

ВПЛИВ СКЛАДУ ПРЕКУРСУРУ НА ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ ТИТАНАТУ БАРІЮ

О. А. Коваленко

*Кафедра фізики, хімії та технології наноструктурної кераміки та нанокомпозитних матеріалів, Інститут проблем матеріалознавства імені Францевича НАН України, вул. Кржижановського 3, Київ 03142, Україна
e-mail: olgiuskovalenko@gmail.com*

У процесі отриманні титанату барію методом Печіні встановлено зв'язок між умовами осадження комплексів та характером їхнього термічного розкладу. Рентгенофазовий аналіз термічно розкладених прекурсорів показав, що утворення однофазної системи на основі титанату барію можна досягнути в діапазоні співвідношення Ва/Ti 0.96–1.01 за умови високої С реагентів та низького рН розчину в процесі осадження прекурсуру. На основі термогравіметричного аналізу зроблено припущення щодо можливого механізму розкладу прекурсуру та його складу. Показано, що кількість гідроксильних груп у структурі впливає на механізм кристалізації, загальну втрату маси та кількість адсорбованої на поверхні води. Зокрема, зразки, отримані за низького рН розчину, мають мінімальну кількість гідроксильних груп і розкладаються за типовим чотириступінчастим механізмом термічного розкладу титанілоксалату барію. Інші зразки містять гідро- та карбо- групи, що призводить до підвищення кінцевої температури розкладу понад 770 °С та багатостадійності процесу розкладу через різницю в енергії активації зародкоутворення різних фаз. Це, своєю чергою, може зумовлювати домінування процесу зародкоутворення над ростом та зародженням кристалітів меншого розміру порівняно з продуктом розкладу чистого оксалату. З одного боку, високий вміст хлорид-іонів при найнижчому рН розчину сприяє кристалізації продукту та утворенню додаткових центрів зародження з фази аморфного діоксиду титану. З іншого боку, утворення більш дрібних кристалітів відбувається через відсутність значних зіткнень частинок в умовах низької концентрації реагентів у розчині. На основі термогравіметричного аналізу показано, що за високої концентрації реагентів титанілоксалат барію розкладається переважно за механізмом утворення проміжних оксикарбонатів, а не карбонату барію та діоксиду титану. Таким чином, оптимізація параметрів осадження прекурсуру та дослідження механізму формування титанат барію дозволяють краще регулювати склад та розміри кінцевого продукту.

Ключові слова: титанат барію, оксалатний метод, стехіометрія, наночастинки.

ВСТУП. Титанат барію, який має унікальні сегнетоелектричні та діелектричні властивості, широко використовують у конденсаторах [1]. Застосування нанорозмірних частинок титанату барію (BaTiO_3) дозволяє отримати кераміку високої щільності, а отже, покращує властивості продукту. Крім цього, зменшення розміру частинок BaTiO_3 у полімерному композиті дозволяє збільшити значення діелектричної проникності [1]. Також для отримання тонкого керамічного шару діелектрика BaTiO_3 є необхідною висока стехіометрія (співвідношення Ba/Ti в межах 0.99–1.01), кристалічність і дисперсні характеристики в суспензії [2]. Таким чином, контроль розвитку та складу кристалітів, які утворюють наночастинки BaTiO_3 , являє собою особливе поле для досліджень і потребує підбору відповідного методу синтезу, а також ретельного налаштування параметрів синтезу.

Серед таких існуючих методів отримання наночастинок BaTiO_3 як високотемпературний твердофазний [3], золь-гель [4–6], гідротермальний [7, 8] найбільш зручним хімічним методом із точки зору високого виходу та низьких витрат на виробництво стехіометричного нанопорошку з вузьким розподілом за розмірами, мінімізацією вторинних фаз, можливістю одержання широкого різноманіття нанопорошків за стандартних умов є оксалатний метод (або метод Печіні) [9–12], який включає етап осадження органічного комплексу на основі металу з колоїдних розчинів із наступним термічним розкладом отриманого прекурсору до кінцевого продукту.

Дані літератури щодо впливу рН реакційного середовища на фазу осадженого

прекурсору є суперечливими. Незважаючи на можливість повного осадження металів з утворенням стехіометричної сполуки зі структурою перовськіт при рН вище 5–7 [13], оксалатний метод передбачає осадження оксалатного комплексу при нижчому рН, що є більш привабливим з точки зору високого виходу та простішої реалізації процесу. Відповідно до розрахунку констант рівноваги та добутку розчинності [14], оптимальне значення рН при концентрації реагентів понад 0.02М для повного осадження стабільного титанілоксалату барію становить 4–5 за рахунок утворення стабільного комплексу іонів Ba^{2+} з оксалат-йонами при рН вище 4, тоді як комплекс $\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$ утворюється в інтервалі рН 1–5 [14]. Однак дані щодо діапазону рН для забезпечення високої стехіометрії попередника змінюються від рН =2.5 [15] до рН вище 3 [14]. Коли рН нижче 1, то осаджується суміш оксалатів металів, а також іони TiO^{2+} та $\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$. Сполука $\text{TiO}(\text{OH})_2$ продовжує осаджуватися при рН вище 3 [16], а за надлишку оксалат-іонів осаджуються сполуки $\text{TiOH}(\text{C}_2\text{O}_4)$ і $\text{TiOH}(\text{OH})_2$. При підвищенні рН понад 5 $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ стає нестабільним, осаджуються сполуки $\text{TiO}(\text{OH})_2$, $\text{Ti}(\text{OH})_4$, $\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH})_2$, TiO_2 , BaCO_3 , а також желеподібний $\text{BaTiO}(\text{OH})_2\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2\text{O}$, який потребує вищої температури розкладу. За такого високого рН відбувається вилугування іонів Ba^{2+} та формування комплексу, збагаченого на Ti -іони [14, 16]. На діаграмі стану показано осадження TiOC_2O_4 , $\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$ і $\text{TiO}(\text{OH})_2$ при підвищенні рН від 1 до 3–4 і понад 5, відповідно [17]. BaTiO_3 , отриманий за допомогою модифікованого оксалатного методу з контролем рН і потоку O_2 , показує, що

