

PACS numbers: 77.84.Dy, 78.30.Hv, 81.05.Je, 81.07.Wx, 81.16.Be, 81.40.Tv, 81.70.Pg

## Механизм и кинетика синтеза нанодисперсных порошков перовскитов из оксалатных прекурсоров

В. М. Погибко, В. В. Приседский\*, И. Л. Сидак, Н. Г. Кисель

Научно-технологический центр «Реактивэлектрон» НАН Украины,  
ул. Бакинских комиссаров, 17<sup>а</sup>,  
83049 Донецк, Украина

\*Донецкий национальный технический университет,  
ул. Артема, 58,  
83000 Донецк, Украина

Методами гравиметрии, ДТА, РФА и ИК-спектроскопии изучены стадии и промежуточные продукты термического разложения титанилоксалата  $\text{PbH}_2[\text{TiO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и цирконилоксалата свинца  $\text{Pb}[\text{ZrO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , — прекурсоров титаната и цирконата свинца. Показано, что реакция синтеза перовскита протекает по нескольким параллельным ветвям, часть из которых ведёт к синтезу нанокристаллического  $\text{PbTiO}_3$  или  $\text{PbZrO}_3$ . Выход продуктов по этим ветвям возрастает с увеличением скорости нагрева.

Методами гравіметрії, ДТА, РФА та ІЧ-спектроскопії вивчено стадії та проміжні продукти термічного розкладу титанілоксалату  $\text{PbH}_2[\text{TiO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  та цирконілоксалату олова  $\text{Pb}[\text{ZrO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  — прекурсорів титанату та цирконату олова. Показано, що реакція синтезу перовскіту перебігає за кількома паралельними гілками, частина з яких призводить до синтезу нанокристалічного  $\text{PbTiO}_3$  або  $\text{PbZrO}_3$ . Вихід продуктів за цими гілками збільшується зі зростанням швидкості нагріву.

By means of gravimetry, DTA, XRD and IR spectroscopy, the stages and intermediate products of thermal decomposition of lead titanyloxalate  $\text{PbH}_2[\text{TiO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  and lead zirconyloxalate  $\text{Pb}[\text{ZrO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  used as precursors in lead titanate and lead zirconate synthesis are studied. As shown, the decomposition process proceeds through several parallel routes and some of them result in synthesis of nanocrystalline  $\text{PbTiO}_3$  and  $\text{PbZrO}_3$ . The output of products via these routes increases with an increase in heating rate.

**Ключевые слова:** оксалатный прекурсор, нанокристаллическое соединение, фазовые переходы, механизм синтеза, перовскит.

(Получено 18 октября 2010 г.)

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Экспериментально установлено, что при формировании структуры керамики с уменьшением ее структурных элементов до наномасштабного уровня проявляются эффекты, существенно изменяющие свойства функциональных материалов [1, 2]. Для получения пьезокерамики с однородной наноструктурой необходимо детально исследовать закономерности синтеза нанодисперсных порошков, в частности, из оксалатных прекурсоров.

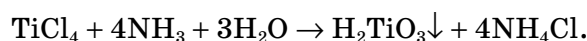
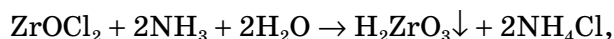
Приведенные в литературе механизмы термодеструкции оксалатных прекурсоров не объясняют экспериментально наблюдаемые особенности синтеза перовскитов [3]. Так, ряд авторов предполагает, что при термическом разложении оксалатных прекурсоров, например титаната бария, образуются соединения  $\text{Ba}[\text{TiO}(\text{CO})_2]$ ,  $\text{BaTiO}_5$ ,  $\text{Ba}[\text{TiO}_3(\text{CO})]$ ,  $\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{O}_5(\text{CO}_3)$  и т.д. существование которых экспериментально не доказано, и их структуру трудно объяснить.

Ранее авторами настоящей статьи были детально исследованы механизмы термодеструкции оксалатных прекурсоров  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{BaZrO}_3$  и промежуточных продуктов их распада, например  $\text{TiOC}_2\text{O}_4$  [4–6]. Установлено, что при термодеструкции титанилмонооксалата образуется ряд полититанилкарбонатов с общей формулой  $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}\text{CO}_3$ . По данным термогравиметрии выделяются стадии с величиной  $n = 1, 2, 4$  и  $26$  [6].

Цель исследований — изучение механизма и кинетики термического разложения оксалатных прекурсоров цирконата и титаната свинца.

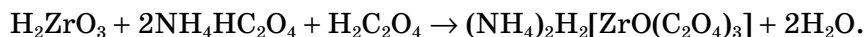
## 2. МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

На первой стадии синтеза оксалатных прекурсоров получали гидроксиды Zr и Ti прямым осаждением из растворов хлоридов (2–2,1 М) водным раствором аммиака (4,4–4,5 М):



Полученные влажные осадки (содержание воды 85–90%) отмывали от электролита дистиллированной водой в слое на воронке Бюхнера под вакуумом, до отсутствия  $\text{Cl}^-$  (проба по  $\text{AgNO}_3$ ).

