\text{мг}$, $M_{\text{кон}} = 235\text{мг}$, $V_{\text{нагр}} = 10^\circ\text{C}/\text{мин}$, $T_{\text{кон}} = 1100^\circ\text{C}$

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 ДТА-кривых показал, что на участке АБ происходит полная дегидратация дигидродиксалатоортотитаната стронция гексагидрата. Перегибы на ДТА-кривой и соответствующие им доли на отрезке А–Б кривых ТГ показывают, что при температуре

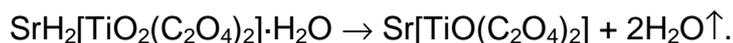
110–150°C происходит отщепление двух молекул воды:



При температуре 185°C отщепляется еще три молекулы воды и образуется дигидродиксалатоортотитанат стронция моногидрат (т.1 на ДТА-кривой):



Дальнейший нагрев приводит к потере еще двух молекул воды:



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

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

По первому механизму сначала происходит отщепление двух молекул монооксида углерода при температуре 300°C, что соответствует резкому минимуму на дифференциальной ТГ-кривой и соответствует участку Б–В ТГ-кривой.

В результате распада по этому механизму образуется дикарбонатометатитанат стронция:

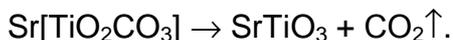


Образующийся дикарбонатометатитанат стронция претерпевает термический распад при температуре 310°C (т.3 на ДТА-кривой), сопровождающийся отщеплением молекулы диоксида углерода, что соответствует участку В–Г на ТГ-кривой:



Следующей стадией химического превращения является распад оксититанилкарбоната стронция при температуре 670°C, сопровождающийся

эндоэффектом (т. 6 на ДТА-кривой) и отщеплением молекулы диоксида углерода. Потеря массы соответствует участку Д–Е на ТГ-кривой.



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

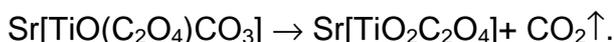
Расчетная степень превращения по данному механизму термоллиза исходного прекурсора составляет $\alpha_1 = 50\%$.

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

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



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



Таким образом, образующийся оксититанилоксалат стронция также вносит свой вклад в потерю массы, соответствующей участку Б–В на ТГ-кривой.

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

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

При температуре 310°C происходит частичный распад оксититанилоксалата стронция с отщеплением молекулы монооксида углерода с образованием оксититанил карбоната стронция:

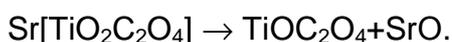


Потеря массы по указанной выше реакции также вносит вклад в участок В–Г (ТГ-кривая) и соответствует т. 3 на ДТ-кривой.

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).

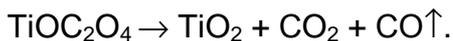
Расчетная степень превращения (по данным ДТА) титанилоксалата стронция по данному механизму составляет $\alpha_3 = 30\text{--}45\%$.

Часть оксититанилоксалата стронция при температуре 445°C распадается на оксид стронция и оксалатоксид титана и не сопровождается потерей массы исследуемого образца:



Распад сопровождается эндоэффектом (т. 4 на ДТ-кривой).

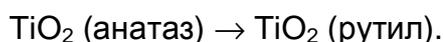
Образовавшийся оксалатоксид титана при дальнейшем нагреве претерпевает распад в области 490°C (т. 5 на ДТА-кривой) по реакции:



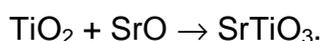
Распад сопровождается отщеплением молекул монооксида и диоксида углерода. Потеря массы образца соответствует участку Г–Д на ТГ-кривой.

Для уточнения формы образующегося диоксида титаната были проведены дополнительные исследования. Образец прекурсора, дегидратированного при температуре $T = 225^\circ\text{C}$, соответствующий 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 (РФА). Результаты анализа показали присутствие недостаточно сформировавшейся основной фазы SrTiO_3 (размытый пик), в которой присутствует фаза TiO_2 в количестве $12 \pm 5\%$, из которых 4% TiO_2 находятся в форме анатаза.