нанопорошок, отриманий при рН 3 замість 1, призводить до осадження суміші карбонатів і оксалатів замість чистого оксалатного комплексу і дозволяє отримати монофазну систему на основі BaTiO_3 вже за 650–720 °С [18]. Типовий механізм розкладу осадженого $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ описаний в низці праць, де проміжними продуктами вважають $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{CO}_3$, суміш BaO та TiOC_2O_4 [19], $\text{BaTiO}_2(\text{CO})_2$ [20]. Таким чином, питання складу осадженого комплексу за умов різного рН розчину та концентрації регантів, а також його впливу на характер термічного розкладу та характеристики кінцевого продукту потребують подальших досліджень.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Нанопорошок BaTiO_3 було отримано шляхом термічного розкладу попередньо осадженого оксалатного комплексу на основі іонів Ba^{2+} та Ti^{4+} . Як вихідні реагенти використовували тетрахлорид титану (TiCl_4), хлорид барію (BaCl_2), розчин аміаку (NH_4OH , 25%), щавлеву кислоту ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), дистильовану воду (H_2O), етанол ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$).

Процес проводили в діапазоні концентрацій реагентів 0.1–1.5 М і рН розчину 1–6 за стандартних умов при постійному перемішуванні. Спочатку готували розчин щавлевої кислоти в етанолі. До розчину щавлевої кислоти у спирті при постійному перемішуванні на магнітній мішалці RCT basic (IKA) зі швидкістю 200 об/хв додавали по краплях водний розчин TiOCl_2 , в результаті чого утворювався комплекс $\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$. Для осадження титанілоксалатного комплексу барію $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ по краплях додавали розчин BaCl_2 . Для запобігання розчинення осаду за низьких рН

і підтримки повного осадження комплексу $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ рН розчину підтримували в діапазоні 4–6 шляхом додавання по краплях розчину аміаку NH_4OH . Кінцеву суспензію перемішували протягом 1 години за кімнатної температури з наступним витримуванням упродовж 20 хвилин для пептизації. Отриманий осад декантували за допомогою лійки Бюхнера, промивали хлоридним розчином і, нарешті, промивали етанолом для зневоднення прекурсуру і зниження ступеня агломерації. Отриманий осад висушували за 100 °С протягом 12 год, охолоджували в ексікаторі та розтирали в агатовій ступці до однорідного стану.

Визначення стехіометрії прекурсуру проводили за допомогою рентгенівського флуоресцентного аналізу з використанням рентгенівського спектрометра Rigaku Primini. Диференціальний термічний аналіз (ДТА) прекурсорів оксалатів проводили за швидкості нагрівання 10 °С/хв на повітрі за допомогою дериватографа (Q–1000). Рентгенофазовий аналіз (РФА) проводили на дифрактометрі «ДРОН-3М» у $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні з нікелевим фільтром. Розмір кристалітів оцінювали за стандартною формулою Шеррера для розрахунку області когерентного розсіювання з використанням даних рентгеноструктурного аналізу для рефлексу (101). Хімічні формули сполук припущено на основі співвіднесення можливих хімічних реакцій розкладу прекурсуру до втрати ваги на проміжних стадіях термічного розкладу прекурсуру, який визначають наступним чином:

$$W_t = \sum W_i = \sum M_i \cdot N_i \cdot n_i,$$

де W_t – загальна вага; W – втрата ваги компонента i , що виділяється під час термо-

оброблення (H_2O , CO , CO_2). М, N і n, відповідно, молярна маса, кількість молекул у структурі комплексу та кількість речовини і.

Стехіометричну сполуку ($\text{Ba}/\text{Ti} = 1.00$) було отримано за умов найвищої концентрації реагентів (1.5 М) та найнижчого рН розчину (1) (рис. 1, таблиця 1). Співвідношення Ba/Ti зростає при збільшенні рН розчину (за умови $C = 0.5$ М), а концентрація реагентів зменшується (рис. 1). Тому оптимальні рН розчину та C реагентів для отримання стехіометричного BaTiO_3 становлять 4.3 і 1.2 М, відповідно. Відхилення від стехіометрії за низької концентрації реагентів та високого рН розчину можна

пояснити зниженням стабілізації іонів Ti^{4+} іонами хлору, тоді як гідроліз іонів Ba та Ti полегшується, що призводить до зміщення рівноваги до осадження гідроксид іонів Ti і Ba, а не оксалатного комплексу. Це призводить до утворення вторинної фази та прекурсорів зі складом, що відхиляється від формули $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$. Тому при рН 4.5 збільшення концентрації реагенту від 0.25 М до 1.5 М закономірно призводить до зміщення хімічної рівноваги в бік утворення барій-титанілоксалатного комплексу, що, своєю чергою, зумовлює високу стехіометрію осаджених сполук.

Табл. 1.

Умови осадження та характеристика отриманих продуктів

Table 1

Deposition conditions and characteristics of the obtained products.