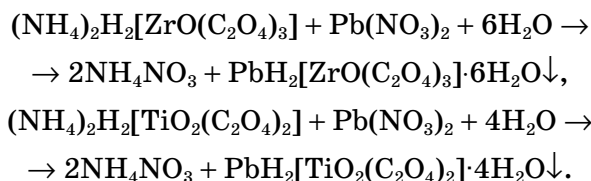
Метациркониевая кислота полностью растворяется лишь при образовании триадентного комплекса, поэтому при растворении в кислоте оксалате аммония необходимо добавлять эквимольное количество свободной щавелевой кислоты:



Влажный осадок метатитановой кислоты репульпировали в дистиллированной воде (Т:Ж = 2:1), нагревали до 50–60°C и растворяли в 2М растворе кислого оксалата аммония при  $T = 60^\circ\text{C}$ :



Для осаждения прекурсоров в полученные отфильтрованные растворы оксалатных комплексов, поддерживая значение рН в интервале 4–5 при температуре  $T = 80^\circ\text{C}$  и интенсивном перемешивании, приливали 1.5М раствор нитрата свинца:



Полученные после фильтрации осадки отмывают на вакуумном фильтре дистиллированной водой.

Отмытые осадки высушивали в вакуумной сушилке при  $T = 120^\circ\text{C}$  и  $\Delta P = 0,07$  МПа.

Рентгенофазовый анализ (РФА) исходных прекурсоров и продуктов их термолиза выполняли на дифрактометре ДРОН-3 в отфильтрованном  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении. ИК-спектры снимали на спектрометре Brucker Tenzor №27. Термический анализ (ДТА и ТГ) выполняли на дериватографе Paulic-Paulic-Erdei.

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Результаты исследований методами ДТА, РФА и ИК-спектроскопии представлены на рис. 1, 2, 3. Отнесение групповых частот колебаний в спектрах оксалатных прекурсоров и продуктов их термического разложения [7] представлено в табл. 1.

Для удобства определения составов промежуточных продуктов термолиза прекурсора рассчитывали приведенную массу  $M_{\text{пр}}$  — массу образца прекурсора или продуктов его разложения, соответствующую одному молю конечного продукта синтеза — цирконата или титаната свинца —  $M_{\text{пр,к}}$ :

$$M_{\text{пр}} = m M_{\text{пр,к}} / m_{\text{к}}, \quad (1)$$

где  $m$  и  $m_{\text{к}}$  — текущее и конечное значение массы образца.

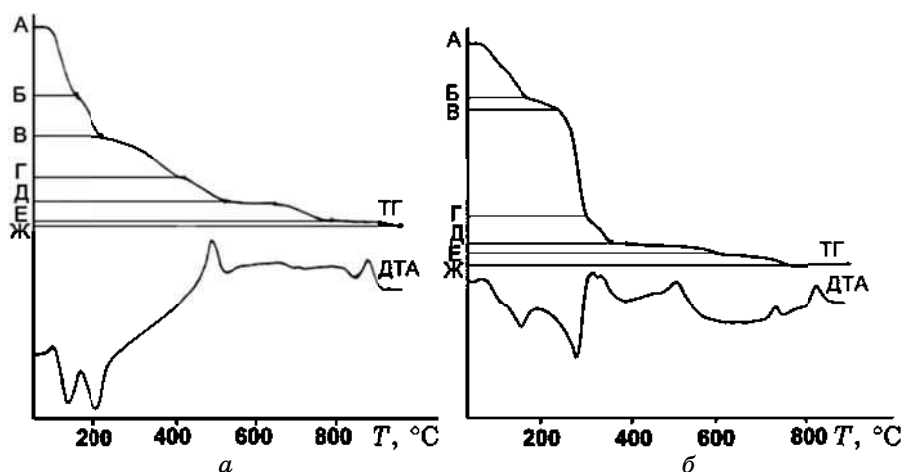


Рис. 1. Кривые ТГ и ДТА термодеструкции прекурсоров при скорости нагрева  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ : *a* — цирконата свинца; *б* — титаната свинца.

