

*На правах рукописи*



Фоменко Евгения Александровна

**НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ СТАННАТОВ,  
ТИТАНОСТАННАТОВ, ЦИРКОНОСТАННАТОВ (IV) И СВОЙСТВА  
МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

Специальность 02.00.01 – «Неорганическая химия»

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Ростов – на- Дону  
2006

Работа выполнена в Ростовском государственном университете на кафедре  
общей и неорганической химии

**Научный руководитель:** доктор технических наук, профессор  
Нестеров Алексей Анатольевич

**Официальные оппоненты:** доктор химических наук, профессор  
Мальцев Василий Терентьевич;  
кандидат химических наук, доцент  
Савенкова Мария Андреевна

**Ведущая организация:** ОАО «ЭЛПА», г. Москва

Защита диссертации состоится «18» мая 2006 г. в 14.00 час. на заседа-  
нии диссертационного совета К.212.208.05 в Ростовском государственном  
университете (РГУ) по адресу: 344090, г. Ростов-на-Дону,  
ул. Зорге, 7, 217 аудитория химического факультета РГУ.

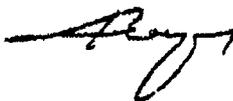
С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке РГУ по адресу:  
ул. Пушкинская, 148

Отзывы в двух экземплярах просим направлять по адресу: 344090, г. Ростов-  
на-Дону, ГСП-71, ул. Зорге, 7, химический факультет РГУ

Автореферат разослан «11» апреля 2006 г.

Ученый секретарь диссертационного Совета,

д.х.н., профессор



**В.В.Кузнецов**

2006A  
8022

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

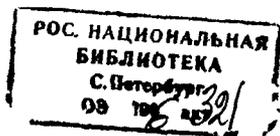
**Актуальность работы.** Оксидные фазы со структурой перовскита, содержащие Sn(IV), являются основой целого ряда высокоэффективных керамических пьезоматериалов. Однако, широкое практическое использование последних тормозится низкой воспроизводимостью электрофизических параметров (ЭФП) пьезокерамики данного типа и изменением этих параметров во времени.

Анализ причин, вызывающих указанные недостатки, позволил установить, что они связаны с нарушением состава фаз в процессе высокотемпературного твердофазного синтеза (ВТФС), который является первым этапом технологии оксидных пьезоматериалов. В частности, высокие температуры процессов и пониженное парциальное давление кислорода (за счет использования в качестве прекурсоров карбонатов s- и p- элементов), приводит к частичному разложению  $\text{SnO}_2$  и испарению легколетучих оксидов p-элементов. В связи с этим, в системе формируются фазы с неконтролируемой дефектностью как по катионной, так и анионной подрешеткам. Указанные недостатки ВТФС трудноустраняемы, что делает актуальной задачу поиска низкотемпературных способов синтеза указанных выше фаз и установления влияния способа синтеза на их структуру и свойства.

**Цель работы** заключается в создании физико – химических и технологических основ низкотемпературного синтеза станнатов, титаностаннатов и цирконостаннатов кальция, стронция, бария и свинца, а также твердых растворов на их основе, исследовании влияния природы прекурсоров и режимов процессов на кристаллографическое строение формирующихся фаз и ЭФП керамических материалов на их основе.

Достижение поставленной цели включало:

- определение составов гидроксидов Sn(IV), осажденных из хлоридных и нитратных растворов;
- исследование сорбционных свойств  $\alpha$  - форм  $\text{SnO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$  по отношению к катионам  $\text{Me}^{2+}$  ( $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$ ) и выявление факторов, способных изменять их сорбционную емкость ( $\epsilon$ );
- изучение процессов взаимодействия гидроксидов Sn(IV) с растворами и суспензиями  $\text{Me}(\text{OH})_2$  ( $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ );
- определение условий формирования перовскитных фаз в процессах взаимодействия  $\alpha\text{-SnO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$  и  $\alpha\text{-Э}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Э} = \text{Ti}, \text{Zr}$ ) с растворами и суспензиями  $\text{MeA}_2$  ( $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{A} = \text{OH}^-, \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-, \text{CH}_3\text{COO}^-$ ), а также с  $\text{PbO}$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ;



- установление влияния различных факторов (вид, состав и концентрация прекурсоров, температура) на кристаллографические характеристики образующихся перовскитных фаз;

- определение пригодности полученной мелкодисперсной шихты для изготовления керамических образцов и изучение из ЭФП.

#### Научная новизна.

Получен новый экспериментальный материал, позволивший определить влияние молярной концентрации ( $C_m$ ) прекурсоров,  $pH_{\text{осаждения}}$  и способов отмывки на состав и сорбционную емкость ( $\epsilon$ )  $\alpha$ -форм гидроксидов Sn(IV). Показано, что  $\epsilon$   $\alpha$ - $\text{SnO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$  по отношению к ионам  $[\text{Me}(\text{OH})_2]^{2+}$  ( $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$ ) предопределяется условиями получения сорбента, размерами сорбируемых катионов и их электронной структурой,  $pH$  раствора или суспензии сорбата, а также составом анионов, входящих в сорбат. Впервые показана возможность образования перовскитных и пироклорных фаз типа  $\text{MeSnO}_3$ ,  $\text{Me}_{1-y}\text{Me}_y'\text{SnO}_3$ ,  $\text{Me}\text{Э}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ ,  $\text{Me}_{1-y}\text{Me}_y'\text{Э}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$  (где  $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$  и  $\text{Э} = \text{Ti}, \text{Zr}$ ) в процессе взаимодействия  $\alpha$ - $\text{SnO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$  и  $\alpha$ - $\text{Э}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$  с растворами и суспензиями нитратов, оксалатов и гидроксидов  $\text{Me}^{2+}$ , а также с  $\text{PbO}$  при температурах 20 - 350°C. Низкотемпературными методами синтеза получены фазы 16 двойных систем типа:  $\text{MeSnO}_3 - \text{PbЭO}_3$ ,  $\text{MeSnO}_3 - \text{CaЭO}_3$ ,  $\text{MeSnO}_3 - \text{SrЭO}_3$  и  $\text{MeSnO}_3 - \text{BaЭO}_3$  ( $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$  и  $\text{Э} = \text{Ti}, \text{Zr}$ ) и установлено, что их кристаллографические характеристики зависят от состава прекурсора и изменяются с ростом температуры обжига. Разработан способ предварительной обработки низкотемпературной шихты, позволяющий изготавливать керамические материалы с плотностью не ниже 93% от теоретической. ЭФП таких образцов значительно превышает аналогичные параметры керамики того же состава, изготовленной по традиционной технологии.

Практическая значимость. Полученные результаты значительно расширяют представления о химических свойствах и химической активности  $\alpha$ -форм гидроксидов Sn(IV); определяют пути повышения их сорбционной емкости, вносят определенный вклад в понимание влияния кинетических и термодинамических факторов на процессы формирования перовскитных фаз при низкой температуре. Разработанные методы синтеза станнатов, титаностаннатов и цирконостаннатов s- и p-элементов позволяют не только снизить температуру синтеза указанных фаз, но и значительно повысить ЭФП керамических материалов данной группы. Керамические образцы состава  $\text{Pb}_{0.76}\text{Ca}_{0.24}\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$  прошли испытания в НКТБ «Пьезоприбор» г. Ростова – на – Дону, разработана техдокументация для их мелкосерийного производства.

**В представленной работе автор защищает:**

- новый фактический материал по составу фаз, осаждаемых аммиаком из хлоридных и нитратных растворов соединений Sn(IV) различной концентрации при температуре 0 - 7°C, pH<sub>конечн</sub> от 3 до 8 и отмытых различными способами;

- впервые полученные доказательства того, что  $\epsilon$   $\alpha$ -SnO<sub>2</sub>·zH<sub>2</sub>O зависит как от способа его получения, так и от характеристик сорбата (C<sub>м</sub>, катионный и анионный состав);

- методики низкотемпературного синтеза перовскитных и пироклорных фаз состава MeSnO<sub>3</sub>, Me<sub>1-y</sub>Me<sub>y</sub>'SnO<sub>3</sub>, MeЭ<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>3</sub>, Me<sub>1-y</sub>Me<sub>y</sub>'Э<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (где Me = Ca, Sr, Ba, Pb и Э = Ti, Zr), основанные на взаимодействии бифункциональных свойств  $\alpha$ -форм - SnO<sub>2</sub>·zH<sub>2</sub>O и  $\alpha$ -Э<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>2</sub>·zH<sub>2</sub>O с растворами и водными суспензиями солей и гидроксидов Me<sup>2+</sup>, а также PbO, протекающие в интервале температур 20 - 350°C;

- новые данные, подтверждающие роль режимов синтеза и размерных эффектов на кристаллографическое строение перовскитных и пироклорных фаз.

