

СТРУКТУРА ПОРОШКОВ ТИТАНАТА БАРИЯ, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДАМИ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ

Шут В. Н., Костомаров С. В.

*Институт технической акустики НАН Беларуси, Витебск,
shut@vitebsk.by*

Введение

Исходные порошки титаната бария обычно получают методом твердофазного синтеза из диоксида титана и карбоната бария. Этот метод, как правило, применяется при промышленном производстве конденсаторов и позисторов, а его технологические особенности и возможности достаточно подробно изучены. Из альтернативных методов наиболее известен оксалатный, где исходный порошок титаната бария получают прокалкой титанилоксалата бария (ТОБ) $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$, осажденного из водных растворов BaCl_2 , TiCl_4 и $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. В научных исследованиях, особенности данной технологии изучены в меньшей степени. Вместе с тем, некоторые работы указывают на довольно широкие возможности управления структурой и свойствами материалов путем изменения характеристик «оксалатных» порошков титаната бария. Известно также, что при определенных режимах прокаливания титанилоксалата бария можно синтезировать нанокристаллический и даже нанодисперсный порошок титаната бария с малым содержанием остаточных фаз [1]. Применение таких исходных материалов открывает перспективы для разработки сегнетоэлектрической керамики, сочетающей пониженную температуру спекания и высокие электрические свойства. В настоящей главе систематизированы результаты исследований характеристик порошков титаната бария, осажденных методами Клабо и Меркера.

Характеристики химически осажденных порошков титаната бария

Оксалатный метод получения ТБ предусматривает проведение на первом этапе взаимодействия растворов TiCl_4 , BaCl_2 и $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ с получением ТОБ по реакции:



Титанилоксалат бария, кристаллизующийся обычно как $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$, является промежуточным продуктом. На второй стадии ТОБ подвергают сушке, затем диспергируют, прокаливают и получают целевой продукт – порошок титаната бария. Среди оксалатных методов получения ТОБ наибольшее распространение получили метод Клабо и метод Меркера. Метод Клабо основан на вливании смеси растворов хлорида бария и четыреххлористого титана в раствор щавелевой кислоты. Способ Меркера предусматривает добавление водного раствора четыреххлористого титана к щавелевой кислоте с образованием титанилщавелевой кислоты (ТЩК). Затем к нагретому до температуры 65°C раствору ТЩК добавляется раствор хлорида бария и из раствора выделяется осадок ТОБ.

Режим термообработки ТОБ во многом определяет полноту синтеза и дисперсность порошка ТБ. В наших экспериментах прокалка осуществлялась на воздухе при температурах 800, 900, 1000, 1050, 1100 и 1150°C . Выдержка при максимальной температуре составляла 1 час. На рис. 1 представлены микрофотографии частиц исходного порошка титаната бария осажденного по методу Клабо и синтезированного при различных температурах. Порошок имеет трехуровневую структуру: частицы представляют собой пористые агломераты размером 40–70 мкм, состоящие из блоков, имеющих форму вытянутых косоугольных пластин длиной до 25 мкм. Каждый блок, в свою очередь, состоит из мелких кристаллитов, средний размер ($d_{\text{ТБ}}$) которых увеличивается с

повышением температуры прокалики ТОВ ($T_{\text{синт}}$) от 68 нм при 800°C до 1950 нм при 1150°C. На рис. 2 изображены дифракционные рефлексы ТБ, отвечающие кристаллографическим плоскостям (200), (020), (002). Видно, что с повышением температуры прокалики ТОВ наблюдается переход от псевдокубической структуры ВаТiО₃ (для $T_{\text{синт}} = 700\text{--}800^\circ\text{C}$) к тетрагональной структуре, формирующейся при $T_{\text{синт}} = 1150^\circ\text{C}$. Рефлексы для промежуточных температур имеют сложный характер, показывающий одновременное присутствие в порошке двух или трех модификаций ВаТiО₃ – кубической, псевдомоноклинной и тетрагональной. Наблюдаемое изменение кристаллической структуры и фазового состава ТБ обусловлено размерными и поверхностными эффектами, разбросом зерен по размеру, а также возможным влиянием дефектности самих кристаллитов [2].