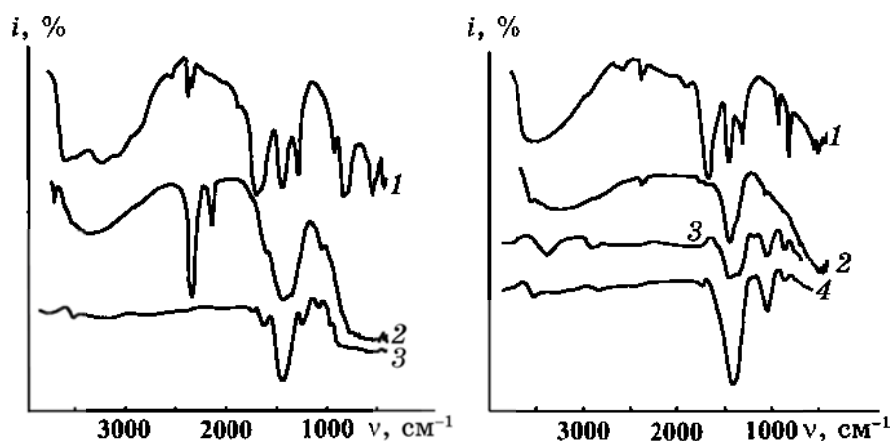
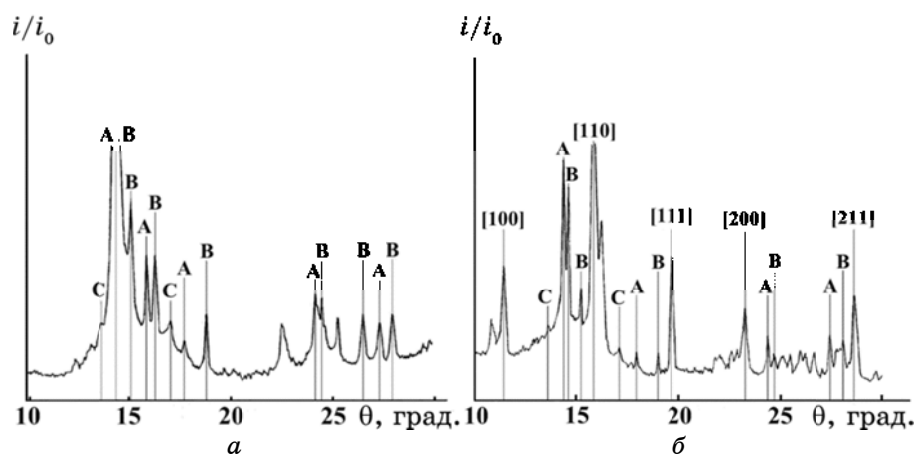


Рис. 2. ИК-спектры: *a*) 1 — исходного  $\text{Pb}[\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ ; продуктов термолиза: 2 — при  $T = 360^\circ\text{C}$ , 3 — при  $T = 950^\circ\text{C}$ ; *б*) 1 — исходного  $\text{Pb}[\text{ZrO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ , продуктов термолиза: 2 — при  $T = 360^\circ\text{C}$ ; 3 — при  $T = 900^\circ\text{C}$ , 4 — при  $T = 950^\circ\text{C}$ , выдержка 90 мин.

Приведенная масса образца равна молярной массе однофазного продукта разложения (в расчете на один моль Pb и Ti или Zr), а для смеси веществ легко определяется по правилу аддитивности молярных масс:

$$M_{\text{пр}} = \sum_{i=1}^n M_i x_i \quad (2)$$



**Рис. 3.** Дифрактограмма продуктов термоллиза: *a*)  $\text{Pb}[\text{ZrO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$  при  $T = 360^\circ\text{C}$ , А — фаза  $\alpha\text{-PbO}$ , В — фаза  $\beta\text{-PbO}$ , С —  $x$ -фаза; *б*)  $\text{Pb}[\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$  при  $T = 360^\circ\text{C}$ ,  $\alpha$  — линии перовскита  $\text{PbTiO}_3$ , А — фаза  $\alpha\text{-PbO}$ , В — фаза  $\beta\text{-PbO}$ , С —  $x$ -фаза.

**ТАБЛИЦА 1.** Отнесение групповых частот колебаний.

Атомная группа	Частота, $\text{см}^{-1}$	Моды колебаний
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	750–990	2 низкочастотных валентных
	1100–1600	3 высокочастотных валентных
	1310–1320	деформационное
	1640–1650	валентное цепочки $\text{C}_2$ в $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
$\text{CO}_3^{2-}$	860–1080	2 низкочастотных валентных
	1410–1450	высокочастотное валентное
	1700–1750	валентное группы CO
Перовскиты $\text{ABO}_3$	180–210	валентные колебания А–О
	410–450	низкочастотные деформационные В–О
	920–1010	низкочастотные валентные В–О
	1050–1200	высокочастотные деформационные В–О
	1420–1480	высокочастотные валентные В–О

где  $x_i$  — мольная доля  $i$ -го компонента смеси (по отношению к одному молю перовскита). Сопоставление величины  $M_{\text{пр}}$  с молярными массами предполагаемых продуктов разложения позволяет наглядно анализировать возможные механизмы термического распада.