- способы подготовки низкотемпературной шихты и свойства керамики, изготовленной на ее основе.

**Апробация работы.** Результаты диссертационной работы были представлены на V Международной конференции «Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики» (Саратов, 24 – 28 июня 2002 г); на X Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 15 – 18 апреля 2003 г); на Международном симпозиуме «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» ОДРО-2003 (Сочи, 8-11 сентября 2003 г); на XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Казань, 21 – 26 сентября 2003 г); на Второй международной научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Экология и научно-технический прогресс» (Пермь, 2004 г); на II международной научно-технической конференции «Материалы и технологии XXI века» (Пенза, 25 – 26 февраля 2004 г); на II Всероссийской научно-практической конференции «Химическое загрязнение среды обитания и проблемы экологической реабилитации нарушенных экосистем» (Пенза, 25 – 26 марта 2004 г); на Міжнародній конференції студентів та аспірантів, присвячена 75-річчю з дня народження академіка О.В. Богатського «Сучасні напрямки розвитку хімії» (Одеса, 19 – 23 апреля 2004 г); на V Всероссийской конференции «Керамика и композиционные материалы» (Сыктывкар, 20 – 27 июня 2004 г); на IV Международной конференции «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии» (Кисловодск, 19 – 24 сентября 2004 г); на Всемирной науч-

ной конференции молодых ученых и студентов «Современное состояние и приоритеты развития фундаментальных проблем в регионах» (Анапа, 27 – 30 сентября 2004 г); на IV семинаре СО РАН –УрО РАН «Термодинамика и материаловедение» Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы- 2004» (Екатеринбург, 2004 г); на II Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах» («ФАГРАН-2004») (Воронеж, 10 – 15 октября 2004 г); на V Международной конференции «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии» (Кисловодск, 18 – 23 сентября 2005 г); на 8-м Международном симпозиуме «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» ODPO-2005 (Сочи, 19 – 22 сентября 2005 г).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 2 статьи в центральной печати, 4 статьи в региональных сборниках, 9 публикаций в сборниках материалов конференций и симпозиумов, 5 тезисов докладов

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, обзора литературы (Глава I), экспериментальной части (Главы II - III), обсуждения результатов (Глава IV), выводов, списка цитируемой литературы из 159 ссылок и 3 приложений. Работа изложена на 146 страницах машинописного текста, содержит 74 рисунка и 15 таблиц.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Введение** посвящено вопросам актуальности темы диссертации, целям и задачам, которые решались в процессе выполнения работы.

**В первой главе** представлен обзор литературы по вопросам:

- состав, строение и способы получения гидроксидов Sn(IV), Ti(IV) и Zr(IV);
- пути интенсификации процессов синтеза станнатов, титаностаннатов и цирконостаннатов s- и p-элементов;
- ионообменные свойства  $\text{ЭO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Э} = \text{Sn}, \text{Ti}, \text{Zr}$ );
- фазы типа перовскита (структурный тип, искажение элементарной ячейки, станнаты, титаностаннаты и цирконостаннаты со структурой перовскита).

Из обзора литературы следует, что известные методы снижения энергии активации процессов синтеза перовскитных фаз, основанные на использовании в качестве прекурсоров: а) мелкодисперсных высокодефектных оксидов; б) солей (методы термического разложения и криохимический); в) комплексных соединений d-элементов (золь-гель, гидроксометод) и т. д. либо сложны технологически, либо приводят к образованию высокодефектных продуктов реакции, непригодных для изготовления высокоэффективных пьезоматериалов, либо способствуют формированию в процессе синтеза термодинамически стабильных промежуточных фаз, разложение которых происходит только при высоких температурах (например, оксалатный синтез). Альтернативный этим способам получения перовскитных фаз может быть метод, основанный на химическом взаимодействии полимерных бифункциональных

гидроксидов (в данном случае  $\text{ЭO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Э} = \text{Sn, Ti, Zr}$ )) с солями, гидроксидами и оксидами s- и p- элементов. Однако, сорбционные ёмкости ксерогелей гидроксидов Э(IV) недостаточны для синтеза фаз состава  $\text{MeЭO}_3$  и твёрдых растворов на их основе, тогда как сведения об использовании других форм гидроксидов Sn(IV) и в качестве сорбентов, а также прекурсоров при синтезе станнатов, в известной нам литературе отсутствуют.

**Во второй главе** описаны объекты и методы исследований, способы синтеза оловых форм гидроксидов Sn(IV) в хлоридных и нитратных системах, зависимость состава осаждаемых гидроксидов от pH осаждения и концентрации прекурсора, зависимости сорбционной ёмкости синтезированных гидроксидов от способов их получения, природы и концентрации сорбата, а также условий проведения сорбции. Рассмотрены процессы взаимодействия  $\alpha\text{-SnO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$  с растворами и суспензиями гидроксидов щелочноземельных элементов и оксидом свинца (II).

В качестве прекурсора при синтезе гидроксида Sn(IV) использовался раствор  $\text{H}_2[\text{SnCl}_6]$ , концентрация которого варьировалась от 0,01M до 1M  $\alpha\text{-SnO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$  осаждался путем добавления 5 – 10% раствора  $\text{NH}_3$  к раствору  $\text{H}_2[\text{SnCl}_6]$ . В процессе осаждения гидроксида Sn(IV) температура в системе поддерживалась в пределах 0 – 7°C, а значение pH, при котором добавление  $\text{NH}_3$  в систему прекращалось, варьировалось от 3 до 8. Полученные осадки промывались на фильтре (метод I) и путем интенсивного перемешивания с дистиллированной водой (метод II) до отрицательной реакции на  $\text{Cl}^-$  в промывных водах. Полученные гидроксиды разлагали в интервале температур 50 – 500°C. Отогнанные газообразные продукты разложения растворяли в  $\text{H}_2\text{O}$  и методами химического анализа исследовали на наличие  $\text{Cl}^-$  и  $\text{NH}_4^+$ , а сухой остаток по данным РФА представлял собой  $\text{SnO}_2$  (касситерит). Часть данных по составу фаз, полученных при различных условиях и отмытых различными методами приведены в таблице 1., из которых следует, что даже при отмывке осадков в течение нескольких часов с использованием интенсивного перемешивания суспензии не удастся полностью удалить из осадка ионы прекурсора ( $\text{Cl}^-$ ) и осадителя ( $\text{NH}_4^+$ ). Использование этих форм гидроксидов Sn(IV) для синтеза станнатов приводит к образованию, наряду с искомой фазой, хлоридов щелочноземельных элементов и Pb(II), а также  $\text{SnO}_2$ . Для уменьшения мольной доли  $\text{Cl}^-$  в  $\alpha\text{-SnO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ , полученные осадки растворялись в 30 – 40% растворе  $\text{HNO}_3$ , в результате чего ионы  $\text{Cl}^-$  окислялись до  $\text{Cl}_2$  и газообразные продукты реакции удалялись из системы, чему способствовало ее нагревание в процессе реакции нейтрализации. В связи с этим, гидроксиды Sn(IV), осажденные при 0 – 7°C из нитратных растворов и отмытые на фильтре, содержали в своем составе только следовые количества  $\text{Cl}^-$ . Однако, суммарное значение мольных долей  $\text{Cl}^-$  и  $\text{NO}_3^-$  в осадках оказалось практически равным мольной доле  $\text{Cl}^-$  в гидроксиде, осажденном из хлоридных растворов. Практически

неизменными остались и мольные доли  $\text{NH}_3$  в полученных продуктах осаждения.