рН	C, М	Ba/Ti	Кінцева температура розкладу, °C	Розмір кристалітів, нм	Фазовий склад
1	0.5	0.83	740	22	$\text{BaTiO}_3 + \text{TiO}_2$ ам
4	0.5	0,96	720	24	$\text{BaTiO}_3 + \text{TiO}_2$ ам
1	1.5	1,00	720	34	BaTiO_3
1	1.5	1,00	720	22	BaTiO_3
4.5	1	1,01	770	32	BaTiO_3
5	0.25	1,03		26	$\text{BaTiO}_3 + \text{BaCO}_3$
4.5	0,5	1,04	970	26	$\text{BaTiO}_3 + \text{BaCO}_3$
4.5	1,5	1.05	890	33	BaTiO_3
6	0,5	1,05		–	$\text{BaTiO}_3 + \text{BaCO}_3$
4,5	0,75	1,05		25	$\text{BaTiO}_3 + \text{BaCO}_3$
5	0,5	1,06	>1000	26	$\text{BaTiO}_3 + \text{BaCO}_3$
4,5	0,25	1,07		22	$\text{BaTiO}_3 + \text{BaCO}_3$

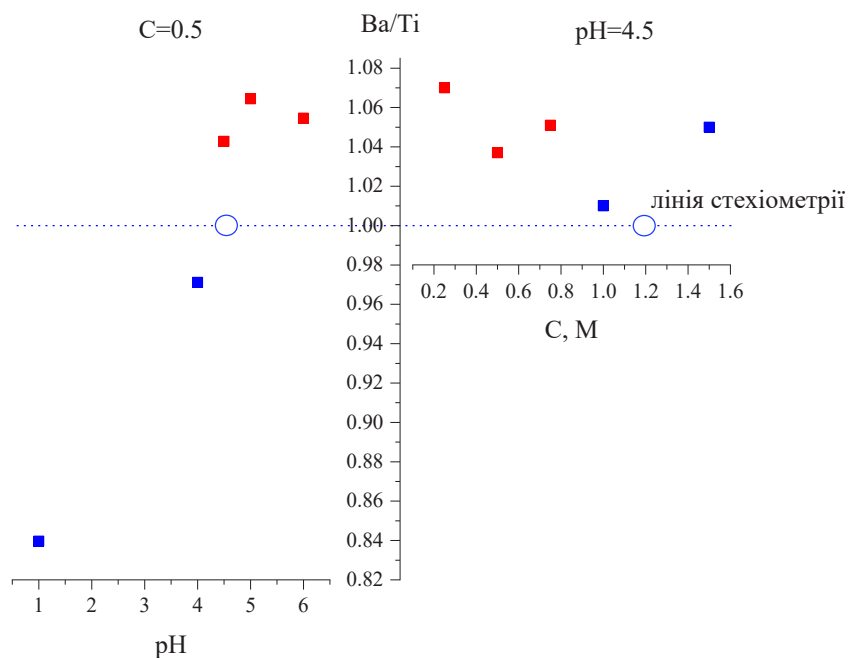


Рис. 1. Залежність співвідношення Ba/Ti від pH розчину та концентрації реагентів розчину
Fig. 1. Dependence of the Ba/Ti ratio on solution pH and reagent concentration.

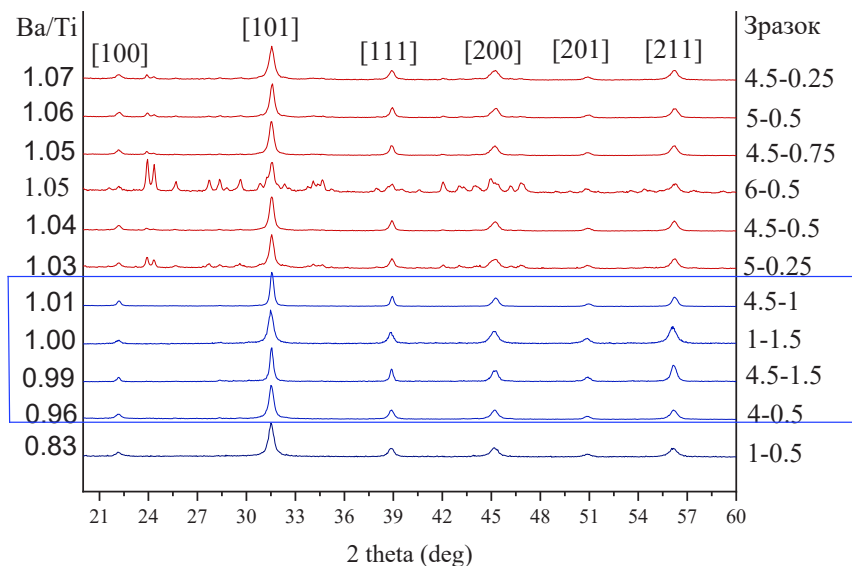


Рис. 2. Рентгенівська дифрактограма нанопорошку BaTiO₃. Індеси Міллера відповідають кубічній фазі BaTiO₃.

Fig. 2. X-ray diffractogram of BaTiO₃ nanopowder. The Miller indices correspond to the cubic phase of BaTiO₃.

Рентгеноструктурний аналіз термічно розкладених прекурсорів за швидкості нагрівання $10\text{ }^{\circ}\text{C/хв}$ показав, що утворення однофазної системи на основі BaTiO_3 можна досягнути в діапазоні співвідношення Ba/Ti 0.96–1.01 (рис. 2) за високої концентрації реагентів та низького рН розчину. Відхилення від цього діапазону призводить до утворення фази BaCO_3 або аморфного TiO_2 .