Результаты расчетов составов по промежуточным продуктам термодеструкции уравнениям (1), (2) для скорости нагревания образцов 5 и 10°C/мин приведены в табл. 2–5.

**ТАБЛИЦА 2.** Составы промежуточных продуктов термического разложения  $\text{Pb}[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Скорость нагрева —  $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

Поз. ТГ	$T, ^\circ\text{C}$	$m, \text{мг}$	$M_{\text{пр}}$	Состав
А	20	206	660,8	$\text{Pb}[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$
Б	160	185,1	593,7	$\text{Pb}[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 1,7\text{H}_2\text{O}$
В	267	175,2	561,8	$0,98\text{Pb}[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] + 0,02\text{Pb}[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{CO}_3]$
Г	358	113,5	364,0	$0,2(\alpha\text{-PbO} + \text{ZrO}_2(\text{ам.})) + 0,8(\text{SZr}_2\text{O}_3\text{CO}_3 + \alpha\text{-PbO})$
Д	528	109,5	351,2	$0,57\text{PbZrO}_3 + 0,43(j\text{Zr}_4\text{O}_7\text{CO}_3 + \beta\text{-PbO})$
Е	745	108,1	346,7	$0,833\text{PbZrO}_3 + 0,167(1/26\text{Zr}_{26}\text{O}_{51}\text{CO}_3 + \beta\text{-PbO})$
Ж	940	108,0	346,42	$\text{PbZrO}_3$

**ТАБЛИЦА 3.** Составы промежуточных продуктов термического разложения  $\text{Pb}[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Скорость нагрева —  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

Поз. ТГ	$T, ^\circ\text{C}$	$m, \text{мг}$	$M_{\text{пр}}$	Состав
А	20	198	659,5	$\text{Pb}[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 5,4\text{H}_2\text{O}$
Б	168	177,4	591,0	$\text{Pb}[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 1,6\text{H}_2\text{O}$
В	277	167,1	556,7	$0,79\text{Pb}[\text{ZrO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] + 0,21\text{Pb}[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{CO}_3]$
Г	365	108,7	362,0	$0,3(\alpha\text{-PbO} + \text{ZrO}_2(\text{ам.})) + 0,7(\text{SZr}_2\text{O}_3\text{CO}_3 + \alpha\text{-PbO})$
Д	533	104,9	349,5	$0,72\text{PbZrO}_3 + 0,28(j\text{Zr}_4\text{O}_7\text{CO}_3 + \beta\text{-PbO})$
Е	750	104,1	346,6	$0,879\text{PbZrO}_3 + 0,121(1/26\text{Zr}_{26}\text{O}_{51}\text{CO}_3 + \beta\text{-PbO})$
Ж	950	104,0	346,42	$\text{PbZrO}_3$

**ТАБЛИЦА 4.** Составы промежуточных продуктов термического разложения  $\text{PbH}_2[\text{TiO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Скорость нагрева —  $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

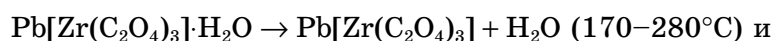
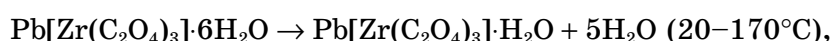
Поз. ТГ	$T, ^\circ\text{C}$	$m, \text{мг}$	$M_{\text{пр}}$	Состав
А	20	204	528,5	$\text{PbH}_2[\text{TiO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 3,48\text{H}_2\text{O}$
Б	175	183,2	474,6	$\text{Pb}[\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 1,52\text{H}_2\text{O}$
В	250	169,2	438,3	$0,685\text{Pb}[\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] + 0,315\text{Pb}[\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{CO}_3]$
Г	320	136,8	354,3	$0,081(\alpha\text{-PbO} + \text{TiO}_2(\text{ам.})) + 0,919(\text{PbCO}_3 + 1/26\text{Ti}_{26}\text{O}_{51}\text{CO}_3)$
Д	370	128,9	333,9	$0,081\text{PbTiO}_3 + 0,255(\alpha\text{-PbO} + 1/26\text{Ti}_{26}\text{O}_{51}\text{CO}_3) + 0,664(\text{PbCO}_3 + 1/26\text{Ti}_{26}\text{O}_{51}\text{CO}_3)$
Е	585	117,3	303,8	$0,582\text{PbTiO}_3 + 0,418(\beta\text{-PbO} + 1/26\text{Ti}_{26}\text{O}_{51}\text{CO}_3)$
Ж	740	117,0	303,09	$\text{PbTiO}_3$

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Из результатов термогравиметрии видно, что удаление воды из образцов протекает в две стадии — АБ и БВ:

ТАБЛИЦА 5. Составы промежуточных продуктов термического разложения  $\text{PbH}_2[\text{TiO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Скорость нагрева —  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

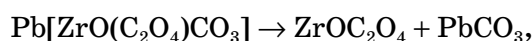
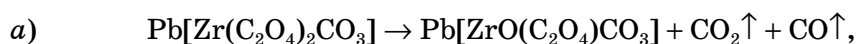
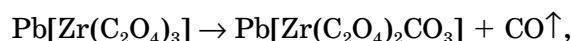
Поз. ТГ	$T, ^\circ\text{C}$	$m, \text{мг}$	$M_{\text{пр}}$	Состав
А	20	202	527,8	$\text{PbH}_2[\text{TiO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 3,48\text{H}_2\text{O}$
Б	180	179,7	469,6	$\text{Pb}[\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 1,25\text{H}_2\text{O}$
В	255	167,3	437,1	$0,64\text{Pb}[\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] + 0,36\text{Pb}[\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{CO}_3]$
Г	330	134,9	352,6	$0,111(\alpha\text{-PbO} + \text{TiO}_2(\text{ам.})) +$ $0,889(\text{PbCO}_3 + 1/26\text{Ti}_{26}\text{O}_{51}\text{CO}_3)$
Д	375	124,3	324,8	$0,111\text{PbTiO}_3 + 0,43(\alpha\text{-PbO} + 1/26\text{Ti}_{26}\text{O}_{51}\text{CO}_3) +$ $+ 0,459(\text{PbCO}_3 + 1/26\text{Ti}_{26}\text{O}_{51}\text{CO}_3)$
Е	600	116,2	303,6	$0,699\text{PbTiO}_3 + 0,301(\beta\text{-PbO} + 1/26\text{Ti}_{26}\text{O}_{51}\text{CO}_3)$
Ж	745	116,0	303,09	$\text{PbTiO}_3$



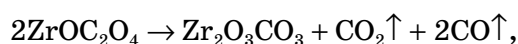
Этот вывод соответствует результатам структурных исследований [8, 9], согласно которым молекулы воды в триоксалатоцирконатах ЦЗЭ по-разному координируются между и внутри слоев, образованных полиэдрами  $\text{ZrO}_8$  и  $\text{MeO}_8$ .

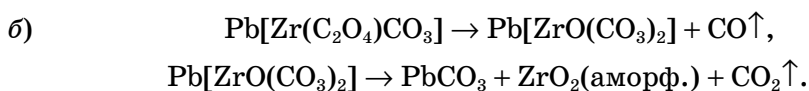
При термодеструкции оксалатных прекурсоров могут образовываться только оксалаты, карбонаты, их оксипроизводные или оксиды. Как оксалат-ионы, так и образующиеся при их распаде карбонат-ионы, координированы ковалентными связями через атомы кислорода, образуя однотипные цепочки  $\text{Me-O-C-}$ . Поэтому вероятности распада координированных ионов  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  сопоставимы, что создает условия для протекания разложения оксалатных прекурсоров по нескольким параллельным реакциям.

При термодеструкции прекурсора  $\text{PbZrO}_3$  на участке ВГ, в интервале температур  $260\text{--}300^\circ\text{C}$ , протекают следующие параллельные реакции:



а при температуре выше  $300^\circ\text{C}$  разлагается цирконилоксалат:



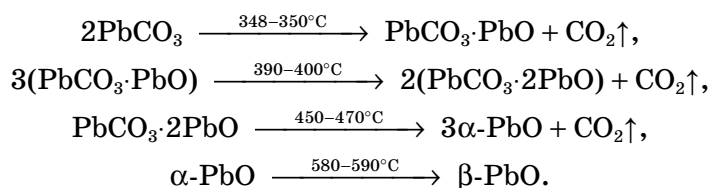


Аморфный  $\text{ZrO}_2$  частично кристаллизуется в виде низкотемпературной псевдокубической фазы.

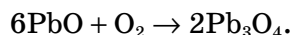
Аналогично протекает распад прекурсора  $\text{PbTiO}_3$ :



По литературным данным карбонат свинца начинает разлагаться при температуре  $T > 300^\circ\text{C}$ . В [10] приведены результаты исследований процесса термического распада карбоната свинца:

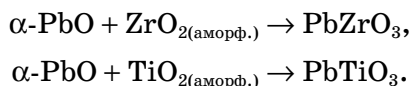


В воздушной среде при температурах в интервале  $480\text{--}550^\circ\text{C}$  может протекать реакция:

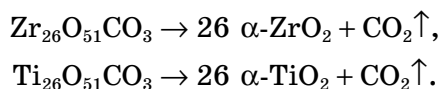


Поскольку полное разложение карбоната наступает при  $T \geq 470^\circ\text{C}$ , в продуктах распада на этой стадии может содержаться некоторое количество карбоната свинца.