Таблица 1

Состав продуктов, осажденных из растворов  $\text{H}_2[\text{SnCl}_6]$  при  $T = 278^\circ\text{K}$  и отмытых дистиллированной водой до отрицательной реакции на ионы  $\text{Cl}^-$  в фильтрате

$C_m$ раствора $\text{SnCl}_4$	$\text{pH}_{\text{осажд}}$	Мольные соотношения на 1 моль $\text{SnO}_2$					
		отмывка (метод I)			отмывка (метод II)		
		HCl	$\text{NH}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	HCl	$\text{NH}_3$	$\text{H}_2\text{O}$
0,05	4	0,32	-	29,84	1,1	-	28,03
	8	0,18	0,21	20,44	0,8	0,12	22,34
0,1	4	0,29	-	25,44	0,12	0,01	29,15
	8	0,12	0,23	19,72	0,07	0,15	23,73
0,5	4	0,29	-	24,08	0,10	0,01	28,78
	8	0,15	0,19	18,2	0,06	0,13	25,14
0,8	4	0,36	-	17,33	0,09	0,01	28,12
	8	0,20	0,18	13,52	0,05	0,12	27,54

Полученные данные показывают, что определенная доля анионов прекурсоров является неотъемлемой частью получаемых гидроксидов в том случае, если  $E_{\text{связи}}$  этих анионов с центральным ионом меньше, чем у молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . Это объясняется тем, что оловые формы гидроксидов p- и d-элементов представляют собой в идеальном случае полимерные аква-гидроксо катионы и анионы прекурсоров, необходимые для выполнения условий электронейтральности систем.

Исследование сорбционных свойств  $\alpha\text{-SnO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$  по отношению к  $[\text{Me}(\text{OH})_n]^{2+}$  ( $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$ ) показали, что их сорбционная емкость зависит от pH его осаждения,  $C_m \text{ Sn(IV)}$  в исходном нитратном растворе, концентрации сорбата и его состава, а также от режима процесса (с перемешиванием сорбента в объеме системы (методика 1) или без перемешивания (методика 2)) По методике 1 раствор сорбата добавлялся к сорбенту и система перемешивалась в течение заданного времени, после чего твердая фаза отделялась фильтрованием и в фильтрате определялась остаточная концентрация  $[\text{Me}(\text{OH})_n]^{2+}$ . По методике 2 после добавления раствора сорбата к сорбенту и перемешивания системы в течение 1-2 минут суспензию оставляли на ~20 минут, наблюдая её расслаивание. После этого, через определённые промежутки времени, с помощью шприца, отбирали пробы жидкой фазы, находящейся над сорбентом, и в них определяли остаточную концентрацию ионов  $[\text{Me}(\text{OH})_n]^{2+}$ .

На рис. 1. и 2. в качестве примера показана зависимость  $\epsilon$  в моль  $\text{Ca}^{2+}$ /моль  $\text{SnO}_2$  от времени процесса при различных молярных концентрациях раствора  $\text{CaCl}_2$  (исходное соотношение в системе  $n(\text{Sn}^{2+})/n(\text{Ca}^{2+})=1:2$ ).

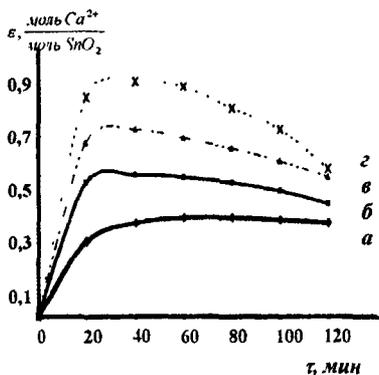


Рисунок 1. - Зависимость  $\epsilon$   $\alpha$ - $\text{SnO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$  по отношению к ионам  $\text{Ca}^{2+}$  из раствора  $\text{CaCl}_2$  при  $280^\circ\text{K}$  от времени сорбции (методика 1): а) 0,5 м; б) 1 м; в) 2,5 м; г) 5 м

$\alpha$ - $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  осажден из 0,5 М (по  $\text{SnO}_2$ ) нитратного раствора при  $\text{pH}_{(\text{конечн})} = 8$ ,  $\text{pH}_{\text{сорбата}(\text{исх})} = 7$

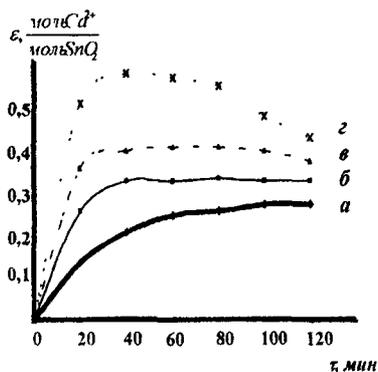


Рисунок 2. - Зависимость  $\epsilon$   $\alpha$ - $\text{SnO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$  по отношению к ионам  $\text{Ca}^{2+}$  из раствора  $\text{CaCl}_2$  при  $280^\circ\text{K}$  от времени сорбции (методика 2): а) 0,5 м; б) 1 м; в) 2,5 м; г) 5 м

Как видно из представленных данных,  $\epsilon$  сорбента пропорционально молярной концентрации сорбата, что свидетельствует о равновесном характере процесса сорбции. Более высокое значение  $\epsilon$  в системе с постоянным перемешиванием объясняется постоянным обновлением поверхности сорбента в результате механического воздействия. Одновременно было установлено, что  $\text{pH}$  растворов сорбатов в процессе сорбции снижается. Повышение в системе концентрации ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  приводит к увеличению скорости десорбции и деструкции сорбента, что объясняет экстремальный ход кривых сорбции при высоких значениях  $\epsilon$ . Для доказательства данного утверждения в системе были созданы условия, предотвращающие снижение  $\text{pH}$  в процессе сорбции - в качестве источника ионов  $[\text{Me}(\text{OH})_n]^{2+}$  были использованы растворы ацетатов рис. 3. : различия в  $\epsilon$  в случае солей сильных кислот незначительны, тогда как в присутствии ионов  $\text{CH}_3\text{COO}^-$   $\epsilon$   $\alpha$ - $\text{SnO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$  по отношению к ионам  $[\text{Ca}(\text{OH})_2]^{2+}$  через 120 минут сорбции - в 2 раза больше, чем в присутствии  $\text{Cl}^-$  или  $\text{NO}_3^-$ . Этот факт можно объяснить с учётом дополнительных данных:  $\text{pH}$  раствора  $\text{CaCl}_2$  после 120 мин. сорбции - (3,1), раствора  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  - (3,8), а раствора  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \approx (8)$ , т.е.  $\text{pH}$  последнего раствора практически не изменяется в процессе сорбции. Последнее можно объяснить образованием в системе в процессе обменного взаимодействия буферного раствора  $(\text{CH}_3\text{COOH} + \text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2)$ , который и поддерживает высокое значение  $\text{pH}$

сорбата. Влияние pH осаждения сорбата и природы катионов на  $\epsilon$   $\alpha$ -SnO<sub>2</sub>·zH<sub>2</sub>O иллюстрируют таблица 2 и рис.4.

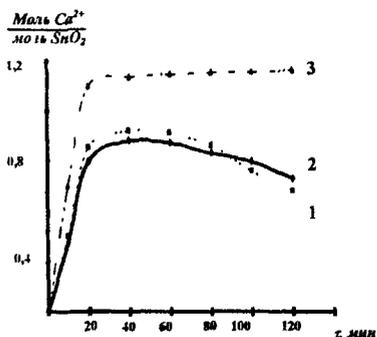


Рисунок 3. - Зависимость  $\epsilon$   $\alpha$ -SnO<sub>2</sub>·zH<sub>2</sub>O, осажденного из 0,1М нитратного раствора соединений Sn(IV) по отношению к 2М растворам CaCl<sub>2</sub> (кривая 1), Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (кривая 2), Ca(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> (кривая 3) Методика 1. Исходное соотношение моль Ca<sup>2+</sup>/моль SnO<sub>2</sub> в системе 2 : 1

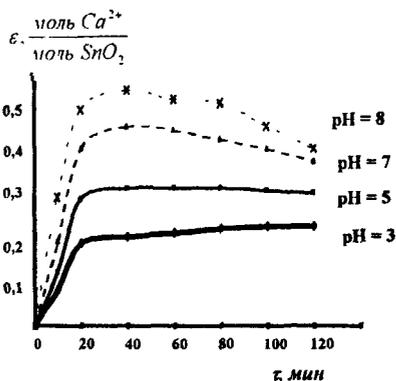


Рисунок 4. - Зависимость  $\epsilon$   $\alpha$  - SnO<sub>2</sub>·zH<sub>2</sub>O, полученного при различных значениях pH<sub>конечн</sub> от времени сорбции, по отношению к ионам Ca<sup>2+</sup> из 1М раствора CaCl<sub>2</sub>. Исходное отношение Sn<sup>4+</sup>/Ca<sup>2+</sup> в системе - 1: 2, pH<sub>исход</sub> раствора CaCl<sub>2</sub> = 7. Температура системы 280°К

С ростом pH<sub>осаждения</sub> сорбента его  $\epsilon$  по отношению ко всем исследованным катионам (при фиксированном составе аниона) увеличивается, что, по - видимому, связано с зависимостью структуры и состава сорбента (табл.2) от pH его осаждения. При фиксированном значении основных характеристик сорбента и неизменном анионном составе сорбата  $\epsilon$  сорбента по отношению к ионам  $[\text{Me}(\text{OH})_n]^{2+}$  ( $\text{Me}^{2+} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) уменьшается с ростом радиуса катиона, что, по - видимому, связано с ростом энергии активации процессов сорбции при увеличении размеров сорбируемого иона.