Криві втрати маси зразків 1–1.5, 1–0.5 і 4–0.5 (рис. 3) з 4 чіткими ділянками відпо-

відають типовим стадіям розкладу титанілоксалату барію. Криві ТГ у всьому діапазоні температур, а також криві ДТА за температур понад $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ для згаданих зразків подібні, що свідчить про осадження комплексу зі схожою структурою та механізмом розкладу. Інші зразки розкладаються за більш високих температур (понад $770\text{ }^{\circ}\text{C}$), причому процес розкладу включає понад 4 стадії, що свідчить про складність процесів розкладу системи через наявність гідрата карбогруп.

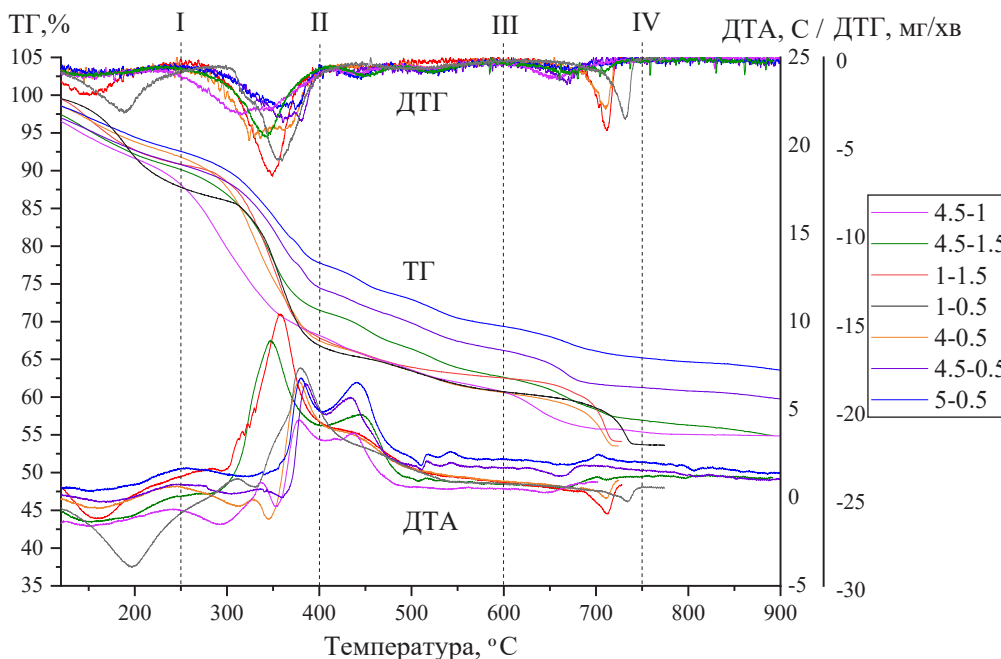


Рис. 3. Криві ТГ/ДТА/ДТГ зразків. Штрихові лінії позначають етапи розкладу.

Fig. 3. TG/DTA/DTG curves of the samples. The dashed lines indicate the decomposition stages.

За температури $100\text{--}200\text{ }^{\circ}\text{C}$ відбувається процес дегідратації прекурсору (ендотермічний пік за $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, рис. 3), що супроводжується втратою маси 8–11 % (рис. 3, табл. 2). На наступній стадії (діапазон температур $200\text{--}400\text{ }^{\circ}\text{C}$, рис. 3) залежно від

складу осаду відбувається руйнування органічного комплексу з виділенням H_2O (ендотермічний пік за $300\text{--}380\text{ }^{\circ}\text{C}$, рис. 3), CO та CO_2 (екзотермічні піки за 330 і $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, рис. 3). Втрата маси цього процесу варіюється в межах 13–21 % (табл. 2). Втрата ваги

5 % добре узгоджується з кількістю CO_2 , що виділяється під час ступінчастого розкладу $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ через утворення проміжного оксикарбонату [21][22][23]. На наступно-

му етапі відбуваються екзотермічні реакції кристалізації $\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{CO}_3$, а також десорбції CO_2 з поверхні з подальшою втратою ваги на 8–11 %.

Табл. 2.

Втрата маси в процесі термогравіметричного аналізу

Table 2

Mass loss in the process of thermogravimetric analysis.

Діапазон температури, °C	5–0.5	4.5–0.5	4.5–1	4.5–1.5	4–0.5	1–1.5	1–0.5
100–200	9	12	12	12	11	11	13
200–400	13	14	18	16	21	21	20
400–600	9	9	10	11	10	8	7
600–1000	2	3	4	4	4	6	6
	2	2	1	2	–	–	–
Загальна втрата маси, %	36	40	45	45	46	46	46
Кількість води	1.9	2.5	2.8	2.8	25	2.5	3.2
Кінцева температура розкладу, °C	>1000	970	770	890	720	720	740

Кінцевою стадією є утворення BaTiO_3 , починаючи з температури 600 °C за рахунок ендотермічних реакцій карбонату барію з діоксидом титану, а також розкладу $\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{CO}_3$, де втрата маси становить 4–6 % (Табл. 2). Понад 720–740 °C для зразків 1–1.5, 1–0.5 і 4–0.5 жодні ефекти або втрати ваги не спостерігають, що вказує на повноту кристалізації BaTiO_3 для цих зразків. Водночас для завершення кристалізації BaTiO_3 інших зразків потрібна температура понад 770 °C. Загальна втрата маси кожного зразка в інтервалі температур 100–1000 °C становить 36–46 %.