На участке ГД, в интервале температур  $280\text{--}365^\circ\text{C}$  для прекурсора  $\text{PbZrO}_3$  и в интервале температур  $260\text{--}330^\circ\text{C}$  для прекурсора  $\text{PbTiO}_3$ , происходит синтез перовскита из аморфных диоксидов:



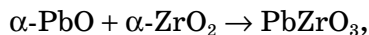
При температуре  $T > 550^\circ\text{C}$  происходит разложение полицирконилкарбоната, а при  $T > 457^\circ\text{C}$  — полититанилкарбоната:



Поскольку  $\alpha\text{-TiO}_2$  (анатаз),  $\alpha\text{-ZrO}_2$  (псевдокубический или моноклинный) образуются в нанодисперсном состоянии, температуры их кристаллизации и фазовых переходов смещаются в область более

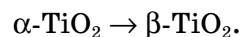
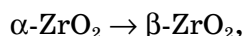


низких температур [11]. Известно [12], что вблизи температуры фазовых переходов кристаллическая решетка теряет устойчивость, что приводит к резкому увеличению химической активности вещества и на температурном интервале фазового перехода протекают реакции:

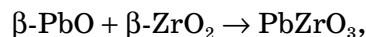


Показано [13, 14], что формирование структуры перовскита происходит в результате диффузии, например, ионов бария и кислорода, в кристаллическую решетку  $\text{TiO}_2$  или  $\text{ZrO}_2$ .

При  $T = 540^\circ\text{C}$  происходит фазовый переход  $\alpha\text{-PbO} \rightarrow \beta\text{-PbO}$ . При температурах выше  $700^\circ\text{C}$  происходят фазовые переходы анатаза в рутил и псевдокубической или моноклинной модификации  $\text{ZrO}_2$  в тетрагональную:



Полный синтез  $\text{PbZrO}_3$  завершается при  $T \geq 900^\circ\text{C}$ , а  $\text{PbTiO}_3$  — при  $T \geq 745^\circ\text{C}$  по реакциям:



Схемы механизмов распада оксалатных прекурсоров представлены на рис. 4.

Понижение температуры фазового перехода анатаз  $\rightarrow$  рутил с  $T_f = 850$  до  $730^\circ\text{C}$  и для  $\text{ZrO}_2$   $\alpha \rightarrow \beta$  (тетрагональный) с  $T_f = 1175$  до  $860^\circ\text{C}$  обусловлено нанодисперсным состоянием  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$ , которые образуются при термическом распаде оксалатного прекурсора.

Для наночастиц диаметром  $d$  температура фазового перехода  $T_{f(d)}$  равна [11]:

$$T_{f(d)} = T_f \left( 1 - \frac{c}{d} \right), \quad (3)$$

где  $T_{f(d)}$ ,  $T_f$  — температуры фазового перехода для кристалла с размером  $d$  и для бесконечного кристалла, соответственно,  $c$  — структурный параметр, который может быть определен по данным ИКС для валентных колебаний ВО или рассчитан по уравнению:

$$c = \frac{4aV_m \sigma^*}{C_{v(d)}} + \frac{3\pi}{4k_\infty},$$

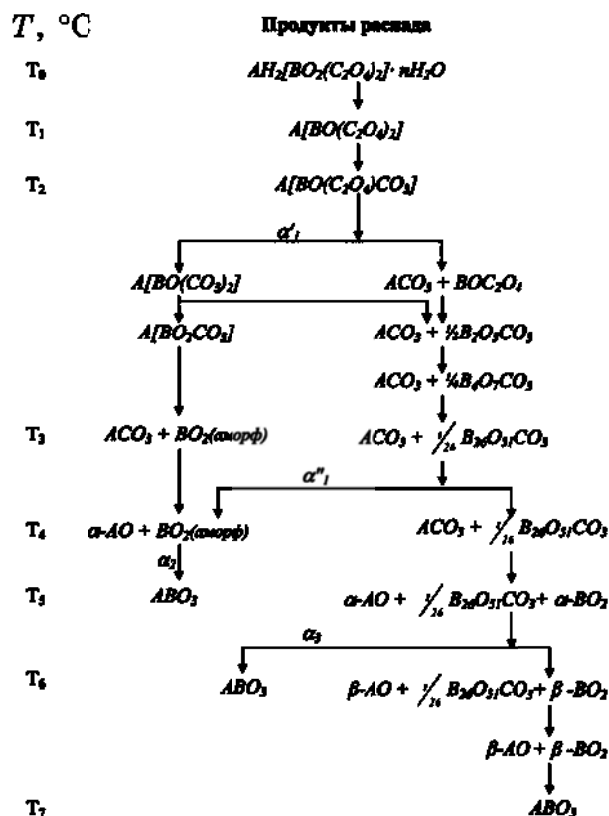


Рис. 4. Схема термического распада оксалатного прекурсора цирконата свинца, где А — Pb, В — Zr или Ti.

