

Г. Г. Эмелло, доцент; Т. А. Шичкова, доцент;
Л. А. Башкиров, профессор

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ЛЕГИРОВАННОГО ОКСИДОМ МАРГАНЦА ТИТАНАТА-СТАННАТА БАРИЯ $Ba_{1-x}Mn_xTi_{0,9}Sn_{0,1}O_3$ ($x = 0,001; 0,002; 0,003$)

Sol-gel method of synthesis of semiconducting barium titanate-stannate doped by manganese is developed. It is established that the ceramics based on the modified barium titanate has a pistor effect.

В последние годы наблюдается интенсивное развитие ультраструктурной технологии неорганических материалов. Это обусловлено особыми свойствами наноразмерных частиц неорганических веществ, а также необходимостью решения сложных технических задач в области конструкционной керамики.

Важным разделом ультрадисперсной технологии является использование золь-гель процесса. Этот метод позволяет регулировать размер частиц, обеспечивает хорошее смешение компонентов, для него характерно отсутствие пыления.

Целью данной работы явилось получение мелкодисперсных частиц титаната-станната бария, легированного оксидом марганца. Данная работа является продолжением ряда работ, проводимых на кафедре физической и коллоидной химии БГТУ по получению позисторной керамики на основе титаната бария.

Для синтеза титаната-станната бария был выбран золь-гель метод. Очень часто при разработке золь-гель метода используют нитраты требуемых металлов, а коллоидные частицы золь получают в виде цитратов металлов [1, 2]. Нами для приготовления многокомпонентных водных растворов были использованы треххлористый титан $TiCl_3$ (15%-ный раствор в соляной кислоте), хлорид бария $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, хлорид олова $SnCl_4 \cdot 5H_2O$, нитрат марганца $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, лимонная кислота. Из солей бария, олова и марганца готовили водные растворы с заданными концентрациями. Путем их смешивания (с учетом стехиометрического соотношения по металлам для получения фаз состава $Ba_{1-x}Mn_xTi_{0,9}Sn_{0,1}O_3$, где $x = 0,001; 0,002; 0,003$) готовили многокомпонентный истинный раствор (раствор 1).

Так как добавление к данному раствору солянокислого раствора треххлористого титана приводит к выпадению осадка в интервале pH от 1 до 10, поэтому предварительно получали комплексные соединения титана.

Известно, что ионы титана (III) и титана (IV) склонны к комплексообразованию с α -оксикислотами, пировиноградной и щавелевой кислотами [3]. Взаимодействие в системе титан (III) – лимонная кислота изучено в работах [4, 5]. Так как в нашей системе присутствует ли-

монная кислота, то мы ее использовали для перевода титана в комплексные соединения.

В 15%-ный раствор титана в соляной кислоте вводили комплексообразователь. После наступления равновесия полученная смесь представляла собой истинный раствор (раствор 2). Если к раствору 1 добавлять раствор 2, то получается «белый» золь с легким желтоватым оттенком. В области pH = 1–10 данный золь является устойчивым, то есть не выпадает в осадок, хотя мутность его не является постоянной при изменении pH. Значение pH растворов изменяли путем добавления 25%-ного водного раствора NH_4OH .

Нами было установлено, что если перед смешиванием pH растворов 1 и 2 довести до некоторого значения, то медленное (по маленьким порциям) добавление раствора 1 к раствору 2 приводит к получению истинного раствора 3. Были получены растворы 3, соответствующие различным стехиометрическим соотношениям по металлам для получения фаз $Ba_{1-x}Mn_xTi_{0,9}Sn_{0,1}O_3$: вариант I – $x = 0,001$; вариант II – $x = 0,002$; вариант III – $x = 0,003$. Образование золь и гелей в многокомпонентных растворах происходило на стадии их выпаривания на водяной бане при температуре 333–343 К. Для перевода золь в гель необходимо присутствие в системе органического связующего, повышающего вязкость системы. Эту функцию выполнял этиленгликоль, который уже неоднократно использовался для этих целей, в том числе и нами [2, 6].

Полученные гели высушивали в сушильном шкафу до постоянной массы, постепенно повышая температуру до 523 К, ксерогели растирали в агатовой ступке до порошков и делали их рентгенофазовый анализ на рентгеновском аппарате ДРОН-3М (излучение $Cu-K_\alpha$). Проведенный анализ показал, что полученные порошки являются рентгеноаморфными.

Затем осуществляли термообработку порошков в печи на воздухе при различных температурных режимах и также проводили рентгенофазовый анализ. Установлено, что формирование фазы метатитаната бария в исследуемой системе начинается при 723 К. Однофазный образец кристаллического титаната бария $BaTiO_3$ образуется при температуре 1273 К. С помощью программного обеспечения по рефлексам рентгенограмм рассчитаны параметры его кристаллической ре-

шетки. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными для тетрагональной модификации кристаллического титаната бария со структурой перовскита.