Изучение сорбционных свойств  $\alpha$ -SnO<sub>2</sub>·zH<sub>2</sub>O также свидетельствует о том, что наряду с сорбцией катионов из водных растворов солей, происходит сорбция анионов, при этом число сорбированных однозарядных анионов превышает число сорбированных двухзарядных катионов в среднем в 1,5 раза. В связи с этим, при термическом разложении продуктов сорбции, формирующихся в растворах хлоридов щелочноземельных элементов, наряду с оксо-станныатами этих элементов фиксируются хлориды Ca, Sr и Ba, а также SnO<sub>2</sub>, а

продукты сорбции, содержащие ионы  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , разлагаются с образованием в качестве примесной фазы карбонатов этих элементов.

Таблица 2

$\epsilon^*$   $\alpha\text{-SnO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$  по отношению к  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ , сорбированных из 2 М ацетатных растворов при исходном соотношении  $\text{Sn}^{2+}/\text{Me}^{2+}$  в системе 1:2

$C_m$ прекурсора $\text{Sn(IV)}$	$\text{pH}_{\text{осаждения}}$ $\text{SnO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$	$\epsilon$ , в моль $\text{Me}^{2+}$ /моль $\text{SnO}_2$		
		по $\text{Ca}^{2+}$	по $\text{Sr}^{2+}$	по $\text{Ba}^{2+}$
0,1	3	0,52	0,44	0,41
	5	0,69	0,61	0,57
	7	0,83	0,77	0,72
	8	0,96	0,89	0,83
0,5	5	0,60	0,54	0,49
	8	0,92	0,83	0,74
1	5	0,53	0,47	0,41
	8	0,84	0,79	0,68

\* *Время сорбции – 120 мин.*

В связи с этим, требованиям, предъявляемым к источникам  $\text{Me}^{2+}$  ( $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ), удовлетворяют только нитраты. Однако, если растворимость  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  достаточно высока, то в случае  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  концентрация насыщенного при  $0^\circ\text{C}$  раствора  $\approx 0,2\text{M}$ , что делает необходимым работу с большими объемами сорбата, приводит к снижению скорости сорбции и, вследствие большого объема жидкой фазы, способствует частичной пептизации сорбента. Аналогичные проблемы возникают и при использовании в качестве источника ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  гидроксидов данных элементов. Это было учтено при разработке способов синтеза станнатов щелочноземельных элементов и твердых растворов на их основе. Технология первого из них заключается во взаимодействии  $\alpha\text{-SnO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$  (осажден из 0,1 – 0,5М нитратного раствора соединений  $\text{Sn(IV)}$  при  $\text{pH} = 8$ ), содержащего известное число молей  $\text{SnO}_2$  с насыщенным раствором или суспензией, содержащими эквимолярное количество  $\text{Me}(\text{NO}_3)_2$ . Процесс осуществляется при непрерывном перемешивании системы в течение 40 – 60 минут. Для предотвращения снижения  $\text{pH}$  жидкой фазы, к системе в процессе синтеза добавлялся 2М раствор  $\text{NH}_3$ , в результате чего в ней формировался буферный раствор ( $\text{NH}_4\text{NO}_3 +$

$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). По окончании первого этапа процесса суспензия переносилась в фарфоровую чашку и из нее, в вакуумном сушильном шкафу при температуре  $40 - 50^\circ\text{C}$  и  $p_{\text{атм}} \sim 3 - 4$  кПа, удалялась химически несвязанная вода. Полученный рентгеноаморфный продукт при нагревании на воздухе разлагается в интервале температур  $50 - 350^\circ\text{C}$  с формированием на заключительном этапе синтеза фазы со структурой перовскита.

Второй вариант синтеза отличается от первого источником  $\text{Me}^{2+}$ : к  $\alpha\text{-SnO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$  добавляется суспензия гидроксидов кальция, стронция или бария. Время перемешивания системы –  $20 - 30$  минут, раствор  $\text{NH}_3$  в процессе синтеза не добавляется. Замена прекурсора снижает температуру начала формирования перовскитных фаз в системах на  $\approx 100^\circ\text{C}$ .

Использование суспензий и насыщенных растворов прекурсоров – источников  $\text{Me}^{2+}$  позволило достичь максимальной скорости процессов взаимодействия и избежать пептизации сорбента.

При изучении сорбции  $[\text{Pb}(\text{OH}_2)_n]^{2+}$  на  $\alpha\text{-SnO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$  в качестве сорбатов использовались нитратные и ацетатные растворы соединений  $\text{Pb}(\text{II})$ . Различия между этими растворами заключается в том, что первый из них имеет кислую среду ( $\text{pH} \approx 4$ ) за счет гидролиза по иону  $[\text{Pb}(\text{OH}_2)_n]^{2+}$ , а второй –  $\text{pH} \approx 7$ , т.к. в ацетатном растворе гидролизует и катион, и анион. Зависимость  $\epsilon$   $\alpha\text{-SnO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$  по отношению к ионам  $[\text{Pb}(\text{OH}_2)_n]^{2+}$  от времени сорбции представлена на рис. 5., Из которого следует, что факторы, влияющие на  $\epsilon$   $\alpha\text{-SnO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ , выявленные при изучении сорбции ионов щелочноземельных элементов, остаются прежними:  $\epsilon$  сорбента зависит от способа его получения ( $\epsilon_m$  прекурсоров,  $\text{pH}_{\text{осаждения}}$ ) и природы аниона, входящего в состав сорбата. Следует отметить, что в данном случае  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  является более предпочтительной формой при синтезе станнатов свинца (по сравнению нитратом), т.к. в процессе пиролиза продукта сорбции карбонат свинца (II) не образуется в связи с его низкой термической стабильностью. Однако, самым удобным (с технологической точки зрения) оказался способ синтеза станнатов свинца, основанный на взаимодействии  $\alpha\text{-SnO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$  с  $\text{PbO}$  при механическом перетирании системы. Для этого рассчитанные количества  $\alpha\text{-SnO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{PbO}$  перетираются в агатовой ступке или барабане в течение  $15 - 20$  минут. Момент окончания I этапа фиксируются по исчезновению желтой окраски суспензии, за счет наличия в ней  $\text{PbO}$ . После окончания перетирания через  $20 - 30$  мин. суспензия «схватывается» с образованием бесцветного рентгеноаморфного вещества, при термическом разложении которого в интервале  $50 - 350^\circ\text{C}$  в системе формируются станнаты свинца.

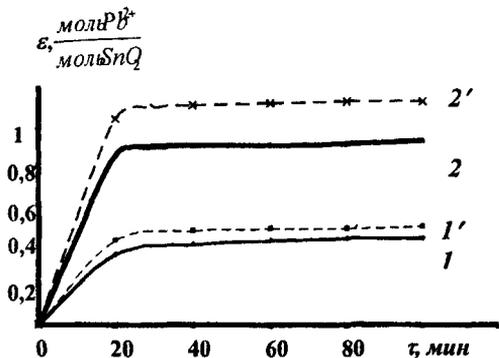


Рисунок 5. - Зависимость  $\epsilon$  ( $\alpha$ - $\text{SnO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ) по отношению к ионам  $\text{Pb}^{2+}$ : 1, 1' - из нитратных растворов,  $\text{pH}_{\text{сорбата исх}} \approx 4$ ; 2, 2' - из ацетатных растворов,  $\text{pH}_{\text{сорбата исх}} \approx 7$ . 1 и 2 - на  $\alpha$ - $\text{SnO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$  из 0,5 М нитратного раствора соединений  $\text{Sn(IV)}$ ; 1' и 2' - на  $\alpha$ - $\text{SnO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$  из 0,1 М ацетатного раствора  $\text{Sn(IV)}$   $\text{pH}_{\text{осаждения}} = 8$

Изменение параметров элементарных ячеек станнатов  $\text{Me}^{2+}$  ( $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$ ), их сингонии и состава в зависимости от температуры обжига образцов представлены на рис. 6 и в табл. 3.