где  $a$  — коэффициент термического расширения;  $V_m$  — мольный объем;  $\sigma^*$  — свободная энергия поверхности наночастицы;  $C_{v(d)}$  — изохорная теплоемкость наночастицы;  $k_\infty$  — волновое число для бесконечного кристалла.

Оценочный размер наночастиц, полученный по уравнению (3), для  $TiO_2$  равен 3 нм, а для  $ZrO_2$  — 2,3 нм.

Наиболее общее уравнение кинетики неизотермического термического разложения твердого вещества имеет вид [15]:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-E/RT} (1-\alpha)^n,$$

где  $\alpha$  — доля прореагировавшего вещества;  $\beta$  — скорость нагрева;  $A$  — предэкспоненциальный множитель;  $E$  — энергия активации;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — температура;  $n$  — кажущийся порядок реакции.

Разделив переменные и проинтегрировав, получим равенство и решим его:

$$\int_0^1 (1-\alpha)^n d\alpha = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-E/RT} dT, \quad \frac{(1-\alpha)^{1-n}}{n-1} = \frac{A'}{\beta},$$

где константа  $A' = AI_2$ . Интеграл  $I_2$  практически не зависит от скорости нагрева. Преобразовав полученное уравнение относительно  $\alpha$ , и приравняв  $A^* = [(1-n)A']^{1/(1-n)}$ , с учетом того, что

$$\alpha_i = 1 - \alpha \text{ получим: } \alpha_i = A^* \beta^{-\frac{1}{1-n}} \text{ или } \alpha_i = A^* \beta^{n^*}.$$

Для определения постоянных в уравнениях рассмотрим систему уравнений для двух скоростей нагрева —  $\beta_1$  и  $\beta_2$ :

$$\begin{cases} \alpha_{i(1)} = A_i^* \beta_1^{n_i^*} \\ \alpha_{i(2)} = A_i^* \beta_2^{n_i^*} \end{cases}.$$

Разделив первое равенство на второе, прологарифмируем и решим полученное уравнение:

$$n_i^* = \lg \left( \frac{\alpha_{i(1)}}{\alpha_{i(2)}} \right) / \lg \left( \frac{\beta_1}{\beta_2} \right). \quad (4)$$

Подставив найденное значение  $n_i^*$  в уравнение для  $\alpha_i$ , и преобразовав его относительно  $A_i^*$ , получим:

$$A_i^* = \alpha_i / \beta^{n_i^*}. \quad (5)$$

Из данных табл. 2–5 найдем степени превращения  $\alpha_i$  продуктов распада в перовскит по отдельным ветвям термодеструкции от скорости нагрева образца  $\beta^\circ\text{C}/\text{мин}$ :

$$\alpha_i = (C_i - C_{i-1}) / (1 - C_{i-1}),$$

где  $C_i$  — доля перовскита в продуктах разложения  $i$ -ветви процесса.

В соответствии со схемой термического распада оксалатных прекурсоров доля перовскита, образовавшегося по первой и второй низкотемпературной ветви процесса, соответственно равны:

$$\alpha_{1н} = \alpha_1, \quad \alpha_{2н} = \alpha_2(1 - \alpha_1).$$

Подставив численные значения в уравнения (4), (5) для  $\text{PbZrO}_3$ , получим:

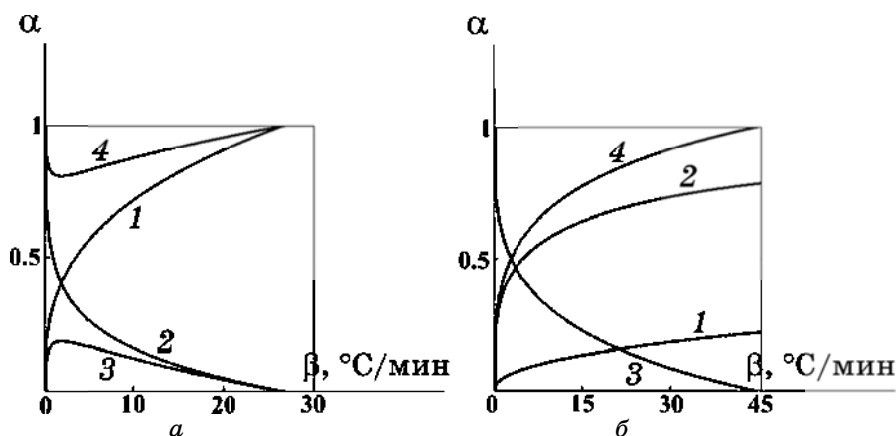


Рис. 5. Зависимость доли образующегося перовскита —  $\alpha$  от скорости нагрева —  $\beta$ , по: 1 и 2 — низкотемпературной; 3 — высокотемпературной ветви процесса термодеструкции оксалатного прекурсора; 4 — сумма долей по 1 и 2 ветви: а —  $\text{PbZrO}_3$ , б —  $\text{PbTiO}_3$ .

