

PACS numbers: 07.60.Rd, 77.84.Dy, 81.07.Wx, 81.16.Be, 81.20.Ev, 81.70.Pg, 82.50.Hr

Некоторые новые подходы при механохимическом синтезе нанодисперсного титаната бария

С. В. Халамейда

*Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины,
ул. Генерала Наумова, 13,
03164 Киев, Украина*

Прямим механохимическим синтезом получены образцы титаната бария — разложением титанилоксалата бария и взаимодействием BaO с TiO₂; для них обнаружен фазовый переход ферроэлектрик–параэлектрик. Механохимический титанат бария обладает фотокаталитической активностью, величина которой зависит от наличия структурных дефектов.

Прямою механохімічною синтезою одержано зразки титанату барію — розкладом титанілоксалату барію та взаємодією BaO з TiO₂, для яких спостерігається фазовий перехід фероелектрик–параелектрик. Механохімічний титанат барію виявляє фотокаталітичну активність, величина якої залежить від наявності структурних дефектів.

The barium-titanate samples are obtained by direct mechanochemical synthesis with barium titanate oxalate decomposition and interaction BaO with TiO₂. Phase transition ‘ferroelectric–paraelectric’ is observed in them. The mechanochemical barium-titanate possesses photocatalytic activity, the value of which depends on the presence of structural defects.

Ключевые слова: механохимический синтез, BaTiO₃, ферроэлектрик, фотокатализатор.

(Получено 12 ноября 2008 г.)

1 ВВЕДЕНИЕ

Титанат бария BaTiO₃ (ТБ) — один из наиболее распространенных электрокерамических материалов, который используется для изготовления многослойных конденсаторов, чувствительных элементов для сенсоров газов и паров воды, фотокатализаторов, носителей катализаторов, и для других целей [1–3]. Улучшение характеристик

изделий на его основе может быть достигнуто путем использования нанокристаллических порошков ТБ с повышенными значениями удельной поверхности, в связи с чем, практический интерес представляет снижение температуры синтеза титаната бария.

Известные методы приготовления ТБ, как правило, включают прокаливание при температуре $> 1000^\circ\text{C}$, что влечет за собой укрупнение кристаллитов за счет процессов собирательной рекристаллизации, а также их агрегирование. Так, например, ТБ, синтезированный оксалатным методом [4, 5], имеет размеры кристаллов 0,1–1 мкм. В то же время, известно [6], что механохимическая обработка (МХО), с одной стороны, активирует разложение химических соединений, а с другой — повышает дисперсность и дефектность реагентов. Все это вместе существенно увеличивает их реакционную способность и, как следствие, может приводить к снижению температуры синтеза ТБ. В литературе есть данные по использованию МХО для приготовления ТБ из смеси соединений бария и различных модификаций диоксида титана [3, 7], а сведения по МХО титанилоксалата бария (ТОБ) $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ отсутствуют.

Исходя из вышеизложенного, как научный, так и практический интерес представляет исследование закономерностей разложения ТОБ и взаимодействия BaO с TiO_2 непосредственно при механохимической обработке с целью приготовления ТБ.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов использовались ТОБ (серия I), оксид бария и диоксид титана с различным фазовым составом и удельной поверхностью S (серия II). МХО проводили в планетарной шаровой мельнице Pulverisette-6 при 600 rpm на воздухе в течение 5–10 ч. Образцы после МХО подвергали термообработке (ТО) на воздухе при температурах $300\text{--}1250^\circ\text{C}$. Для сравнения были синтезированы образцы ТБ путем обычного термического разложения ТОБ на воздухе при 700 и 800°C (ТО-700 и ТО-800), а также твердофазным взаимодействием оксидов бария и титана при 1100°C .