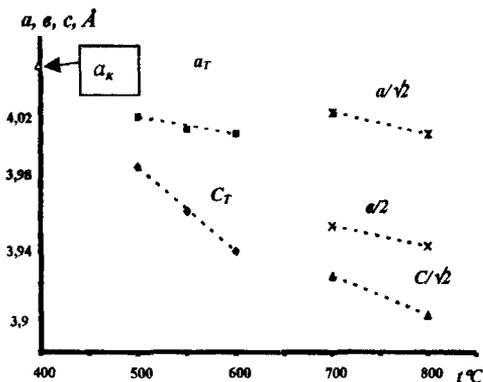


Рисунок 6. - Изменение структуры и параметров элементарных ячеек фаз  $\text{CaSnO}_3$ , синтезированных в системе  $\text{Ca(OH)}_2 - \alpha\text{-SnO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$  при различных температурах

$\alpha\text{-SnO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$  осажден из 0,5 М (по  $\text{SnO}_2$ ) нитратного раствора при  $\text{pH}_{\text{конеч}} = 8$  ( $a_0, a_r, c_r$  и  $a, c$  - параметры элементарной кубической ячейки, тетрагональной и ромбической фаз, соответственно)

Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что при соотношении в исходных системах  $n(\text{Sn}^{4+})/n(\text{Me}^{2+}) = 1 : 1$  на начальном этапе пиролиза продуктов взаимодействия  $\alpha\text{-SnO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$  с источником  $\text{Me}^{2+}$  в системе формируются кубические фазы со структурой перовскита  $\text{MeSnO}_3$  ( $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) или пироклора  $\text{PbSnO}_3$ . При повышении температуры обжига образцов наблюдается: а) для перовскитных фаз - уменьшение объемов элементарных ячеек (в случае  $\text{CaSnO}_3$  - последовательный переход структуры фазы от кубической к тетрагональной и затем к орторомбической), появление сверхструктуры (у  $\text{SrSnO}_3$ ); б) для пироклорной фазы  $\text{PbSnO}_3$  - уменьшение объема элементарной ячейки с последующим разложением по схеме:  $2\text{PbSnO}_3 \rightarrow \text{Pb}_2\text{SnO}_4 + \text{SnO}_2$ . Необходимо отметить, что при взаимодействии  $\text{Pb(CH}_3\text{COO)}_2$  с  $\alpha\text{-SnO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$  пироклорная фаза не образуется, а при исполь-

зовании других прекурсоров ее стабильность зависит от формы соединения Pb(II), использованного при синтезе (табл.3).

Таблица 3

Параметры элементарных ячеек станнатов стронция, бария и свинца, синтезированные с использованием различных прекурсоров

прекурсор	фаза	T°C	Параметры						
			400	450	500	550	600	700	800
Sr(OH) <sub>2</sub>	SrSnO <sub>3</sub>	a Å	4,08	4,07	4,06	4,05	4,05	4,042	-
		a* Å	-	-	-	-	-	-	8,072
		a*/2 Å	-	-	-	-	-	-	4,036
Ba(OH) <sub>2</sub>	BaSnO <sub>3</sub>	a Å	4,16	4,15	4,14	4,14	4,13	4,12	4,119
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	PbSnO <sub>3</sub>	a Å	10,82	10,79	10,72	10,70	-	-	-
		по [622]	-	-	8,85	8,82	8,77	8,75	8,74
	Pb <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub>	по [310]	-	-	6,37	6,36	6,34	6,33	6,31
		c Å по [202]	-	-	8,80	8,76	8,75	8,74	8,74
Pb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	Pb <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub>	a Å по [310]	-	-	6,35	6,32	6,32	6,32	6,31
		c Å по [202]	-	-	8,80	8,76	8,75	8,74	8,74
PbO	PbSnO <sub>3</sub>	a Å	10,84	10,81	10,79	10,74	10,71	10,69	-
		по [622]	-	-	-	-	8,79	8,77	8,73
	Pb <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub>	a Å по [310]	-	-	-	-	6,32	6,32	6,30
		c Å по [202]	-	-	-	-	6,32	6,32	6,30

a\* - параметр определен с учетом сверхструктуры

$\tau_{\text{синтеза}} = 2$  часа

$\alpha\text{-SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  осажден из 0,5M (по SnO<sub>2</sub>) нитратного раствора при pH<sub>конечн</sub> = 8

В третьей главе диссертации описаны методы получения смешанных гидроксидов типа  $\alpha\text{-Sn}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$  и  $\alpha\text{-Sn}_y\text{Zr}_{1-y}\text{O}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$  и их использование в качестве прекурсоров при синтезе фаз типа  $\text{MeO}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$ ,

$\text{Me}_x\text{Me}'_{1-x}\text{Э}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$  (Me и Me' = Ca, Sr, Ba, Pb и Э = Ti, Zr), а также синтез твердых растворов  $\text{Me}_x\text{Me}'_{1-x}\text{SnO}_3$ ; показаны зависимости изменения структуры формирующихся в системах фаз от условий термообработки образцов; описаны приемы получения высокоэффективной пьезокерамики на основе синтезированных фаз; приведены ЭФП полученной керамики в сравнении с материалами того же состава, изготовленными традиционными способами.

В качестве прекурсоров при синтезе фаз систем  $\text{MeSnO}_3 - \text{MeЭO}_3$  и  $\text{MeSnO}_3 - \text{Me}'\text{ЭO}_3$  (Me и Me' = Ca, Sr, Ba, Pb) использовались оловые формы смешанных гидроксидов типа  $\alpha\text{-Sn}_y\text{Э}_{1-y}\text{O}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$  (Э = Ti, Zr). Указанные гидроксиды осаждались из 0,1 – 0,5М по  $\text{Sn}_y\text{Э}_{1-y}\text{O}_2$  нитратных растворов, полученных смешением растворов соединений Sn(IV) и Э(IV) в заданном соотношении. В качестве осадителя использовался 5 – 10% раствор  $\text{NH}_3$  ( $t_{\text{осаждения}} = 0 - 7^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}_{\text{осаждения}} = 8$ ).

Для получения титаностаннатов и цирконостаннатов щелочноземельных элементов и свинца использовались те же методы синтеза, что и в случае индивидуальных станнатов. Источники  $\text{Me}^{2+}$  при синтезе фаз каждой системы выбирались с учетом совместимости форм, скорости и полноты протекания процесса. Поэтому, при синтезе фаз систем  $\text{PbTiO}_3 - \text{PbSnO}_3$  и  $\text{PbZrO}_3 - \text{PbSnO}_3$  в качестве прекурсоров использовался  $\text{PbO}$  и  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , получение фаз типа  $\text{Pb}_{1-x}\text{Me}_x\text{Sn}_x\text{Э}_{1-x}\text{O}_3$  (Me = Ca, Sr, Ba; Э = Ti, Zr) осуществлялось с использованием  $\text{PbO}$  и  $\text{Me}(\text{NO}_3)_2$ , а в остальных случаях использовались либо смесь гидроксидов, либо смесь нитрата одного из  $\text{Me}^{2+}$  и гидроксида другого катиона.

Как показали исследования, процессы, протекающие при формировании титаностаннатов и цирконостаннатов в процессе разложения рентгеноаморфных продуктов взаимодействия  $\text{Sn}_y\text{Э}_{1-y}\text{O}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$  с источником  $\text{Me}^{2+}$ , практически не отличаются от ранее описанных процессов формирования станнатов s- и p-элементов. Процессы протекают в интервале температур – 50 – 450°C, при этом, в зависимости от источника  $\text{Me}^{2+}$ , начало образования перовскитных фаз колеблется от 100 до 350°C. Следует отметить, что при использовании в качестве прекурсоров нитратов щелочноземельных элементов, оксалата или оксида  $\text{Pb(II)}$ , а также при разложении аморфных гидроксидов, процесс кристаллизации начинается после/или в процессе термического разложения  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  – побочного продукта реакции. Разложение нитрата аммония является экзотермическим процессом, что, по – нашему мнению, инициирует протекание процесса первичной кристаллизации в системе. На первом этапе ( $T < 500^\circ\text{C}$ ) во всех исследованных системах формируются только кубические фазы со структурой перовскита, а также со структурой пироклора – твердые растворы на основе  $\text{PbTiO}_3$  и  $\text{PbZrO}_3$ . При повышении температуры обжига образцов, кубические фазы ряда составов трансформируются сначала

в тетрагональные, а затем в ромбические или ромбоэдрические. Характер изменения фазового состава систем представлен на рис. 7 - 9 и в табл. 4.

