

О.М.Суслов, С.Д.Кобилянська, В.В.Трачевський, А.Г.Білоус

ПОЛЕСТЕРИФІКАЦІЯ ТА КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ ПРИ СИНТЕЗІ ТИТАНАТІВ ЗОЛЬ–ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Золь–гель методом отримано нанорозмірні порошки твердих розчинів титанатів лантану–літію (LLTO) та барію–стронцію (BSTO) зі структурою перовськіту. На основі проведених досліджень запропоновано модель будови координаційних полімерів, що утворюються в золь–гель системі. Показано, що при використанні золь–гель методу формування твердих розчинів відбувається в одну стадію при відносно низьких температурах.

ВСТУП. Титанати лужних, лужно- та рідкісноземельних елементів і їх похідні зі структурою перовськіту знаходять широке застосування в сучасній техніці. На їх основі отримані матеріали з широким набором функціональних властивостей, зокрема іонні провідники та діелектрики [1], серед них особливу увагу привертають титанати лантану–літію (LLTO) зі структурою дефектного перовськіту, літій-іонна провідність яких відкриває перспективи залучення їх до розробки компонентів електрохімічних джерел енергії [2]. Серед діелектриків практично значущі характеристики мають тверді розчини титанатів барію–стронцію (BSTO), сегнетоелектричні властивості, прияманні їм, можуть бути використані при створенні конденсаторів, пристроїв з динамічною пам'яттю та електрокерованих компонентів радіотехніки [3]. Синтез зазначених систем здійснюється переважно методом твердофазних реакцій (ТФР), що дозволяє точно контролювати стехіометрію хімічного складу матеріалів [3–5]. Однак за цим методом перебіг реакцій відбувається при високих температурах та протягом тривалого часу, до того ж отримані при цьому порошки характеризуються значним розміром часток ($d \geq 1$ мкм) і їх спікання в подальшому відбувається при високих температурах, що для літійвмісних матеріалів пов'язане з втратами літію через випаровування [6]. Синтез за золь–гель методом (варіант Печіні) проходить при низьких температурах з утворенням кінцевих продуктів у вигляді нанорозмірних порошоків з високим ступенем хімічної та фазової однорідності [7, 8]. Золь–гель метод дозволяє також отримувати стабільні розчини, які можуть бути використані при виготовленні плівкових матеріалів [7].

Проте в літературі обмаль даних щодо процесів утворення золь–гель систем при отриманні титанатів лужних, лужно- та рідкісноземельних елементів, а наявні відомості суперечливі та потребують перевірки. Зокрема, у статті [7] наведено дані щодо утворення полімерних сполук як матриці для синтезу перовськітів методом Печіні, але відсутня інформація про координаційне оточення іонів металів. У роботі [9] припускається утворення семичленних циклів у координаційній сфері іонів Ti^{4+} , що, за правилом Чугаєва, мало ймовірно [10]. Для свідомого ініціювання хімічних перетворень при реалізації золь–гель технології з метою створення матеріалів із заданими властивостями актуальними є дослідження процесів, які відбуваються в розчинах на різних стадіях синтезу.

Тому в роботі досліджено процеси, що супроводжують золь–гель синтези титанату лантану–літію та барію–стронцію зі структурою перовськіту, отримання та дослідження наночасток їх твердих розчинів.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. В якості вихідних реагентів використані $BaCO_3$, $SrCO_3$, Li_2CO_3 та La_2O_3 марки ос.ч., розчин діацетилацетонатдізопропілату титану (VI) в ізопропанолі, лимонна кислота (СА, H_3CitH_2O), етиленгліколь (ЕГ) (х.ч.) і “льодяна” оцтова та концентрована азотна кислоти кваліфікації х.ч. як компоненти реакційного середовища. Для формування полімерного гелю лимонну кислоту розчиняли в етиленгліколі у мольному співвідношенні СА : ЕГ = 1:8, суміш спочатку нагрівали до появи жовтого забарвлення (реакція поліконденсації [4]), потім охолоджували до кімнатної температури. Для отримання титанату лантану–лі-

тію до гелю полімерної матриці додавали розчини діацетилацетонатдіізопропілату титану (VI) в ізопропанолі та нітрати лантану та літію, отримані розчиненням стехіометричної кількості оксиду лантану та карбонату літію в азотній кислоті. У випадку титанату барію-стронцію реакційну суміш готували введенням у систему з полімерним гелем розчинів діацетилацетонатдіізопропілату титану (VI) в ізопропанолі та ацетатів барію і стронцію (одержані розчиненням відповідних карбонатів в оцтовій кислоті). Леткі компоненти реакційної суміші видаляли випаровуванням з подальшим піролізом сухого залишку при 400 °С. Продукти перетворень після прожарювання в інтервалі температур 500—1000 °С були об'єктами подальших досліджень.