Фазовый состав исходных реагентов и синтезированных образцов исследован на дифрактометре Philips PW 1830 (CuK_α -излучение). Размер кристаллитов рассчитан по уравнению Дебая–Шеррера. Термогравиметрический анализ проведен на аппарате Q-1500 в интервале температур $20\text{--}800^\circ\text{C}$ при скорости нагрева 10 град/мин на воздухе. Удельная поверхность определена методом тепловой десорбции аргона. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) записаны на приборе PerkinElmer Instruments Pyris Diamond DSC в интервале температур $20\text{--}250^\circ\text{C}$ при скорости 20 град/мин. Раман-спектры были получены на спектрографе Renishaw system (Ar лазер, 514 нм). Фотокаталитическую активность

изучали на примере модельной реакции деструкции сафранина Т в водных растворах; облучение — ртутной лампой БУВ-30 с $\lambda = 254$ нм. Изменение концентрации красителя контролировали спектрофотометрическим методом (Lambda 35, PerkinElmer Instruments). Электронные спектры регистрировались на UV-VIS SPECORD M40 (стандарт-MgO). Измерения диэлектрической проницаемости ϵ для порошков ТБ проведены при 10 ГГц.

3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

По данным рентгенофазового анализа, в результате МХО ТОБ происходит полное разрушение кристаллической структуры последнего и формирование дефектной структуры титаната бария, на рентгенограммах которого отсутствуют некоторые интенсивные отражения (рис. 1). Последующая ТО этого активированного образца приводит к совершенствованию структуры кубического ТБ (рис. 1, кривая 3). Рентгенограмма 4 соответствует ТБ, полученному обычным терморазложением ТОБ при 800°C . Более детально эти превращения рассмотрены в [8].

При механохимическом синтезе (МХС) из смеси оксида бария с диоксидом титана различного фазового состава и с разной величиной удельной поверхности происходит прямое химическое взаимо-

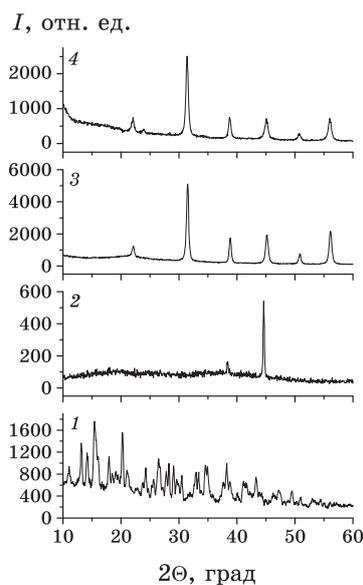


Рис. 1. Дифрактограммы исходного ТОБ (1), после МХО на воздухе 5 ч (2), образец 2 после термообработки при 500°C (3), полученный обычным терморазложением ТОБ при 800°C (4).

ТАБЛИЦА 1. Некоторые характеристики образцов ТБ, приготовленных методом МХО и последующей термообработкой.

Образец	Фаза (РФА)	I_{101}/I_{002}	D_{101} , нм	D_{002} , нм	D_{111} , нм	S_{Ag} , м ² ·г ⁻¹	D_s , нм
МХО ТОБ-I	ТБ	0/100	—	25,5	19,0	23,1	43
МХО ТОБ — ТО 550 I	ТБ	100/29	15,0	12,0	16,5	19,6	51
МХО ТОБ — ТО 700 I	ТБ	100/31	16,5	13,5	18,6	17,5	57
МХО ТОБ — ТО 800 I	ТБ	100/36	18,5	16,5	19,7	14,2	70
ТО 700*	ТБ, ТОБ	100/31	15,7	16,0	16,2	6,8	147
ТО 800*	ТБ	100/26	16,8	17,5	17,6	5,3	208
МХС ВаО + Б-А ($S = 54$ м ² ·г ⁻¹) II	ТБ	100/28	18,0	16,3	14,4	48,0	21
МХС ВаО + Б-А ($S = 54$ м ² ·г ⁻¹) II*	ТБ	100/32	13,2	12,5	13,9	49,0	20,5
МХС ВаО + А + Р пирог. ($S = 65$ м ² ·г ⁻¹) II	ТБ	100/40	7,8	12,5	12,0	79,0	13
МХС ВаО + А ($S = 103$ м ² ·г ⁻¹) II	ТБ	100/36	15,1	16,3	13,6	45,0	22
МХС ВаО + TiO ₂ амор. ($S = 380$ м ² ·г ⁻¹) II	ТБ	100/37	12,0	11,0	11,3	65,0	15,4
МХС ВаО + А + ТО 1100 II	ТБ	100/23	21,5	22,7	18,5	3,0	333