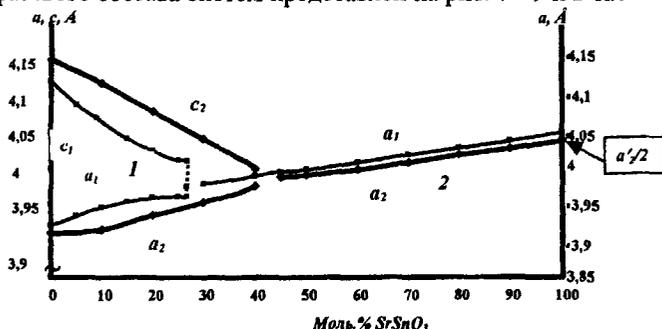


Рисунок 7 - Изменение параметров элементарных ячеек фаз  $Pb_{1-x}Sr_xTi_{1-x}Sn_xO_3$ , синтезированных гель - методом ((■)  $T_{\text{комочное обжига}} = 500^\circ\text{C}$ , (◆)  $T_{\text{комочное обжига}} = 800^\circ\text{C}$ )  
1 - тетрагональная фаза, 2 - кубическая фаза;  $a'_z$  - параметр элементарной ячейки  $SrSnO_3$  с  $z = 8$

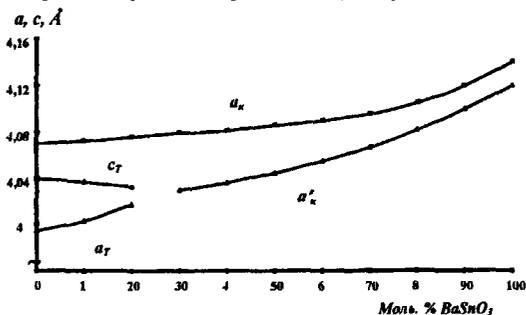


Рисунок 8 - Изменение параметров элементарных ячеек фаз  $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$ , синтезированных гель - методом при  $T = 550^\circ\text{C}$  (1) и  $T = 750^\circ\text{C}$  (2)

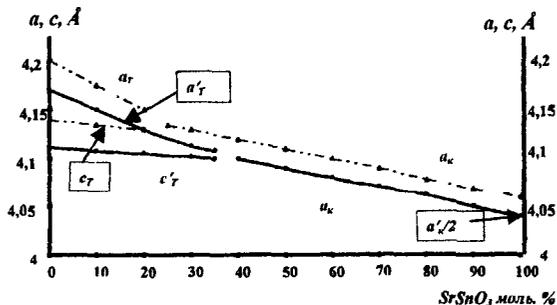


Рисунок 9 - Изменение параметров элементарных ячеек фаз  $Pb_{1-x}Sr_xZr_{1-x}Sn_xO_3$ , синтезированных гель - методом при (▲)  $550^\circ\text{C}$  и (●)  $750^\circ\text{C}$  (время обжига - 16 часов)  
 $a_T, c_T, a'_T, c'_T$  - параметры псевдотетрагональной фазы,  $a_K$  - кубическая фаза с  $z = 1$  и  $a'_z$  - кубическая фаза с  $z = 8$

Таблица 4

Изменение состава и структуры перовскитных фаз в зависимости от температуры обжига

Состав	сингония	Температура обжига, °С		
		400	600	750
		Значение x		
$PbTi_{1-x}Sn_xO_3$	К	$0 \leq x \leq 1$	-	-
	Т	-	$0 \leq x \leq 0,9$	$0 \leq x \leq 0,65$
	РЭ	-	$0,7 \leq x \leq 0,9$	$0,7 \leq x \leq 0,9$
$Pb_{1-x}Ba_xTi_{1-x}Sn_xO_3$	К	$0 \leq x \leq 1$	-	-
	Т	-	$0 \leq x \leq 0,3$	$0 \leq x \leq 0,5$
$Pb_{1-x}Ca_xTi_{1-x}Sn_xO_3$	К	$0 \leq x \leq 1$	$0,35 \leq x \leq 0,7$	$0,4 \leq x \leq 0,6$
	Т	-	$0 \leq x \leq 0,25$	$0 \leq x \leq 0,4$
	Р	-	$0,7 \leq x \leq 1$	$0,6 \leq x \leq 1$
$Ba_{1-x}Pb_xTi_{1-x}Sn_xO_3$	К	$0 \leq x < 1$	$0,2 < x \leq 1$	$0,5 \leq x \leq 0,65$
	Т	-	$0 \leq x \leq 0,2$	$0 \leq x \leq 0,45$
	РЭ	-	-	$0,65 \leq x \leq 0,75$
$BaTi_{1-x}Sn_xO_3$	К	$0 \leq x \leq 1$	$0 \leq x \leq 1$	$0,3 \leq x \leq 1$
	Т	-	-	$0 \leq x \leq 0,2$
$Ba_{1-x}Sr_xTi_{1-x}Sn_xO_3$	К	$0 \leq x \leq 1$	$0 \leq x \leq 1$	$0,15 \leq x \leq 1$
	Т	-	-	$0 \leq x \leq 0,15$
$Ba_{1-x}Ca_xTi_{1-x}Sn_xO_3$	К	$0 \leq x \leq 1$	$0 \leq x \leq 1$	$0,15 \leq x \leq 1$
	Т	-	-	$0 \leq x \leq 0,15$
$Ba_{1-x}Sr_xSn_xO_3$	К	$0 \leq x \leq 1$	$0 \leq x \leq 1$	$0 \leq x \leq 0,8$
	-	-	-	$0,8 < x \leq 1^*$
$Ca_{1-x}Sr_xSn_xO_3$	К	$0 \leq x \leq 1$	$0,25 \leq x \leq 1$	$0,6 \leq x \leq 1$
	Т	-	$0 \leq x \leq 0,25$	-
	Р	-	-	$0 \leq x \leq 0,6$
$Ba_{1-x}Ca_xSn_xO_3$	К	$0 \leq x \leq 1$	$0 \leq x \leq 0,4$	$0 \leq x \leq 0,3$
	Р	-	-	$0,9 \leq x \leq 1$
$CaZr_{1-x}Sn_xO_7$	К	$0 \leq x \leq 1$	-	-
	Р	-	$0 \leq x \leq 1$	$0 \leq x \leq 1$
$SrZr_{1-x}Sn_xO_3$	К	$0 \leq x \leq 1$	$0 \leq x \leq 1$	$0,4 < x \leq 1$
	Т	-	-	$0 \leq x \leq 0,4$
$BaZr_{1-x}Sn_xO_3$	К	$0 \leq x \leq 1$	$0 \leq x \leq 1$	$0 \leq x \leq 1$
$PbZr_{1-x}Sn_xO_3$	К	$0 \leq x \leq 1$	$0 \leq x \leq 0,9$	-
	Т	-	-	$0 \leq x \leq 1$
$Pb_{1-x}Ba_xZr_{1-x}Sn_xO_3$	К	$0 \leq x \leq 1$	$0,2 \leq x \leq 1$	$0,4 \leq x \leq 1$
	Т	-	$0 \leq x \leq 0,2$	$0 \leq x < 0,4$
$Pb_{1-x}Sr_xZr_{1-x}Sn_xO_3$	К	$0 \leq x \leq 1$	$0,3 \leq x \leq 1$	$0,4 \leq x \leq 1$
	Т	-	$0 \leq x < 0,3$	$0 \leq x < 0,4$

Температура обжига при указанной температуре – 2 час. для большинства систем, для двух последних – 6 час., \* - кубическая фаза с  $z = 8$

Общим для всех составов остается уменьшение объема элементарных ячеек с ростом температуры обжига образцов.