$$\alpha_{1н} = 0,3313\beta^{0,337}, \alpha_{2н} = 0,7267\beta^{-0,107} - 0,241\beta^{0,23}, \alpha_{вт} = 1 - \alpha_{1н} - \alpha_{2н},$$

для  $\text{PbTiO}_3$ :

$$\alpha_{1н} = 0,039\beta^{0,455}, \alpha_{2н} = 0,348\beta^{0,279} - 0,0136\beta^{0,734}, \alpha_{вт} = 1 - \alpha_{1н} - \alpha_{2н},$$

где индексы 1н и 2н — относятся к низкотемпературным, а вт — к высокотемпературной ветви процесса. Результаты расчетов представлены на рис. 5. Из условия:  $\alpha_{вт} = 0$  следует, что  $\text{PbZrO}_3$  можно полностью синтезировать по низкотемпературным ветвям процесса при скорости нагрева  $\beta > 26,5^\circ\text{C}/\text{мин}$  ( $T \geq 745^\circ\text{C}$ ), а  $\text{PbTiO}_3$  при  $\beta > 44^\circ\text{C}/\text{мин}$  ( $T \geq 600^\circ\text{C}$ ).

#### 4. ВЫВОДЫ

Образование перовскитовой фазы протекает по трем параллельным ветвям процессам. Синтез начинается при значительно более низких температурах, чем при традиционной керамической технологии, однако полное завершение синтеза может затягиваться до значительно более высоких температур.

Конкурирующая реакция образования перовскита на первой стадии — кристаллизация моноклинного  $\text{ZrO}_2$  и, соответственно,  $\text{TiO}_2$  в форме анатаза. Вторая стадия обусловлена фазовым переходом  $\alpha\text{-ZrO}_2 \rightarrow \beta\text{-ZrO}_2$  (моноклинный  $\rightarrow$  тетрагональный) и, соответственно, анатаз-рутил, а также высокой подвижностью ионов свинца и кис-

лорода при фазовом переходе  $\alpha$ -PbO  $\rightarrow$   $\beta$ -PbO (тетрагональный  $\rightarrow$   $\rightarrow$  ромбический). Конкурирующая реакция образования перовскита на второй стадии — формирование тетрагонального ZrO<sub>2</sub> и, соответственно, TiO<sub>2</sub> в форме рутила. Третья, высокотемпературная стадия, протекает по обычному диффузионному механизму характерному для традиционного керамического синтеза.

Доля перовскита, образующегося по низкотемпературным ветвям синтеза, возрастает с увеличением скорости нагрева образцов.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Гусев, *Наноматериалы, структуры, технологии* (Москва: Физмат: 2005).
2. N. A. Spiridonov, L. G. Gusakova, and V. M. Pogibko, *Functional Materials*, **15**: 269 (2008)
3. V. Ischenko, E. Pippel, R. Köferstein et al., *Solid State Sci.*, **9**: 21 (2007).
4. В. М. Погибко, В. В. Приседский. *Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: Хімія і хімічні технології*, **137**, № 11: 40 (2008).
5. В. М. Погибко, В. В. Приседский, И. Л. Сидак, *Вопросы химии и химической технологии*, № 1: 110 (2010).
6. В. М. Погибко, В. В. Приседский, И. Л. Сидак и др., *Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: Хімія і хімічні технології*, **162**, № 14: 48 (2010).
7. К. Накамото, *Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений* (Москва: Мир: 1966).
8. E. Gavilan, N. Audebrand, and E. Jeanneau, *Solid State Sci.*, **9**: 985 (2007).
9. B. Chapelet-Arab, G. Novogrocki, F. Abraham, and S. Grandjean, *J. Solid State Chem.*, **177**: 4269 (2004).
10. В. Н. Андреева, Т. Ф. Лимарь, *Ж. неорган. химии*, **15**: 2089 (1970).
11. Ю. И. Петров, *Физика малых частиц* (Москва: Наука: 1982).
12. А. Брус, Р. Каули, *Структурные фазовые переходы* (Москва: Мир: 1984).
13. В. В. Приседский, Л. Г. Гусакова, В. В. Климов, *Изв. АН СССР, сер. Неорганические материалы*, **10**: 2166 (1974).
14. В. В. Приседский, Л. Г. Гусакова, В. В. Климов, *Ж. неорган. химии*, **26**, 2335 (1981).
15. У. Уэндландт, *Термические методы анализа* (Москва: Мир: 1978).