* — продолжительность МХС 10 ч, во всех остальных случаях — 5 ч; А — анатаз; Б — брукит; Р — рутил; D_s — размер частиц, рассчитанный по формуле $D_s = 6/(\rho S) \cdot 10^3$, ρ — плотность ТБ; D_{101} , D_{002} , D_{111} — размер кристаллитов, рассчитанный по уравнению Дебая-Шеррера в направлении плоскостей (101), (002), (111) соответственно.

действие компонентов с образованием ТБ. При продолжительности обработки 5 ч образуется метастабильная кубическая модификация с характерными для него рефлексами (рис. 2, кривые 1 и 2) и размером кристаллитов 14–18 нм (табл. 1). Как известно [9, 10], существование метастабильного кубического ТБ при 20°C обусловлено наличием дефектов, например, ОН-групп и возможно при размере кристаллов меньше 40 нм.

При длительности МХО 10 ч формирование тетрагонального ТБ обнаружено по данным Раман-спектроскопии (рис. 3). В спектрах образцов ВаTiO₃, полученных МХС, в отличие от образца, синтезированного твердофазным методом, присутствуют полосы поглощения тетрагонального ТБ, прежде всего, наиболее интенсивная характеристическая полоса в области 301–306 см⁻¹ [9, 11, 12]. Однако по данным рентгенофазового анализа в этом образце присутствуют рефлексы, относящиеся к ТБ кубической модификации. Очевидно, для определения только зарождающейся тетрагональной модификации метод РФА недостаточно чувствителен. Прокаливание такого образца при 600–1250°C сопровождается значительным увеличением интенсивности всех отражений и их сужением, а также

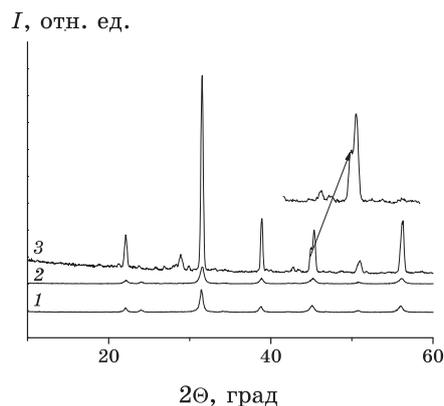


Рис. 2. Дифрактограммы ТБ, полученного методом МХС на воздухе в течение 5 ч из смеси брукита и анатаза (1), полученного из чистого анатаза (2); тот же образец после термообработки при 1250°C (3).

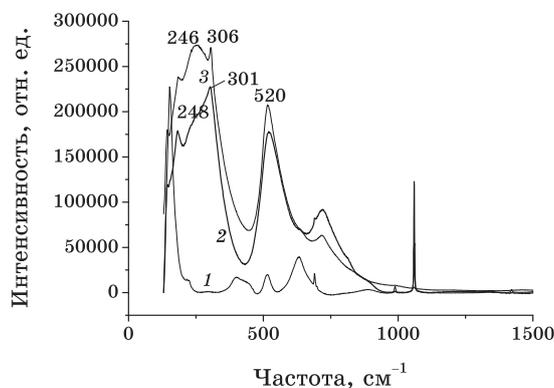


Рис. 3. Раман-спектры образцов ТБ, синтезированного твердофазным методом (1), полученного методом МХС в течение 10 ч; тот же образец после термообработки при 800°C.

полным превращением кубического ТБ в тетрагональный: появляется двойной рефлекс при 2θ в области 45° (рис. 2, кривая 3).