Зазначені полімерні золь-гель розчини вивчали методами інфрачервоної спектроскопії (ІЧ) (Spectrum 100 Perkin Elmer) та ядерного магнітного резонансу (ЯМР ^{13}C AVANCE 400 Bruker). Одержані порошки досліджували методом термічного аналізу (TGDTA92 Setaram). Фазовий склад отриманих продуктів визначали методом рентгенофазового аналізу (РФА, ДРОН-4). Мікросструктуру порошків досліджували методом елек-

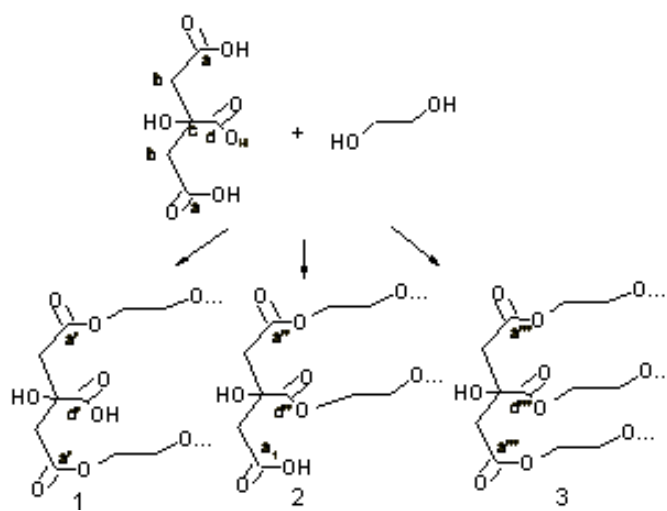


Схема 1.

тронної мікроскопії (ТЕМ, SELMI ПЕМ-125К).

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. При взаємодії лимонної кислоти з етиленгліколем можливе утворення двох типів лінійних полімерів (продукти поліестерифікації 1, 2) та одного розгалуженого (продукт 3) (схема 1) [7].

Результати аналізу спектрів ЯМР ^{13}C показали, що полімерна матриця містить всі три продукти (рис. 1,а, крива 2). Про це свідчить наявність у спектрі поліестеру сигналів карбоксильних (a'' , d'') та естерних (a''' , d''' та d'''') груп (схема 1; рис. 1,а, крива 2).

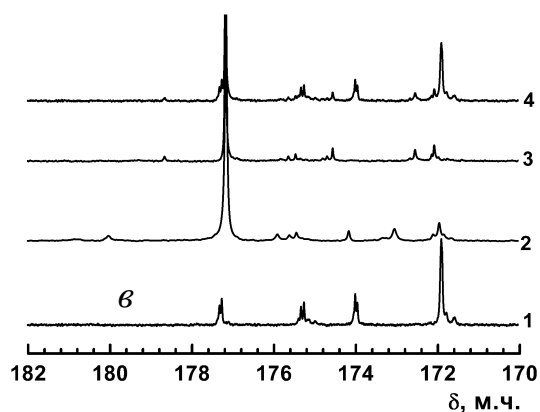
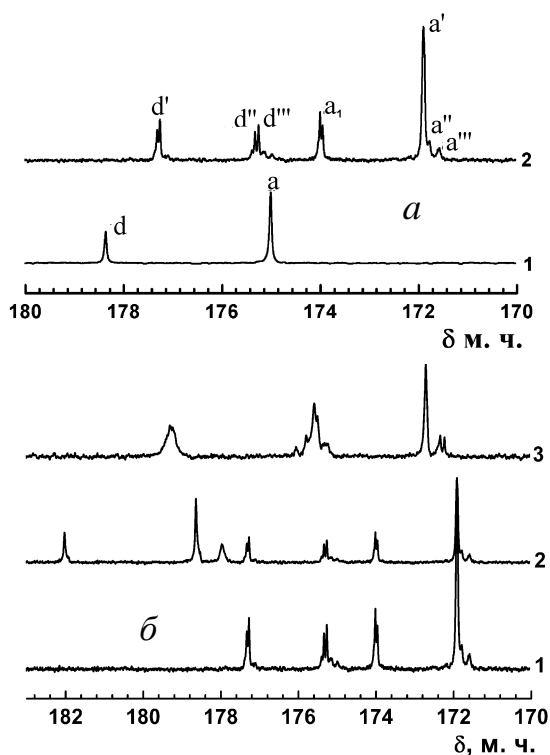