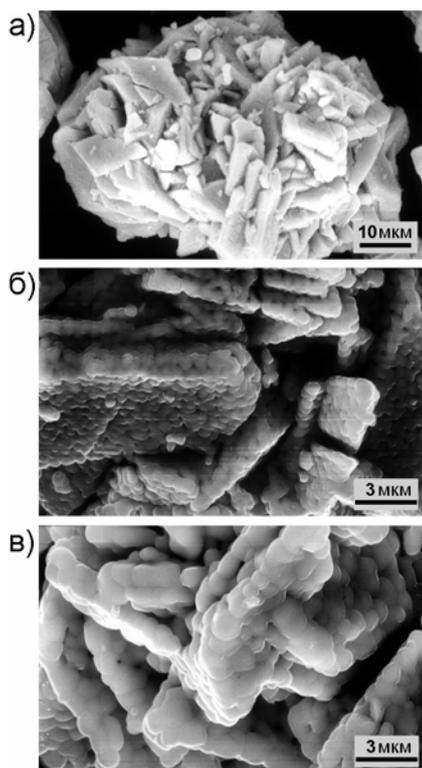


Рис. 1. Микрофотографии частиц исходного порошка титаната бария, синтезированного при 1000°C (а, б) и 1100°C (в)

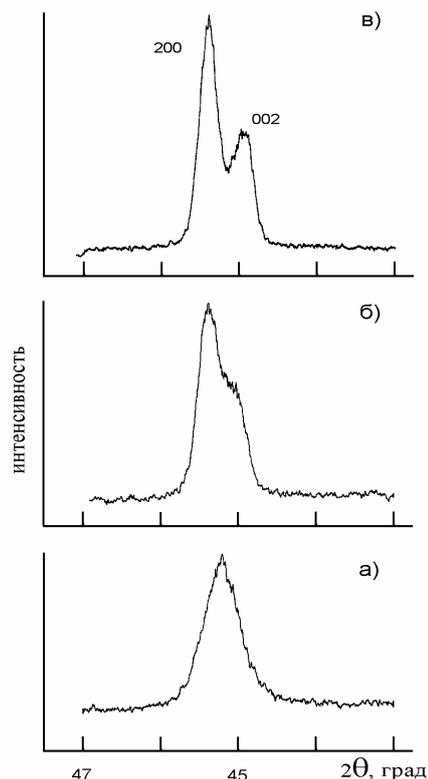


Рис. 2. Дифракционные рефлексы порошка ТБ, синтезированного при температурах: а – 800, б – 950, в – 1150°C

Энергия активации процесса рекристаллизации ТБ, рассчитанная по кинетическому уравнению второго порядка, равна 3,395 эВ, что близко к значению 3,87 эВ для объемной диффузии ионов бария. Это указывает, что кинетика процесса рекристаллизации лимитируется стадией движения межкристаллитных границ. Размер кристаллитов титаната бария, рассчитанный на основании измерений удельной поверхности хорошо согласуется с данными непосредственных измерений $d_{\text{ТБ}}$ (по микрофотографиям). Это свидетельствует о том, что кристаллиты ТБ окружены прослойкой газовой фазы и, следовательно, агломераты имеют однородную развитую пористость.

Аналогичные исследования кинетики рекристаллизации, изменения размеров кристаллитов и содержания остаточных фаз были проведены для титаната бария, осажденного методом Меркера. На рис. 3 представлены микрофотографии частиц порошка титаната бария, синтезированного при различных температурах. Порошок представляет собой пористые агломераты размером 30–100 мкм, состоящие из мелких кристаллитов, средний размер ($d_{\text{ТБ}}$) которых увеличивается с повышением температуры прокалики

ТОВ от 100 нм при 800°С до 800 нм при 1200°С. Диапазон изменения размеров кристаллитов титаната бария, синтезированного по методу Меркера, существенно меньше, по сравнению с порошками, синтезированными по методу Клабо. Этот факт свидетельствует о наличии микронеоднородностей состава и поверхностных микрофаз, которые препятствуют процессу объемной диффузии. Результаты рентгеновских исследований фазового состава и кристаллической структуры порошков титаната бария, синтезированных из титанилоксалат бария, осажденного методом Меркера, подтверждают замедление процесса кристаллизации. Порошок, синтезированный при 800°С имеет псевдокубическую кристаллическую структуру. При максимальной $T_{\text{синт}}=1200^{\circ}\text{C}$ сохраняется присутствие трех фаз: кубической, псевдомоноклинной и тетрагональной.