Из порошков, полученных по трем вариантам по разработанному золь-гель методу, были сформованы таблетки и произведен их обжиг в печи на воздухе при температуре 1373 К в течение трех часов.

Установлено, что введение в кристаллическую решетку титаната станната бария ионов марганца в количестве 0,1–0,3 ат. % переводит его из диэлектрического состояния в полупроводниковое. Известно, что метатитанат бария является диэлектриком с удельным электросопротивлением 10^{10} – 10^{11} Ом·м при комнатной температуре, в то время как полученные нами с использованием разработанного золь-гель метода образцы твердого раствора $Ba_{1-x}Mn_xTi_{0,9}Sn_{0,1}O_3$ имеют значения удельного электросопротивления $1,8 \cdot 10^6$; $5,1 \cdot 10^5$; $8,8 \cdot 10^5$ Ом·м соответственно при $x = 0,001$; $0,002$ и $0,003$.

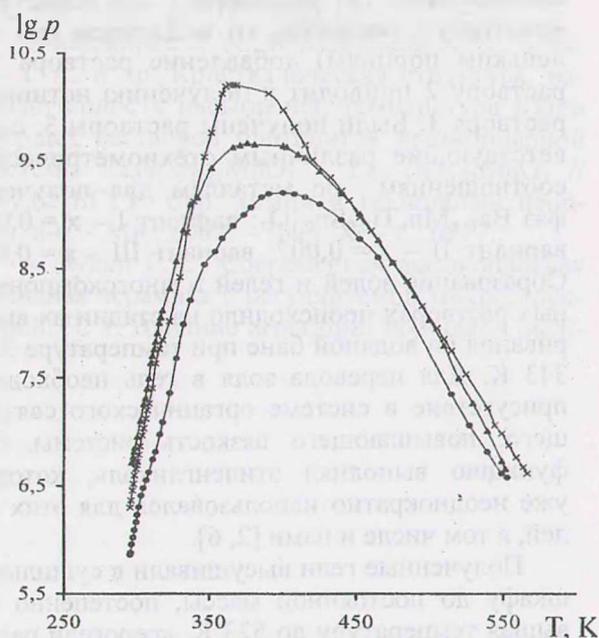


Рисунок. Температурная зависимость удельной электропроводности образцов легированного марганцем титаната-станната бария

Исследована температурная зависимость электросопротивления спеченных образцов в интервале температур 290–550 К в процессе нагревания образцов и в процессе их охлаждения. Установлено, что кривые нагревания практически совпадают с кривыми охлаждения для всех испытанных образцов, то есть гистерезис отсутствует.

На рисунке представлены кривые в координатах $\lg \rho - T$, полученные для процесса нагревания образцов с различным содержанием легирующей добавки (марганца). Установлено, что все полученные с использованием золь-гель метода образцы, обладают позисторным эффектом в интервале температур 290–420 К. Величина позисторного эффекта составила 3,5–4 порядка.

Литература

1. Зубковская В. Н., Вишняков А. В., Филатов А. В. Синтез и некоторые свойства манганита лантана, легированного стронцием, европием и церием // Журн. неорган. химии. – 2000. – Т. 45, № 4. – С. 575–580.
2. Шичкова Т. А., Эмелло Г. Г. Золь-гель метод получения мелкодисперсных порошков ферромагнитного твердого раствора манганита лантана, легированного свинцом // Труды БГТУ. Сер. химии и технологии неорган. в-в. – Мн., – 2003. – Вып. XI. – С. 17–26.
3. Глебов А. Н., Сальников И. Ю. Тартратные, цитратные, малатные комплексы титана (III) // Журн. неорган. химии. – 1985. – Т. 30. – Вып. XII. – С. 3059–3061.
4. Черная Н. В., Мятяшев В. Г., Набиванец Б. И. Взаимодействие в системе титан (III) – лимонная кислота // Укр. хим. журн. – 1988. – Т. 54, № 11. – С. 1177–1179.
5. Степановских Е. И., Фофанов Г. М., Китаев Г. А. Изучение комплексобразования титана (III) с лимонной кислотой // Журн. неорган. химии. – 1979. – Т. XXIV. – Вып. IV. – С. 941–945.
6. Эмелло Г. Г., Шичкова Т. А., Башкиров Л. А. Золь-гель метод получения полупроводникового титаната бария, легированного оловом и неодимом // Труды БГТУ. Сер. химии и технологии неорган. в-в. – Мн., 2004. – Вып. XII. – С. 52–55.