Рис. 1. ЯМР ^{13}C спектри: *a* — лимонної кислоти (1) та продукту поліконденсації лимонної кислоти з етиленгліколем (2); *б* — полімерної матриці (1) та полімерної матриці в присутності іонів Ti^{4+} (2) та La^{3+} (3); *в* — продуктів взаємодії лимонної кислоти з етиленгліколем (1), лимонної кислоти з етиленгліколем і барієм (2), стронцієм (3), літієм (4).

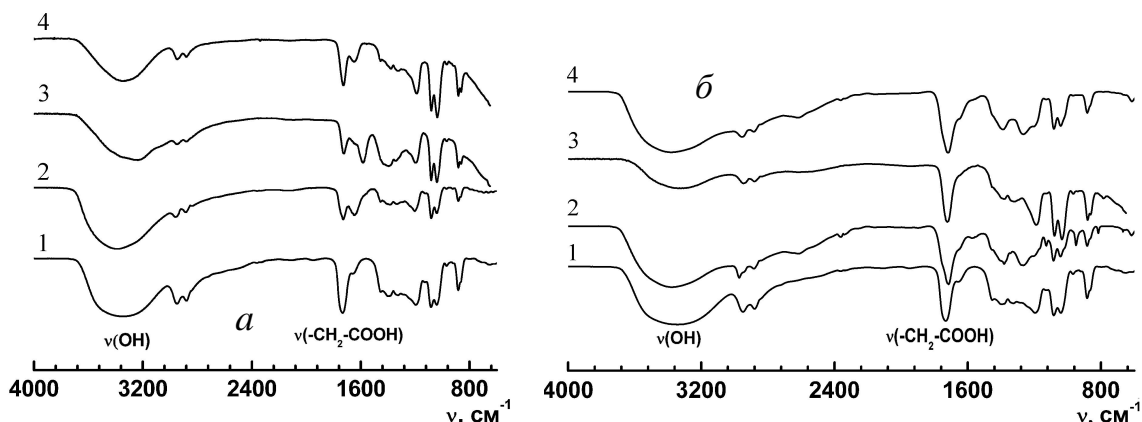


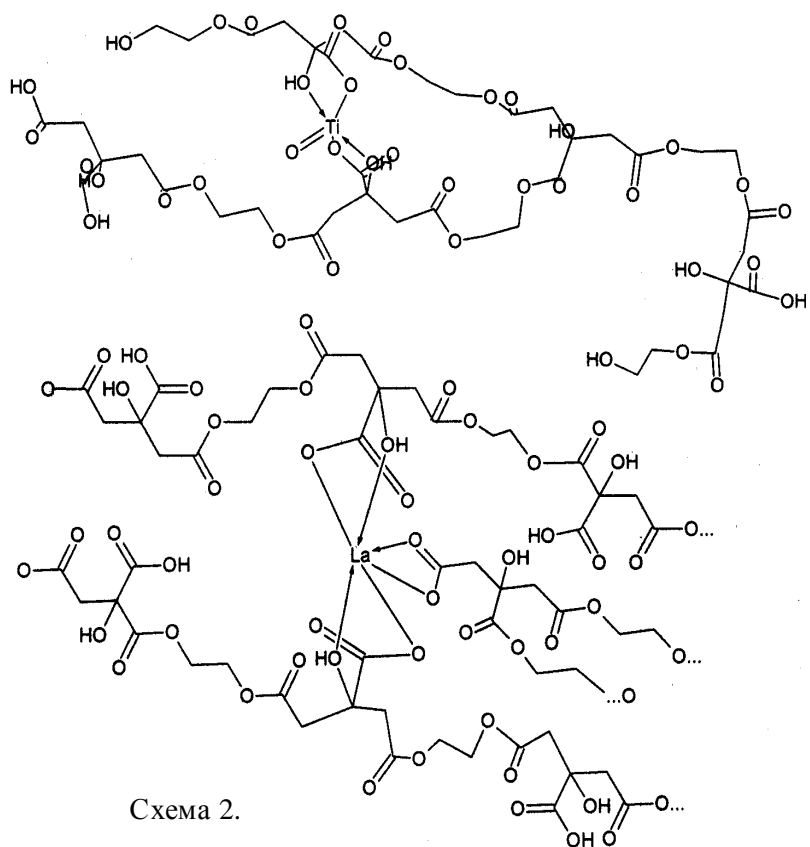
Рис. 2. ІЧ-спектри золь-гель розчинів: *a* — лимонної кислоти в етиленгліколі до полімеризації (1), полімерної матриці (2), продуктів взаємодії полімерної матриці з іонами La^{3+} (3) та Ti^{4+} (4); *б* — полімерної матриці (1), полімерної матриці з Ba^{2+} (2), Si^{2+} (3) та Li^{+} (4).