Зразки, осаджені за умов найвищої концентрації реагентів, тобто 1.5 М (1–1.5 і 4.5–1.5), показують сильний одиничний екзотермічний пік за 350 °C, що стосується

вивільнення CO і CO_2 ($\text{CO} > \text{CO}_2$), а також окислення CO до CO_2 . Разом із високим значенням втрати маси це може свідчити про пріоритетність розкладу титанілоксалату барію через утворення проміжних оксикарбонатів (а не окислення попередника до BaCO_3 і TiO_2) [22]. Більш високий екзотермічний пік гідроксокомплексу (4.5–1.5, 4.5–1, 4.5–0.5, 5–0.5) порівняно з низьким порогом оксалатного комплексу (1–1.5, 1–0.5 і 4–0.5) за 450 °C означає подовження процесу виділення газу.

Коли концентрація реагентів нижча 1 М (зразок 4.5–0.5, 4.5–1), то одиничний пік за 350 °C розділяється на 2 екзотермічні піки за 330 °C і 380 °C, водночас із появою ендотермічного піку за 300–380 °C, що вказує на утворення гідроксооксалатного комплексу з зі-

мічною формулою $\text{BaC}_2\text{O}_4\text{Ti}(\text{OH})_x(\text{C}_2\text{O}_4)_{2-x/2}$ або $\text{BaC}_2\text{O}_4\text{TiO}_x(\text{OH})_{4-2x}$. Аналіз ДТГ демонструє виділення більшої кількості оксалату в зразку, отриманому при рН розчину 4, тоді як більше гідроксиду в суміші комплексів є при рН розчину 4.5–5. Коли рН розчину досягає значення 5 (С реагентів 0.5 М), наявний лише ендотермічний пік за 300–350 °С, що означає утворення гідроксидного комплексу $\text{BaC}_2\text{O}_4\text{TiO}_x(\text{OH})_{4-2x}$.

Таким чином, зразки містять різну кількість гідроксильних груп у структурі, що, своєю чергою, визначає механізм кристалізації, загальну втрату маси та кількість адсорбованої на поверхні води (Табл. 3). Таким чином, ТГ-, ДТГ-, ДТ-аналізи свідчать про різну структуру осажденного комплексу (табл. 3–4) та різні схеми розкладу зразків, отриманих за різних умов синтезу (Табл. 3).

Табл. 3.

Механізм розкладу прекурсору різної структури

Table 3

The mechanism of decomposition of a precursor of different structure.

Назва структури	Можливий механізм розкладу	Теоретична загальна втрата маси за різної кількості води, %			
		1	2	3	4
A	$\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{nH}_2\text{O} \rightarrow \text{BaTiO}_3 + \text{nH}_2\text{O} + 2\text{CO} + 2\text{CO}_2$	41.00	43.57	45.93	48.10
B	$\text{BaTi}(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{nH}_2\text{O} \rightarrow \text{BaTiO}_3 + (\text{n} + 1)\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO} + 2\text{CO}_2$	43.57	45.93	48.10	50.10
C	$\text{BaTiO}(\text{OH})_2\text{C}_2\text{O}_4\text{nH}_2\text{O} \rightarrow \text{BaTiO}_3 + (\text{n} + 1)\text{H}_2\text{O} + \text{CO} + \text{CO}_2$	31.66	35.09	38.19	41.01
D	$\text{BaC}_2\text{O}_4\text{Ti}(\text{OH})_4\text{nH}_2\text{O} \rightarrow \text{BaTiO}_3 + (\text{n} + 2)\text{H}_2\text{O} + \text{CO} + \text{CO}_2$	35.09	38.19	41.01	43.58

Табл. 4.

Хімічна формула сполук

Table 4

Chemical formula of compounds.

Зразок		Структура	Розмір кристаліту, нм
1–0.5 / 1–1.5	A	$\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{nH}_2\text{O}$	22 / 29
4–0.5	B	$\text{BaTiO}_x(\text{OH})_{2-2x}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{nH}_2\text{O} (x=0-1)$	24
4.5–0.5	C	$\text{BaTiO}_x(\text{OH})_{4-2x}\text{C}_2\text{O}_4\text{nH}_2\text{O} (x=0-1)$	26
4.5–1 / 4.5–1.5	D	$\text{BaTi}(\text{OH})_x(\text{C}_2\text{O}_4)_{3-x/2}\text{nH}_2\text{O} (x=2-4)$	32 / 33

Коли вміст ОН у структурі збільшується, то кристалізація BaTiO_3 починається за нижчої температури, але більш розширена в часі порівняно з чистим оксалатним комплексом, що призводить до багатоступінчастого процесу кристалізації, викликаного різною температурою розкладу та енергією активації зародкоутворення різних фаз. Це, своєю чергою, призводить до нижчої температури кристалізації BaTiO_3 з багатофазної системи та утворення кристалітів меншого розміру через конкуренцію між зародженням різних фаз та пригніченням росту кристалів.

Розмір кристалітів BaTiO_3 демонструє пряму залежність від Ba/Ti та температури розкладу. Коли концентрація реагентів нижча 1 М при рН розчину 4.5, то структура комплексу відхиляється від стехіометрії (Ba/Ti вище 1), що призводить до утворення BaCO_3 як вторинної фази. У цьому випадку розмір кристаліту визначають переважно конкуренцією між зародкоутворенням та ростом у багатофазній системі, а не температурою розкладу. Зокрема, утворений BaCO_3 пригнічує ріст BaTiO_3 , а середній розмір кристалітів BaTiO_3 становить 26 нм.