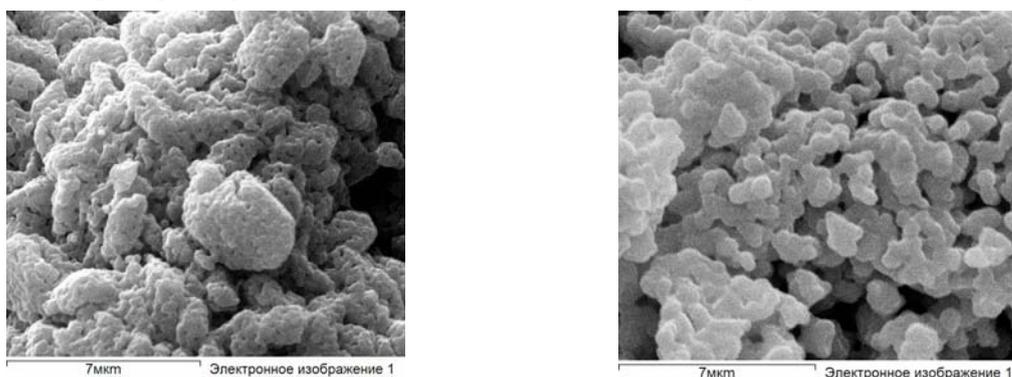


Рис. 3. Электронные микрофотографии порошков ТБ, синтезированных методом Меркера при 1000 (а) и 1200°С (б)

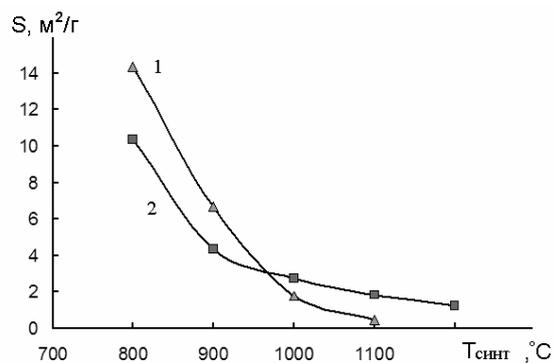


Рис. 4. Значение удельной поверхности титаната бария осажденного методами Клабо (1) и Меркера (2)

Изложенные выше результаты хорошо иллюстрируются данными по изменению удельной поверхности (определяемой на основе тепловой десорбции азота) титаната бария, осажденного методами Клабо и Меркера (рис.4).

Видно, что с ростом температуры синтеза удельная поверхность ($S_{\text{уд}}$) порошков уменьшается в обоих случаях. Однако, для порошков, осажденных методом Меркера, характерно, во-первых, более низкая величина $S_{\text{уд}}$ при низких температурах синтеза, и, во-вторых, более слабое уменьшение ее значения с ростом $T_{\text{синт}}$.

На основании выполненных исследований можно сделать заключение, что использование метода Клабо для осаждения титаната бария позволяет получать продукт с малым содержанием остаточных фаз, управлять в широких пределах размером зерна порошков и их кристаллической структурой.

Список литературы

1. А.В. Рагуля, О.О. Васильков, В.В. Скороход. Синтез и спекание нанокристаллического порошка титаната бария в неизотермических условиях // ПМ. – 1997. – №3/4. – С. 59–65.
2. V. Shut, S. Kostomarov, A. Gavrilov. PTCR Barium Titanate Ceramics Obtained From Oxalate-Derived Powders With Varying Crystallinity // J. Mater. Sci. – 2008. – Vol. 43, № 15. – P. 5251–5257.