За даними спектрів ЯМР ^{13}C показано також, що при введенні до складу полімерного гелю розчинів сполук Ti^{4+} , Zr^{4+} та La^{3+} формуються полімерні гетерометальні комплекси за рахунок утворення зв'язків між іонами металів та карбоксильними групами при четвертинному атомі карбону, які не приймають участі в реакції поліестерифікації. Зокрема, при введенні в полімерний гель сполук Ti^{4+} спостерігається зміна значення хімічного зсуву сигналу відзначеної карбоксильної групи (від 177.2 до 182.0 м.ч.) і менш суттєве зміщення сигналів карбонільних груп (від 174.0 і 175.2 до 177.6 і 178.4 м.ч. відповідно), що беруть участь в утворенні поліестеру (рис. 1,б, крива 2) за рахунок перерозподілу електронної густини між атомами кисню карбоксильної та гідроксильної груп при четвертинному атомі карбону.

При введенні до полімерного гелю сполук La^{3+} спостерігається суттєва зміна характеру спектру (рис. 1,б, крива 3): в координації до іона металу, на відміну від титану (IV), беруть участь як карбоксильна група при четвертинному атомі карбону, так і карбоксильні групи, не задіяні в реакції етерифікації [11].

Іони барію, стронцію та літію при взаємодії з полімерною матрицею на основі лимонної кислоти

та етиленгліколю, згідно з даними ЯМР-спектроскопії (рис. 1,б, криві 2–4), на відміну від іонів титану та лантану, не утворюють гетерометальних комплексів: зміна положень сигналів карбонільних груп при введенні в полімерний гель іонів відповідних металів відсутня.



В ІЧ-спектрах продуктів взаємодії лимонної кислоти з етиленгліколем ідентифікуються широкі смуги на $3200\text{--}3400\text{ см}^{-1}$ і близько 1635 см^{-1} (рис. 2, крива 1), пов'язані з наявністю води та надлишку етиленгліколю. Можна відзначити внесок недисоційованої ОН-групи СА, EG та продуктів їх взаємодії, також вносять вклад в інтенсивність смуги на $3200\text{--}3400\text{ см}^{-1}$. Наявність груп COO^- , координованих з іонами металів, підтверджується присутністю смуг поглинання при 1605 і 1400 см^{-1} ($\nu_{as}(\text{COO}^-)$ і $\nu_s(\text{COO}^-)$), що відповідають системам з La^{3+} і Ti^{4+} (рис. 2,а, криві 2–4), однак їх відсутність у спектрах систем з Li^+ , Ba^{2+} і Sr^{2+} (рис. 2,б, криві 2–4) свідчить про відсутність координаційних зв'язків іонів Li^+ , Ba^{2+} і Sr^{2+} з компонентами полімерних гелів. Різниця значень частот асиметричних (ν_{as}) та симетричних (ν_s) коливань показує, що COO^- координуються до іонів Ti^{4+} монодентатно [9], а у випадку з La^{3+} можлива бідентатна координація [11]. Наявність плеча при 1731 см^{-1} , а також смуги при $1195\text{--}1225\text{ см}^{-1}$, які при цьому спостерігаються в спектрі, узгоджується з припущенням їх відповідності $\nu(\text{C}=\text{O})$ та $\nu(\text{C}-\text{O})$ з естерної групи. На основі отриманих даних запропоновано модель будови полімерних гомо- та гетерометальних комплексів (див. схему 2).