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



Синтез метатитаната стронция из образовавшегося диоксида титана и оксида стронция протекает при температуре 1020°C и сопровождается эндозффектом, что соответствует т.7 на ДТА-кривой:



Термические превращения по цепочке механизмов Б–Г полностью завершается при температуре $1120\text{--}1150^\circ\text{C}$.

Прекурсор $\text{Sr}[\text{Ti}(\text{O}_2)(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (диоксалатопероксотитанат стронция гексагидрат) при нагреве до 225°C теряет 6 молекул воды и атом кислорода, превращаясь в диоксалатометатитанат стронция, дальнейшая схема разложения которого совпадает с описанной выше.

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



Для идентификации побочных продуктов и проверки предположения о механизме их образования нами был синтезирован ортотитанат стронция по керамическому способу в плотной смеси оксида стронция и 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.

Исходя из анализа механизмов термического распада оксалатных прекурсоров титаната стронция, была предпринята попытка оптимизировать условия синтеза SrTiO_3 , при которых первая часть термодеструкции прекурсора заканчивалась бы образованием оксотитанилкарбоната стронция. Для этого прекурсор необходимо выдерживать в интервале температур $310\text{--}400^\circ\text{C}$ в течение определенного времени. Так как температура выдержки меньше 445°C , то в системе не образуется оксалатоксид титана по второму механизму.