Фазовые переходы подтверждаются также методом ДСК и изменением диэлектрической проницаемости. На кривой ДСК (рис. 4) для образца ТБ, полученного из TiO_2 (смесь брукита и анатаза), непосредственно после МХО при температуре Кюри ($T_c = 133^\circ\text{C}$) наблюдается полиморфный переход II рода: ТБ тетрагональный ферроэлектрик переходит в ТБ кубический параэлектрик [13]. На кривой зависимости диэлектрической проницаемости (ϵ_1) и диэлектрических потерь (ϵ_2) от температуры для образцов ТБ, приготовленного обычным твердофазным (а) и механохимическим методом (б)

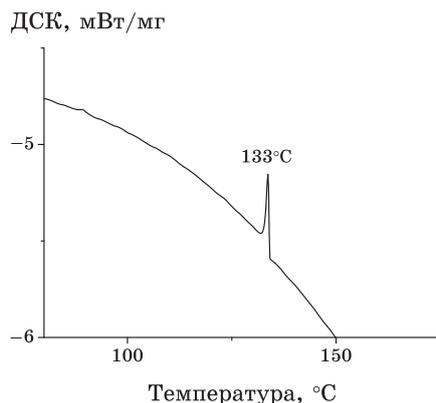


Рис. 4. Участок кривой ДСК для образца ТБ, полученного методом МХО из смеси брукита и анатаза.

ТАБЛИЦА 2. Влияние термической обработки образца, полученного методом МХС из смеси оксидов ВаО + TiO₂ (анатаз + брукит) на некоторые характеристики ТБ.

T^* , °C	ТФС 1100	После МХС	300	400	500	600	700	800
S , м ² ·г ⁻¹	2	48	42	38	35	31	26	21
$K_d \cdot 10^5$, с ⁻¹	1,5	8,1	5,0	6,1	7,1	6,5	4,7	2,5
ϵ	не изм.	11	18	20	16	12	21	29

T^* — температура последующего прокаливания образцов после МХС; ТФС — твердофазный синтез (для сравнения).

также виден переход при температуре, близкой к 130°C (рис. 5).

В таблице 1 представлены некоторые характеристики образцов, синтезированных путем МХО и последующей ТО. Видно, что в отличие от образцов ТБ, полученных обычным твердофазным взаимодействием, при МХО смеси оксидов формируются образцы с высокой удельной поверхностью и, соответственно, с меньшим размером кристаллитов. Для этих же образцов значения D_s достаточно близки к размеру кристаллитов, рассчитанных из рентгенографических данных в направлении разных плоскостей, что свидетельствует о минимальной степени агрегирования первичных кристаллитов.

Кинетика деструкции сафранина Т на всех образцах ТБ описывается уравнением 1-го порядка. Из данных табл. 2 видно, что фотоактивность образцов ТБ после МХО превосходит активность образцов, полученных обычным твердофазным методом ($K_d = 1,5 \cdot 10^{-5}$ с⁻¹). Определяющим фактором высокой фотоактивности образцов серии I по сравнению с твердофазным ТБ может быть их большая удельная поверхность и соответственно меньший размер кристаллитов. Для об-

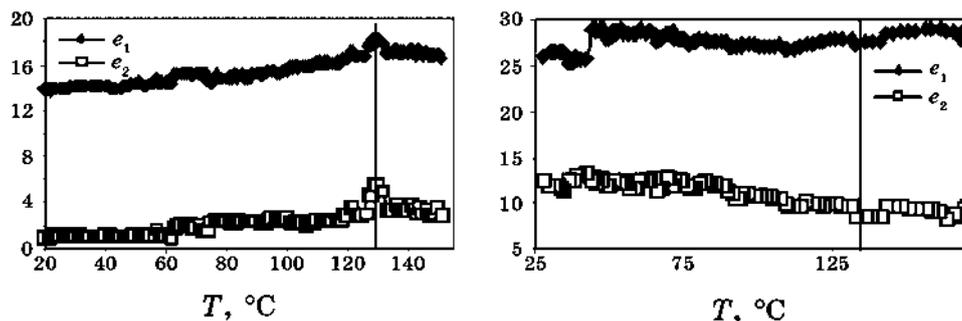


Рис. 5. Зависимость ϵ от T для образцов ТБ, приготовленных обычным твердофазным (а) и механохимическим методом (б).