Таким чином, найдрібніші кристаліти BaTiO_3 отримано з оксалатного комплексу (Табл. 4). З одного боку, високий вміст іонів Cl^- при найнижчому рН (1) полегшує кристалізацію продукту та формування додаткових центрів зародження з аморфної фази TiO_2 . З іншого боку, формування дрібніших частинок зумовлено відсутністю значних зіткнень частинок за умов низької концентрації реагентів у розчині (0.5 М).

ВИСНОВКИ. Показано, що стехіометричний BaTiO_3 ($\text{Ba}/\text{Ti} = 1$) можна отримати при концентрації реагентів 1.5 М і рН розчину 1 із чистого оксалату. Утворення багатофазної системи, особливо за умови $\text{Ba}/\text{Ti} < 1$, призводить до утворення кристалітів меншого розміру порівняно зі сполуками монофазної системи. Температура розкладу зразків із $\text{Ba}/\text{Ti} < 1$ становить 720–740 °С, тоді як зразки гідроксиду та карбонату з $\text{Ba}/\text{Ti} > 1$ розкладаються за температури понад 770 °С. За найвищої концентрації реагентів (1.5 М) розклад титанілоксалату барію відбувається через утворення проміжних оксикарбонатів, а не через окислення прекурсору до BaCO_3 і TiO_2 .



Висловлюємо подяку Рагулі А. В. з Інституту проблем матеріалознавства ім. Францевича (ІПМ) НАН України за загальну консультацію, Колесніченку В. Г. з ІПМ за консультації щодо проведення термогравіметричного та рентген-флуоресцентного аналізу, Широкову О. В. з ІПМ за дані РФА та покращення тексту.

Роботу виконано в межах держбюджетної теми «Кінетичні закономірності ущільнення і структуроутворення ансамблів наночастинок у процесах колоїдного формування під впливом зовнішніх полів», державний реєстраційний номер: 0115U002109.

THE INFLUENCE OF THE PRECURSOR COMPOSITION ON THE PECULIARITIES OF THE BARIUM TITANATE FORMATION

Olha A. Kovalenko

Department of Physics, Chemistry and Technology of Nanostructured Ceramics and Nanocomposite Materials, Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of National Academy of Sciences of Ukraine,

3 Krzhizhanovsky str., 03142 Kyiv, Ukraine

E-mail: olgiuskovalenko@gmail.com

In the process of obtaining barium titanate by the Pechini method, a connection between the conditions of complexes precipitation and the nature of their thermal decomposition was established. X-ray phase analysis of thermally decomposed precursors showed that the formation of a single-phase system based on barium titanate can be achieved in the range of Ba/Ti ratio 0.96-1.01 at high reagent concentration and low solution pH during the precursor deposition process. On the basis of thermogravimetric analysis, a possible mechanism of precursor decomposition and its composition is assumed. It is shown that the number of hydroxide groups in the structure affects the crystallization mechanism, total mass loss, and the amount of water adsorbed on the surface. In particular, samples obtained at low solution pH have a minimal amount of hydroxyl groups and decompose according to a typical four-step mechanism of thermal decomposition of barium titanyl oxalate. Other samples contain hydro and carbo groups, which leads to an increase in the final decomposition temperature above 770 °C and a multistage decomposition

process due to the difference in the activation energy of the nucleation of different phases. This, in turn, may determine the dominance of the nucleation process over the growth and nucleation of smaller crystallites, compared to the product of pure oxalate decomposition. On the one hand, the high content of chloride ions at the lowest pH promotes the crystallization of the product and the formation of additional nucleation centers from the phase of amorphous titanium dioxide. On the other hand, the formation of smaller crystallites occurs due to the absence of significant particle collisions in conditions of low concentration of the solution. On the basis of thermogravimetric analysis, it is shown that at high concentration, barium titanyl oxalate decomposes mainly by the mechanism of formation of intermediate oxy-carbonates, rather than barium carbonate and titanium dioxide. Thus, the optimization of the precursor precipitation parameters and the study of the barium titanate formation mechanism allow for better regulation of the composition and crystallite size of the final product.

Key words: barium titanate, oxalate method, stoichiometry, nanoparticles.

ЛІТЕРАТУРА

- 1 Basturk S. B., Dancer C. EJ., McNally T. Dielectric performance of composites of BaTiO₃ and polymers for capacitor applications under microwave frequency. *J. Appl. Polym. Sci.* 2021 **138** (22). P. 1–14. doi: 10.1002/app.50521.
- 2 Chen J., Liu X., Shen Z., G. Chu. High-gravity reactive precipitation process for the preparation of barium titanate powders: пат. 8715614 США: B82Y30/00. № 10/624, 944; заявл. 07.21.2003; опубл. 05.06.2014. P. 1–10.