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

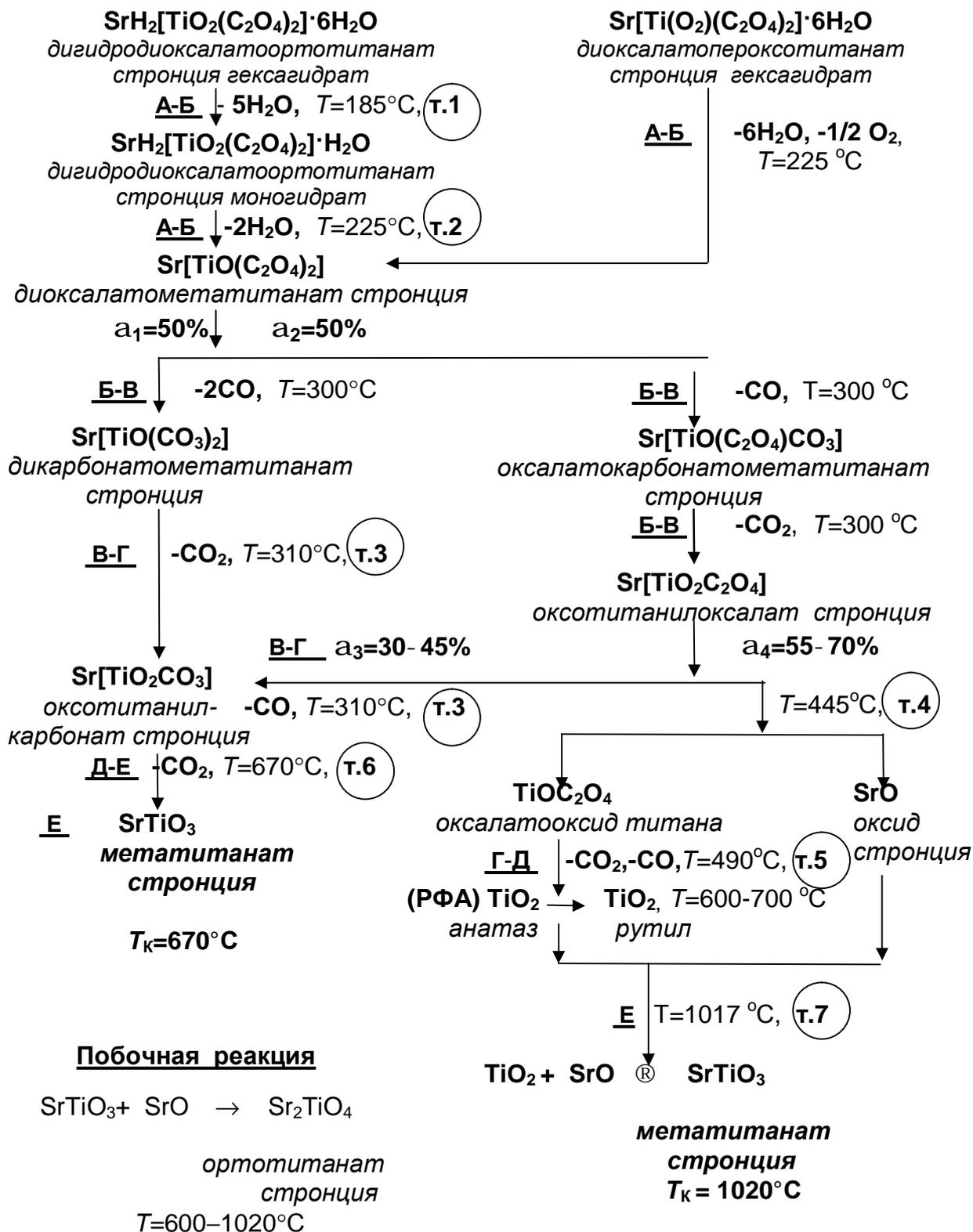


Рис.2. Схема термического разложения оксалатных прекурсоров титаната стронция по данным ДТА

Полученные партии поместили в муфельную печь, нагрели до температуры 300, 350 и 400°C соответственно и выдерживали 90 мин.

Далее температуру поднимали со скоростью 200°C/мин до 800°C и выдерживали еще 1 час. Для оценки степени превращения α_4 по количеству образовавшегося TiO_2 , образцы исследовали методом РФА.

Во всех образцах обнаружено присутствие TiO_2 на уровне 8 – 10% преимущественно в форме рутила.

Полученные результаты можно объяснить следующим образом. В системе, образующейся при распаде диоксалатометатитаната стронция, не существует соединений дикарбонатометатитаната стронция и оксалатокрбонатометатитаната 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 термически более 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 этого, если исходную форму прекурсора — диоксалатометатитанат стронция поместить в высокоградиентное температурное поле с высоким температурным перепадом (тепловая инерция внешней среды), то кинетические факторы термолиза промежуточных продуктов могут оказаться благоприятными для термического распада по первому механизму. Таким образом, синтез SrTiO_3 из прекурсоров необходимо проводить «в экстремальных условиях».

Практическая реализация идеи была осуществлена следующим образом. В разогретую до 800°C печь загрузили образец диоксалатотитаната стронция массой ~50г, находящийся в алундовом тигле массой 70г. Пирометрически (по цвету тигля пирометром через контрольное отверстие печи) определили 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°C/мин.

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

Повысить эффективность синтеза (степень превращений α_1 по первому механизму) 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 ± 1 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., Reaney I.M., Wise P.L.** Composition dependence of the lattice vibrations in $\text{Sr}_{n+1}\text{TiO}_{3n+1}$ 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 $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ – 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., Мохосоев М.В., Кривобок В.И.** Химия редких элементов. Ч II. Титанаты, цирконаты, гафнаты. — Донецк: ДонГУ, 1973. — 176 с.

Ó Погибко В. М., Приседский В. В., 2008

УДК 543.226:66.043.3

Александров В. Д., Щebetовская Н. В., Самойлова Е. Э., Фролова С. А.
(Донбасская национальная академия строительства и архитектуры)

АНАЛИЗ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ РАЗЛИЧНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ НЕПРЕРЫВНОГО НАГРЕВАНИЯ И ОХЛАЖДЕНИЯ ОТ ВОДНОГО ДО БЕЗВОДНОГО АЦЕТАТА НАТРИЯ

Методами термогравиметрического анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии и циклического термического анализа проведен всесторонний анализ тепловых эффектов, характеризующих различные переходы, происходящие в ацетате натрия: плавление и кристаллизацию исходного водного ацетата натрия, его превращения в безводное состояние, а также плавление и кристаллизацию безводного ацетата натрия. Установлены температуры и энтальпии этих превращений в условиях непрерывного нагревания одних и тех же образцов. Выявлены условия кристаллизации водного и безводного ацетата натрия.

Ацетат натрия изучается как перспективное вещество для получения на его основе теплоаккумулирующего материала (ТАМ) [1–5]. Однако в литературе имеется немало расхождений по таким фундаментальным характеристикам, как температуры и теплоты плавления водного и безводного ацетата натрия, теплота и интервал температур дегидратации, величины переохлаждений при кристаллизации и время самопроизвольной и вынужденной кристаллизации.