Высокая дефектность титаностаннатов и цирконостаннатов, полученных в процессе твердофазного синтеза, обусловлена испарением легколетучих компонентов, например  $PbO$ , и заметным термическим разложением  $SnO_2$  при  $T > 1000^\circ C$ . Поэтому пьезоматериалы на основе дефектных фаз характеризуются повышенной проводимостью, что не позволяет провести эффективную поляризацию керамики. Одновременно высокодефектные фазы формируют керамику с низким значением диэлектрической проницаемости. При этом флуктуации дефектности фаз даже в пределах одной партии трудноконтролируемы, что приводит к разбросу ЭФП керамики в пределах одной партии до 60%. Описанные выше низкотемпературные методы синтеза фаз типа  $MeSn_xSn_{1-x}O_3$  и  $Me_{1-x}Me'_xSn_ySn_{1-y}O_3$  позволяют значительно снизить и, следовательно, устранить вышеназванные недостатки керамических материалов на их основе. В частности показано, что удельное сопротивление керамики, изготовленной из низкотемпературной шихты (НТШ) на 2 – 4 порядка выше, чем в случае керамики, изготовленной, по традиционной технологии, а ее диэлектрическая проницаемость выше на 20 – 25%. В связи с этим, образцы удается поляризовать полем более высокой напряженности, что повышает значения коэффициентов электромеханической связи и пьезомодулей (рис. 10 – 11).

Справедливость вывода о решающей роли дефектности исходных порошкообразных фаз на ЭФП керамики была показана при исследовании влияния способа синтеза на точку Кюри ( $T_c$ ) материалов: керамика на основе НТШ, имеющая плотность не менее 93% от теоретической, имеет более высокую  $T_c$  по сравнению с аналогичными материалами, изготовленными из шихты, полученной в процессе ВТФС.

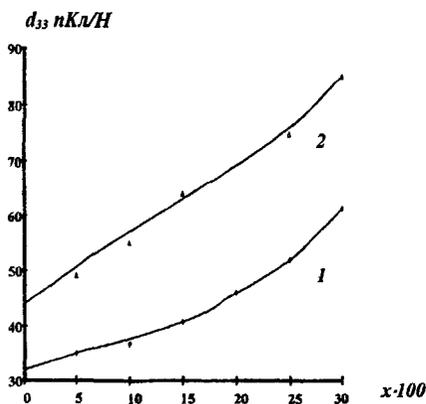


Рисунок 10 - Изменение пьезомодуля  $d_{33}$  керамики состава  $Pb_{0.76}Ca_{0.24}Ti_{1-x}Sn_xO_3$ , изготовленной из шихты, синтезированной: (1) – методом твердофазных реакций ( $E_{\text{поляриз.}} = 40 \text{ kV/cm}$  – максимально возможное для образцов данной партии), (2) – гель – методом ( $E_{\text{поляриза}} = 60 \text{ kV/cm}$ )

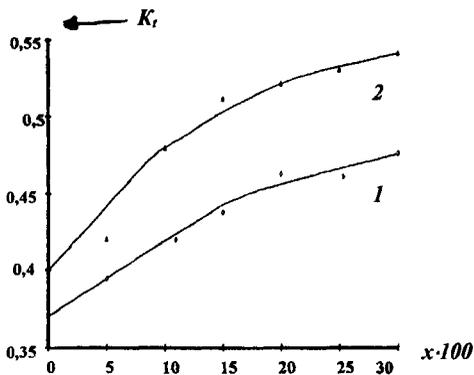


Рисунок 11 - Толщинный  $K_t$  коэффициент электромеханической связи керамики состава  $Pb_{0,76}Ca_{0,24}Ti_{1-x}Sn_xO_3$ , изготовленной из шихты, синтезированной: (1) — методом твердофазных реакций ( $E_{\text{поляриз}} = 40 \text{ kV/cm}$  — максимально возможное для образцов данной партии), (2) — гель — методом ( $E_{\text{поляриз}} = 60 \text{ kV/cm}$ )

### Основные результаты и выводы

1. Впервые при исследовании сорбционных свойств  $\alpha\text{-SnO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$  показано, что сорбционная емкость этих фаз ( $\epsilon$ ) предопределяется условиями их синтеза (температурой системы, молярной концентрацией прекурсоров и конечным значением pH жидкой фазы). Показано, что  $\epsilon$  этих фаз по отношению как к катионам, так и к анионам увеличивается при интенсивном перемешивании суспензии в процессе сорбции, что связано с обновлением поверхности сорбента при механическом воздействии на систему. Выявлены факторы позволяющие повышать  $\epsilon$   $\alpha\text{-SnO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$  путем изменения характеристик сорбата (увеличение его молярной концентрации ( $C_M$ ) и pH раствора, использование при сорбции солей слабых кислот). При фиксированной форме  $\alpha\text{-SnO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$  и характеристиках сорбата  $\epsilon$  сорбента уменьшается с ростом размера катиона (при фиксированной электронной конфигурации) и с уменьшением деформруемости (при близких значениях катионных радиусов).

2. Установлено, что  $\alpha\text{-SnO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$  при стандартных условиях взаимодействует с гидроксидами щелочноземельных элементов и оксидом свинца (II) с образованием рентгеноаморфных продуктов реакции

3. На основе данных по свойствам  $\alpha\text{-SnO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$  разработаны низкотемпературные способы синтеза станнатов щелочноземельных элементов и свинца, заключающиеся во взаимодействии  $\alpha\text{-SnO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$  при стандартных условиях с растворами или суспензиями солей и гидроксидов этих элементов, а также с  $PbO$ , с последующим термическим разложением формирующихся аморфных продуктов реакции. Показано, что замена части ионов  $Sn^{4+}$  на ионы  $Ti^{4+}$  и  $Zr^{4+}$  в гидроксиде существенно не изменяют его свойств, что позволило

получать разработанными методами титаностаннаты и цирконостаннаты  $Me^{2+}$  ( $Me = Ca, Sr, Ba, Pb$ ).

4. В процессе работы методами низкотемпературного синтеза получены фазы 16 двойных систем типа  $MeSnO_3$ - $Me\text{Э}O_3$ ,  $MeSnO_3$ - $Me'\text{Э}O_3$  и  $MeSnO_3$ - $Me'SnO_3$  (где  $Me$  и  $Me' = Ca, Sr, Ba, Pb$  и  $\text{Э} = Ti, Zr$ ); построены зависимости параметров их элементарных ячеек от состава и температуры конечного обжига образцов. Установлено, что при  $100$ - $300^\circ\text{C}$  во всех исследованных системах формируются кубические фазы со структурой перовскита или пироклора с большими объемами элементарных ячеек и областями когерентного рассеивания (ОКР)  $10$ - $40$  нм. По мере увеличения температуры обжига образцов объемы элементарных ячеек синтезированных фаз уменьшаются, у некоторых из них понижается сингония элементарной ячейки, а пироклорные фазы трансформируются в перовскитные или, как в случае  $PbSnO_3$  разлагаются на  $Pb_2SnO_4$  и  $SnO_2$ . Все указанные изменения сопровождаются увеличением значений ОКР за счет протекания в системе процессов первичной и вторичной рекристаллизации. Это свидетельствует о том, что решающую роль в формировании оксидных фаз в этих системах при низких температурах играет кинетический фактор: на начальных этапах синтеза образуются формы с наибольшей энергией Гиббса с последующим переходом через метастабильные промежуточные формы в устойчивое состояние (ступенчатые переходы Оствальда). Основными причинами таких изменений в фазах, по – нашему мнению, являются рост размеров кристаллитов и уменьшение их дефектности.

5. Уменьшение дефектности, формирующихся при относительно низкой температуре фаз, привело к расширению областей тетрагональных фаз в системах  $PbTiO_3$  -  $MeSnO_3$  и  $BaTiO_3$  -  $MeSnO_3$  ( $Me = Ca, Sr, Ba, Pb$ ) на основе, соответственно,  $PbTiO_3$  и  $BaTiO_3$ . А у фаз тетрагональных областей формально одинакового состава, полученных низкотемпературным методом и в процессе ВТФС отмечено, что тетрагональное искажение ( $c/a$ ) первых из них больше  $c/a$  вторых и керамика на основе НТШ имеет более высокие значения точки Кюри.

6. За счет снижения дефектности фаз, синтезированных при низких температурах, проводимость керамики на их основе снижается на 2 – 4 порядка (по сравнению с традиционными материалами), что позволяет повысить напряженность поляризуемого поля. Это в свою очередь ведет к повышению значений коэффициентов электромеханической связи и пьезомодулей, а также позволяет получать объемночувствительные материалы с  $K_i/K_p \approx 16$ . Одновременно мелкодисперсность шихты способствует формированию керамики с плотностью не ниже 93% от теоретической, при этом температуры ее спекания снижаются на  $150$  -  $200^\circ\text{C}$ .