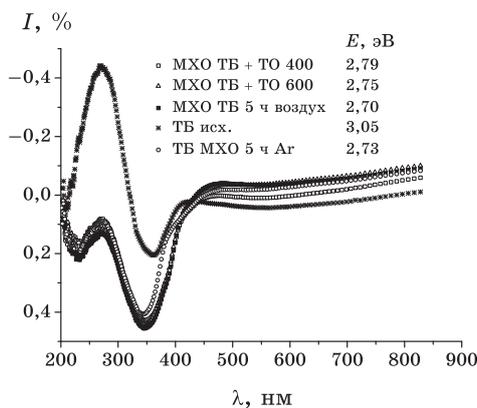


Рис. 6. Электронные спектры UV-VIS для образцов ТБ, полученных в разных условиях.

разцов серии II, повышение температуры последующей ТО приводит к монотонному уменьшению их S , тогда как для константы скорости деструкции K_d наблюдается локальный максимум при 400–600°C. Это может быть связано с наличием дефектов (например, кислородных вакансий) в образцах, которые возникают как при МХО, так и при последующей термообработке в этом температурном интервале, в котором по данным ДТА-ТГ происходит удаление поверхностных и решеточных ОН-групп, что соответствует литературным данным [10, 14].

С другой стороны, значения ϵ для ТБ, прогретого в этой же области, проходит через минимум, поскольку диэлектрические свойства ТБ тем лучше, чем совершеннее его кристаллическая структура.

Обнаружена еще одна интересная особенность для образцов ТБ после МХО по сравнению с таковыми, полученными твердофазным методом. Так, на электронных спектрах (рис. 6) наблюдается смещение

края поглощения в видимую область: с 407 нм для исходного ТБ и до 447–460 нм для образцов ТБ, синтезированных методом МХО, а также после их последующей термической обработки, что соответствует уменьшению ширины запрещенной зоны с 3,05 до 2,70–2,80 эВ.

Работа выполнена при частичной поддержке International Visegrad Fund (контракт No. 50810086).

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. A. Rae, M. Chu, and V. Ganine, *Ceramic Transactions 100* (Ohio: The American Ceramic Society: 1999), p. 1.
2. J. Yuk and T. Troczynski, *Sens. and Actuators*, **B94**, No. 3: 290 (2003).
3. B. D. Stojanovic, A. Z. Simoes, and C. O. Paiva-Santos, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **25**: 1985 (2005).
4. A. V. Malghe Gurjar and S. R. Dharwadkar, *Bull. Mater Sci.*, **27**, No. 3: 217 (2004).
5. Y. S. Kholam, A. S. Deshpande, and H. S. Potdar, *Mater. Lett.*, **55**, No. 3: 175 (2002).
6. V. V. Boldyrev, *Mater. Sci. Forum*, **227**: 511 (1996).
7. E. Brzozovski and M. A. Castro, *Thermochim. Acta*, **398**: 123 (2003).
8. S. Wada, M. Narahara, and T. Hoshina, *J. Mater. Sci.*, **38**: 2655 (2003).
9. T. Hoshina, H. Kakemoto, and T. Tsurumi, *J. Appl. Phys.*, **99**: 054311 (2006).
10. P. Badheka, L. Qi, and B. Lee, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **26**: 1393 (2006).
11. M. Boulos, S. Guillemet-Fritsch, and F. Mathieu, *Solid State Ionics*, **176**: 1301 (2005).
12. C. Xiao, Z. Chi, and W. Zhang, *J. Phys. and Chem. of Solids*, **68**: 311 (2007).
13. F. Baeten, B. Derks, W. Coppens, and E. Kleff, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **26**: 589 (2006).
14. D. F. K. Hennings, C. Metzmacher, and B. S. Schreinemacher, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **84**: 179 (2001).