- 3 Kumar P., Singh S., Spah M., Juneja J.K., Prakash C., Raina K.K. Synthesis and dielectric properties of substituted barium titanate ceramics. *J. Alloys Compd.* 2019. **489** (1). P. 59–63. doi: 10.1016/j.jallcom.2009.08.024.
- 4 Panomsuwan G., Manuspiya H. Correlation between size and phase structure of crystalline BaTiO₃ particles synthesized by sol-gel method. *Mater. Res. Express.* 2019. **6**. P. 1–8. doi: 10.1088/2053-1591/ab101b.
- 5 Shi A. Preparation and characterization of nanometer-sized barium titanate powder by complex-precursor method. *J. Cent. South Univ. Technol.* 2008. **15** (3). P. 334–338. doi: 10.1007/s11771-008-0063-2.
- 6 Hung K.M., Yang W.D., Huang C.C. Preparation of nanometer-sized barium titanate powders by a sol-precipitation process with surfactants. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2003. **23**. P. 1901–1910. doi: 10.1016/S0955-2219(02)00431-4.
- 7 Xu H., Gao L. New evidence of a dissolution-precipitation mechanism in hydrothermal synthesis of barium titanate powders. *Mater. Lett.* 2002. **57** (2). P. 490–494. doi: 10.1016/S0167-577X(02)00817-0.
- 8 Guo L., Luo H., Gao J., Guo L., Yang J. Microwave hydrothermal synthesis of barium titanate powders. *J. Mater. Lett.*, 2006. **60** (24). P. 3011–3014. doi: 10.1016/j.matlet.2006.02.035.
- 9 Clabaugh W. S., Swiggard E.M., Gilchrist R. Preparation of barium titanyl oxalate tetrahydrate for conversion to barium titanate of high purity. *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 1956. **56** (5). P. 289–291.
- 10 Kimel R.A., Ganine V., Adair J.H. Double Injection Synthesis and Dispersion of Submicrometer Barium Titanyl Oxalate Tetrahydrate. *J. Am. Ceram. Soc.* 2001. **84**. P. 1172–1174. doi: 10.1111/j.1151-2916.2001.tb00809.x.
- 11 Wada S., Hoshina T., Yasuno H., Nam S.M., Kakemoto H., Tsurumi T. Preparation of nm-sized BaTiO₃ crystallites by the 2-step thermal decomposition of barium titanyl oxalate and their dielectric properties. *Key Eng. Mater.* 2003. **248**. P. 19–22. doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.248.19.
- 12 Huang J., Chen K.L., Chiu P.H., Sze P.W., Wang Y.H. The novel formation of barium titanate nanodendrites. *J. Nanomater.* 2014. P. 1–6. doi: 10.1155/2014/718918.
- 13 Sahoo G.K. Synthesis and Characterization of Zr and Ca Modified BaTiO₃ Ferroelectric Ceramics. *Докторська дисертація*. Індія, 2015. P. 1–183.
- 14 노태용; 김승원; 이철; Chemical Preparation of Barium-Strontium Titanate. *Bull. Korean Chem. Soc.* 1995. **16**. P. 1180–1184. doi: 10.5012/bkcs.1995.16.12.1180.
- 15 Prasadarao A.V., Suresh M., Komarneni S. pH dependent coprecipitated oxalate precursors—a thermal study of barium titanate. *Mater. Lett.* 1999. **39** (6). P. 359–363. doi: 10.1016/S0167-577X(99)00035-X.
- 16 Szepesi C. Synthesis and Processing of Sub-micron Barium Titanyl Oxalate Tetrahydrate. *Докторська дисертація*. Пенсильванія, 2004.
- 17 Schrey F. Effect of pH on the Chemical Preparation of Barium-Strontium Titanate. *J. Am. Ceram. Soc.* 1965. **48** (8). P. 401–405. doi: 10.1111/j.1151-2916.1965.tb14776.x.
- 18 Jeon J. E., Han H.S., Park K. R., Hong Y.R., Bo Shim K., Mhin S. The effect of pH control on synthesis of Sr doped barium titanate nanopowder by oxalate precipitation method. *Ceram. Int.* 2018. **44**. P. 1420–1424. doi: 10.1016/j.ceramint.2017.09.231.
- 19 Погибко В. М., Приседский В. В., Сидак И. Л. Механизм термического разложения оксалатного прекурсора титаната бария. *Вопросы химии и химической технологии*. 2010. С. 96–101.
- 20 Gallagher P.K., Thomson J. Thermal Analysis of Some Barium and Strontium Titanyl Oxalates. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1965. **48**. P. 644–647. doi: 10.1111/j.1151-2916.1965.tb14697.x.
- 21 Vasylyuk O.O., Ragulya A. V., Skorokhod V. V.

- Synthesis and sintering of nanocrystalline barium titanate powder under nonisothermal conditions. II. Phase analysis of the decomposition products of barium titanyl-oxalate and the synthesis of barium titanate. *Powder Metall. Met. Ceram.* 1997. **36** (5). P. 277–282. doi: 10.1007/BF02676217.
- 22 Vasylykiv O.O., Ragulya A. V., Klimenko V.P., Skorokhod V. V. Synthesis and sintering of nanocrystalline barium titanate powder under nonisothermal conditions. I. Control of dispersity of barium titanate during its synthesis from barium titanyl oxalate. *Powder Metall. Met. Ceram.* 1997. **36** (3). P. 170–175. doi: 10.1007/BF02676141.
 - 23 Jung W.S., Min B.K., Park J., Yoon D.H. Formation mechanism of barium titanate by thermal decomposition of barium titanyl oxalate. *Ceram. Int.* 2011. **37**. P. 669–672. doi: 10.1016/j.ceramint.2010.09.056.
 - 5 Shi A. Preparation and characterization of nanometer-sized barium titanate powder by complex-precursor method. *J. Cent. South Univ. Technol.*, 2008. **15** (3): 334–338. doi: 10.1007/s11771-008-0063-2.
 - 6 Hung K.M., Yang W.D., Huang C.C. Preparation of nanometer-sized barium titanate powders by a sol-precipitation process with surfactants. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2003. **23**: 1901–1910. doi: 10.1016/S0955-2219(02)00431-4.
 - 7 Xu H. and Gao L. New evidence of a dissolution-precipitation mechanism in hydrothermal synthesis of barium titanate powders. *Mater. Lett.*, 2002. **57** (2): 490–494. doi: 10.1016/S0167-577X(02)00817-0.
 - 8 Guo L., Luo H., Gao J., Guo L., Yang J. Microwave hydrothermal synthesis of barium titanate powders. *J. Mater. Lett.*, 2006. **60** (24): 2011–2014. doi: 10.1016/j.matlet.2006.02.035.
 - 9 Clabaugh W.S., Swiggard E.M. and Gilchrist R. Preparation of barium titanyl oxalate tetrahydrate for conversion to barium titanate of high purity. *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 1956. **56** (5): 289–291.
 - 10 Kimel R.A., Ganine V., Adair J.H. Double Injection Synthesis and Dispersion of Submicrometer Barium Titanyl Oxalate Tetrahydrate. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2001. **84**: 1172–1174. doi: 10.1111/j.1151-2916.2001.tb00809.x.
 - 11 Wada S., Hoshina T., Yasuno S.M. Nam, Kakemoto H., Tsurumi T. Preparation of nm-sized BaTiO₃ crystallites by the 2-step thermal decomposition of barium titanyl oxalate and their dielectric properties. *Key Eng. Mater.*, 2003. **248**: 19–22. doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.248.19.
 - 12 Huang C.J., Chen K.L., Chiu P.H., Sze P.W., Wang Y.H. The novel formation of barium titanate nanodendrites. *J. Nanomater.*, 2014. 1–6. doi: 10.1155/2014/718918.
 - 13 Sahoo G.K. Synthesis and Characterization of Zr and Ca Modified BaTiO₃ Ferroelectric Ceramics. PhD dissertation. India, 2015. 1–183.
 - 14 노태용; 김승원; 이철; Chemical Preparation