**Основные положения и результаты диссертации опубликованы в следующих работах:**

1. Лупейко Т. Г., Нестеров А.А., Криков В.В., Флик Ю.Л., Фоменко Е.А. Гель-синтез фаз на основе  $\text{SnO}_2$  и ферритов щелочноземельных металлов // Материалы V Международной конференции «Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики», Саратов, 2002, С. 96.
2. Куприна Ю.А., Фоменко Е.А. Наноразмерные эффекты в сегнетоэлектрическом титанате бария // Материалы X Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», часть II. Москва. 2003. С. 397.
3. Нестеров А.А., Фоменко Е.А., Пустовая Л.Е. Получение титаностаннатов s- и p-элементов с использованием в качестве исходных веществ  $\alpha$ -форм  $\text{Sn(IV)}$  // Международный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» ODPO-2003. Сочи, 8-11 сентября: Сб.тр. Ростов н/Д, 2003, С. 265-266.
4. Нестеров А.А., Фоменко Е.А. Использование  $\alpha$ -форм гидроксидов  $\text{Sn(IV)}$  и  $\text{Ti(IV)}$  при синтезе станнатов и титаностаннатов s- и p-элементов // XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тез. Докл., Том 2., Казань, 2003, С.355.
5. Фоменко Е.А. Гель-синтез растворов системы  $\text{PbTiO}_3\text{-SrSnO}_3$  // Труды аспирантов и соискателей Ростовского госуниверситета. Том IX. Ростов – на – Дону. 2003. С.75.
6. Нестеров Ал. Ан., Куприянов М.Ф., Нестеров Ан. Ал., Васильченко Т.М., Фоменко Е.А., Пустовая Л.Е. Влияние технологических параметров на формирование перовскитных фаз в системах  $\text{PbO-Ti}_2\text{xH}_2\text{O}$  и  $\text{PbO-(Ti}_y\text{Me}_{1-y})\text{O}_2\text{xH}_2\text{O}$  (Me = Mn, Sn) // Изв. АН . Сер. физ.2004. Т.68. № 5. С. 711-713.
7. Фоменко Е.А., Нестеров А.А. Сорбция ионов щелочноземельных элементов  $\alpha$ -формами гидроксидов  $\text{Sn(IV)}$  и  $\text{Ti(IV)}$  // Материалы II международной научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Экология и научно-технический прогресс». Пермь, 2004, С. 69-70.
8. Нестеров А.А., Фоменко Е.А. Синтез станнатов и титаностаннатов с использованием в качестве прекурсоров  $\alpha\text{-SnO}_2\text{xH}_2\text{O}$  и  $\alpha\text{-TiO}_2\text{xH}_2\text{O}$  // Сборник статей II международной научно-технической конференции «Материалы и технологии XXI века», Пенза, 2004, С. 6-8.
9. Нестеров А.А., Васильченко Т.М., Фоменко Е.А., Пустовая Л.Е., Быкадорова Т.М. Очистка сточных вод от ионов щелочноземельных металлов  $\alpha$ -формами гидроксидов  $\text{Sn(IV)}$ ,  $\text{Mn(IV)}$  и  $\text{Ti(IV)}$  // Сборник материалов II Всероссийской научно-практической конференции «Химическое загрязнение среды обитания и проблемы экологической реабилитации нарушенных экосистем», Пенза, 2004, С.142-144.

10. Нестеров А.А., Фоменко Е.А., Масуренков К.С. Получение фаз  $\text{MeTi}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$  и  $\text{MeZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$  ( $\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$ ) методом низкотемпературного синтеза // Тези доповідей Міжнародної конференції студентів та аспірантів, присвячена 75-річчю з дня народження академіка О.В. Богатського «Сучасні напрямки розвитку хімії», Одеса «Астропринт», 2004, С. 77.
11. Нестеров А.А., Васильченко Т.М., Фоменко Е.А. и др. Очистка сточных вод от ионов щелочноземельных металлов  $\alpha$ -формами гидроксидов  $\text{Sn(IV)}$ ,  $\text{Mn(IV)}$  и  $\text{Ti(IV)}$  // Сборник научных работ «Актуальные проблемы экологии», Том 3, № 4, Томск, 2004, С.63.
12. Нестеров А.А., Фоменко Е.А., Масуренков К.С.  $\alpha$ -формы гидроксидов  $\text{Sn(IV)}$ ,  $\text{Zr(IV)}$  и  $\text{Ti(IV)}$  как прекурсоры при синтезе титаностаннатов и цирконостаннатов со структурой перовскита // Тезисы докладов V Всероссийской конференции «Керамика и композиционные материалы», Сыктывкар, 2004, С. 95.
13. Фоменко Е.А., Масуренков К.С. Синтез наноразмерной шихты станнатов и титаностаннатов s- и p- элементов // Материалы IV Международной конференции. «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии», Кисловодск- Ставрополь: СевКавГТУ, 2004, С. 302-303.
14. Нестеров А.А., Фоменко Е.А., Масуренков К.С. Низкотемпературный синтез станнатов и титаностаннатов щелочноземельных элементов // Тезисы докладов Всемирной научной конференции молодых ученых и студентов «Современное состояние и приоритеты развития фундаментальных проблем в регионах», Том 2. Секции: «Математика, механика и информатика», «Физика и астрономия», «Химия». Краснодар: Просвещение-Юг, 2004. С.63-65.
15. Фоменко Е.А. Гидроксиды p- и d-элементов как исходные вещества при синтезе фаз со структурой перовскита // Труды аспирантов и соискателей Ростовского госуниверситета. Том X. Ростов – на – Дону. 2004. С. 59-60.
16. Нестеров А.А., Фоменко Е.А., Масуренков К.С. Низкотемпературный синтез фаз состава  $\text{MeSnO}_3$ ,  $\text{MeSn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  и  $\text{MeSn}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$  (где  $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$ ) // Тезисы докладов Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы- 2004», IV семинар СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение», Екатеринбург, 2004. С.303.
17. Нестеров А.А., Фоменко Е.А. Сорбционные свойства  $\alpha$ -форм  $\text{ЭO}_2\text{xH}_2\text{O}$  ( $\text{Э} = \text{Ti}, \text{Sn}, \text{Zr}$ ) и возможность низкотемпературного синтеза перовскитных фаз на основе продуктов сорбции // Материалы II Всероссийской конференции: «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах» («ФАГРАН-2004»), Воронеж. 2004. Том 2. С. 658-659.
18. Нестеров А.А., Фоменко Е. А, Масуренков К.С. Влияние способов синтеза на состав гидроксидов олова (IV) // Изв. СКНЦ ВШ « Научная мысль Кавказа», Приложение, № 1(69), 2005, С. 83-87.
19. Васильченко Т.М., Фоменко Е. А. Электрофизические свойства керамики на основе легированного  $\text{PbTiO}_3$ , изготовленного из мелкодисперсной шихты

// Материалы V Международной конференции. «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии», Кисловодск- Ставрополь: СевКавГТУ, 2005. С. 168-170.

20. Нестеров А.А., Васильченко Т. М., Фоменко Е.А. Формирование наноразмерной шихты фаз состава  $Pb_{0.76}Ca_{0.24}Ti_xSn_{1-x}O_3$  и  $Pb(Ti_{0.5}Zr_{0.5})_xMn_{1-x}O_3$  и электрофизические параметры материалов на ее основе // 8-й Международный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» ODPO-2005. Сочи: Сб.тр. Ростов н/Д, 2005, С. 56 – 57.

Издательство ООО «ЦВВР». Лицензия ЛР № 65-36 от 05.08.99 г.

Сдано в набор 6.04.06 г. Подписано в печать 6.04.06 г. Формат 60\*84 1/ 16

Заказ № 710. Бумага офсетная. Гарнитура «Таймс».

Оперативная печать. Тираж 100 экз. Печ. Лист 1,0. Усл.печ.л. 1,0.

Типография: Издательско-полиграфический комплекс «Биос» РГУ  
344091, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 28/2, корп. 5 «В», тел (863) 247-80-51.

Лицензия на полиграфическую деятельность № 65-125 от 09.02.98 г.

2006A  
8022

**# - 8022**