Одержані в результаті послідовних перетво-

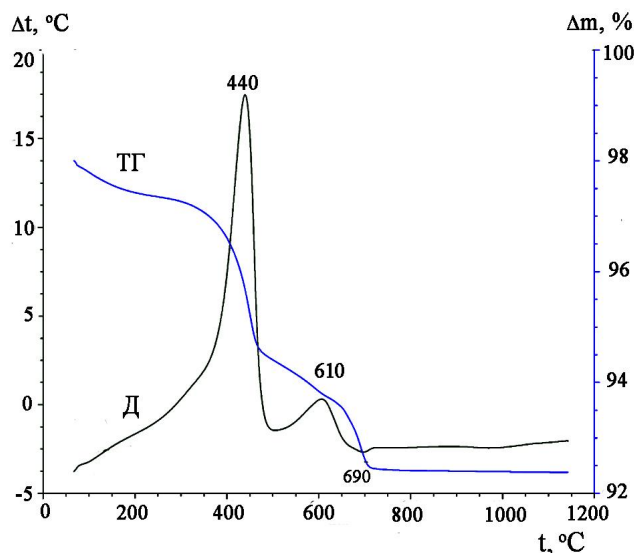


Рис. 3. Типові криві диференційно-термічного та термогравіметричного аналізу прекурсору титанатів лантану–літію та/чи барію–стронцію, отриманих золь-гель методом.

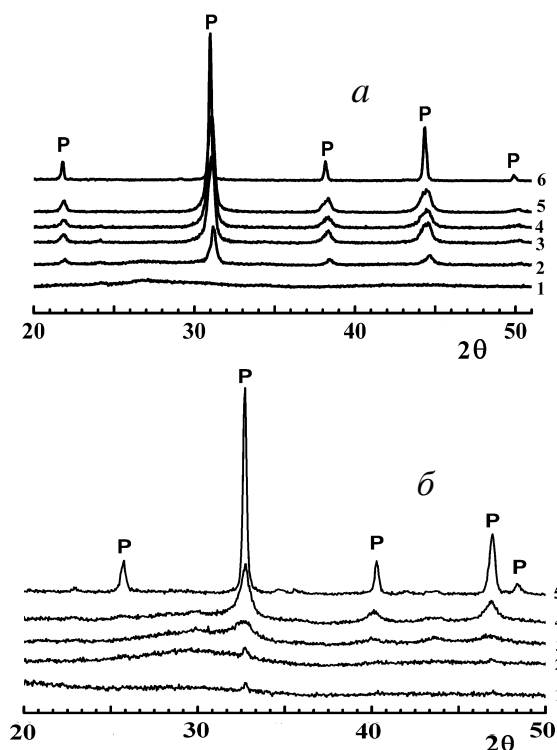


Рис. 4. Рентгенограми прекурсору для отримання BSTO (а) та LLTO (б) при різних температурах термообробки: 1 – 500, 2 – 600, 3 – 700, 4 – 800, 5 – 900, 6 – 1000 °С (а); 1 – 300, 2 – 500, 3 – 600, 4 – 700, 5 – 900 °С (б). P — перовськітна фаза.

рень після упарювання та наступного піролізу порошки прекурсору використовували для подальших досліджень.

Згідно з даними термічного аналізу (рис. 3), екзофект при 440 °C пов'язаний з деструкцією та окисненням органічних компонентів, екзофект при 600 °C обумовлений окисненням аморфного вуглецю. Ці висновки узгоджуються з даними РФА, за якими при температурах вище 600 °C на дифрактограмах присутні лише піки, що відповідають фазам титанатів зі структурою перовськіту (рис. 4,а,б). Результати рентгенофазового аналізу LLTO та BSTO після термообробки (рис. 4) свідчать про початок кристалізації перовськітної фази при 600 °C у випадку BSTO та при 700 °C для LLTO без утворення проміжних фаз, що не характерно для фізико-хімічної еволюції систем при застосуванні інших методів синтезу, зокрема твердофазних реакцій та осадження з розчинів [3, 12].

Для визначення розмірів синтезованих часток проведено електронно-мікроскопічні дослідження наночастинок при температурі кристалізації перовскітної фази 700 °С (рис. 5). Встановлено, що частки LLTO є нанорозмірними і їх розмір дорівнює 10—20 нм (рис. 5,а), в той час як частки BSTO характеризуються розміром 20—40 нм (рис. 5,б).