REFERENCES

- 1 Basturk S. B., Dancer C. E.J., McNally T. Dielectric performance of composites of BaTiO₃ and polymers for capacitor applications under microwave frequency. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2021 **138** (22): 1–14. doi: 10.1002/app.50521.
- 2 Chen J., Liu X., Shen Z., Chu G. High-gravity reactive precipitation process for the preparation of barium titanate powders: pat. 8715614 US: B82Y30/00. № 10/624, 944; issued 6.05.2014: 1–10.
- 3 Kumar P., Singh S., Spah M., Juneja J.K., Prakash C., Raina K.K. Synthesis and dielectric properties of substituted barium titanate ceramics. *J. Alloys Compd.*, 2019. **489** (1): 59–63. doi: 10.1016/j.jallcom.2009.08.024.
- 4 Panomsuwan G., Manuspiya H. Correlation between size and phase structure of crystalline BaTiO₃ particles synthesized by sol-gel method. *Mater. Res. Express*, 2019. **6**: 1–8. doi: 10.1088/2053-1591/ab101b.

- of Barium-Strontium Titanate. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 1995. **16**: 1180–1184.
doi: 10.5012/bkcs.1995.16.12.1180.
- 15 Prasadarao A.V., Suresh M. and Komarneni S. pH dependent coprecipitated oxalate precursors—a thermal study of barium titanate. *Mater. Lett.*, 1999. **39** (6): 359–363.
doi: 10.1016/S0167-577X(99)00035-X.
- 16 Szepesi C. Synthesis and Processing of Sub-micron Barium Titanate Oxalate Tetrahydrate. PhD dissertation. Pennsylvania, 2004.
- 17 Schrey F. Effect of pH on the Chemical Preparation of Barium-Strontium Titanate. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1965. **48** (8): 401–405.
doi: 10.1111/j.1151-2916.1965.tb14776.x.
- 18 Jeon J. E., Han H.S., Park K. R., Hong Y.R., Bo Shim K., Mhin S. The effect of pH control on synthesis of Sr doped barium titanate nanopowder by oxalate precipitation method. *Ceram. Int.*, 2018. **44**: 1420–1424.
doi: 10.1016/j.ceramint.2017.09.231.
- 19 Pogibko V. M., Prisedskiy V. V., Sidak I. L. Mekhanyzm termycheskoho razlozheniya oksalatnoho prekursora tytanata baryia Mechanism of Thermal Decomposition of Barium Titanate Oxalate Precursor. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii* Issues of Chemistry and Chemical Technology, 2010. 96–101(in Russian).
- 20 Gallagher P.K., Thomson J. Thermal Analysis of Some Barium and Strontium Titanate Oxalates. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1965. **48**: 644–647.
doi: 10.1111/j.1151-2916.1965.tb14697.x.
- 21 Vasylyuk O.O., Ragulya A.V., Skorokhod V. V. Synthesis and sintering of nanocrystalline barium titanate powder under nonisothermal conditions. II. Phase analysis of the decomposition products of barium titanate-oxalate and the synthesis of barium titanate. *Powder Metall. Met. Ceram.*, 1997. **36** (5): 277–282.
doi: 10.1007/BF02676217.
- 22 Vasylyuk O.O., Ragulya A. V., Klimenko V.P., Skorokhod V. V. Synthesis and sintering of nanocrystalline barium titanate powder under nonisothermal conditions. I. Control of dispersity of barium titanate during its synthesis from barium titanate oxalate. *Powder Metall. Met. Ceram.*, 1997. **36** (3): 170–175.
doi: 10.1007/BF02676141.
- 23 Jung W.S., Min B.K., Park J., Yoon D.H. Formation mechanism of barium titanate by thermal decomposition of barium titanate oxalate. *Ceram. Int.*, 2011. **37**: 669–672.
doi: 10.1016/j.ceramint.2010.09.056.

Стаття надійшла 01.09.2022.