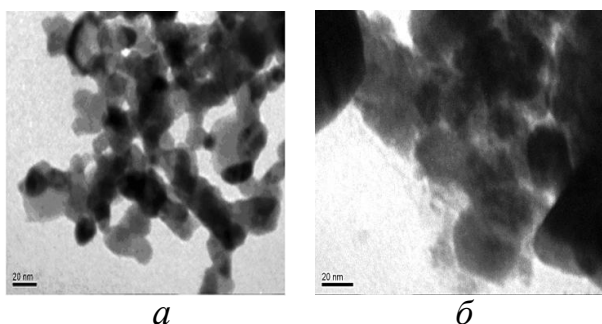


Рис. 5. Мікрофотографії наночастинок LLTO (а) та BSTO (б), синтезованих золь-гель методом. $T = 700$ °С.

ВИСНОВКИ. Таким чином, за золь-гель методом отримано титанати лантану-літію та барію-стронцію зі структурою перовскіту. Показано, що йони Ti^{4+} координують переважно карбоксильні та гідроксильні групи при четвертинному атомі карбону лимонної кислоти, не задіяні в реакції поліестерифікації. При цьому карбоксильні групи координуються виключно монодентатно. У випадку La^{3+} можлива координація до кінцевих груп лимонної кислоти, а карбоксильні групи координуються як моно-, так і бідентатні ліганди. При узагальненні результатів запропоновано модель будови координаційних полімерів. Знайдено, що при золь-гель синтезі утворення твердих розчинів титанатів лантану-літію та барію-стронцію відбувається в одну стадію при відносно низьких температурах (700 °С у випадку LLTO та 600 °С — для BSTO). Отримані порошки характеризуються розміром часток 10—200 (LLTO) та 20—40 нм (BSTO).

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І.Вернадського НАН України, Київ
Інститут металофізики ім. Г.В.Курдюмова
НАН України, Київ

РЕЗЮМЕ. Золь-гель методом получені наноразмерные порошки твердых растворов титанатов лантана-лития (LLTO) и бария-стронция (BSTO) со структурой перовскита. На основе проведенных исследований предложена модель строения координационных полимеров, образующихся в золь-гель системе. Показано, что при использовании золь-гель метода формирование твердых растворов происходит в одну стадию при относительно низких температурах.

SUMMARY. Nanosized powders of solid solutions of lanthanum-lithium (LLTO) and barium-strontium (BSTO) titanates with perovskite structure have been obtained by sol-gel method. Model of coordination structure of polymers formed in the sol-gel system have been proposed. It has been shown that using the sol-gel method of forming solid solutions occurs in a single step and at relatively low temperatures.

ЛІТЕРАТУРА

1. Фесенко Е.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. -М.: Атомиздат, 1972.
2. Иванов-Шуц А.К., Мулин И.В. Ионика твердого тела: В 2т. -СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2000. -Т. 1.
3. Tagantsev A.K., Sherman V.O., Astafiev K.F. et al. // J. Electroceram. -2003. -**11**, № 1-2. -P. 5—66.
4. Белоус А.Г., Новицкая Г.Н., Полянецкая С.В., Горникова Ю.И. // Неорган. материалы. -1987. -**23**, № 3. -С. 470—472.
5. Bohnke O. // Solid State Ionics. -2008. -**179**, № 1-6. -P. 9—15.
6. Belous A., Yanchevskiy O., Vynov O. et al. // J. Chem. Materials. -2004. -**16**, № 7 -P. 407—417.
7. Kakhana M.J. // Sol-Gel Sci. Technol. -1996. -**6**, № 1. -P. 7—55.
8. Pat. 3330697 United State C04B35/26; C04B35/46; C04B35/468. -Publ. 07.11.1967.
9. Todorovsky D.S., Getsova M.M., Wawer I., et al. // Materials Lett. -2004. -**58**, № 8. -P 3559—3563.
10. Харитонов Ю.Я. // Сорос. образоват. журн. -1996. -№ 1. -С. 48—56.
11. Vanhoyland G., Pagnaer J., D'Haen J. et al. // J. Solid State Chem. -2005. -**178**, № 6. -P 166—171.
12. Belous A., Gavrilenko O., Pashkova O. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. -2008. -**33**, № 7. -P. 4792—4796.

Надійшла 28.05.2014