
СИНТЕЗ МЕТОДОМ ПИРОЛИЗА И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $K_2O-TiO_2-Al_2O_3$

© 2021 г. Н. А. Морозов¹*, О. Ю. Синельщикова¹, Н. В. Беспрозванных¹

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: morozov.na@iscras.ru

Поступила в редакцию 29.07.21 г.

После доработки 03.08.21 г.

Принята к публикации 06.08.21 г.

С использованием метода пиролиза цитратно-нитратных композиций синтезированы керамические материалы в богатой титаном области системы $K_2O-TiO_2-Al_2O_3$. Полученные материалы представляют собой композиции с различным содержанием фаз: $K_2Ti_6O_{13}$, голландита $K_xAl_xTi_{8-x}O_{16}$ и оксида титана со структурой рутила. Приведены результаты исследования их электропроводящих свойств в широком интервале температур. Наибольшую проводимость ($\sigma = 1.2 \times 10^{-3}$ См/см при 750°C) проявляет однофазный гексатитанат калия. Энергия активации для данного образца на участке 450–750°C составляет 0.75 эВ.

Ключевые слова: титанаты калия, голландиты, электропроводность, цитратно-нитратный синтез

DOI: 10.31857/S0132665121060251

ВВЕДЕНИЕ

Титанаты калия – группа соединений, обладающие как слоистыми, так и туннельными структурами, в межслоевом пространстве или пустотах которых располагаются ионы калия [1]. Такое строение делает данные соединения интересными для изучения в качестве К-ионных проводников. В работах [2, 3] установлено, что целый ряд 2-х и 3-х валентных металлов может замещать титан в октаэдрических позициях TiO_2 и щелочных титанатов. При этом, в богатой титаном области целого ряда тройных систем отмечено формирование не только фаз на основе полтитанатов калия, но и устойчивых соединений со структурой голландита [4–6]. Авторами статьи [6] показано наличие высокой К-ионной проводимости рассмотренных голландитовых фаз.

В системе $K_2O-TiO_2-Al_2O_3$ известны твердые растворы со структурой голландита $K_xAl_xTi_{8-x}O_{16}$ ($x = 1-2$) [7, 8], а также фазы на основе алюминатов калия с замещением части алюминия титаном [9]. Стоит отметить, что исследования электрофизических свойств керамики в данной системе было, в основном, направлено на изучение твердых растворов со структурой голландита [10, 11]. В то время как для гексатитаната калия в имеющихся литературных данных охвачен лишь небольшой диапазон температур (до 750 К) [12].

Целью нашего исследования являлось изучение электропроводящих свойств керамических материалов, формирующихся при замещении части титана на алюминий в богатой титаном области системы $K_2O-TiO_2-Al_2O_3$.

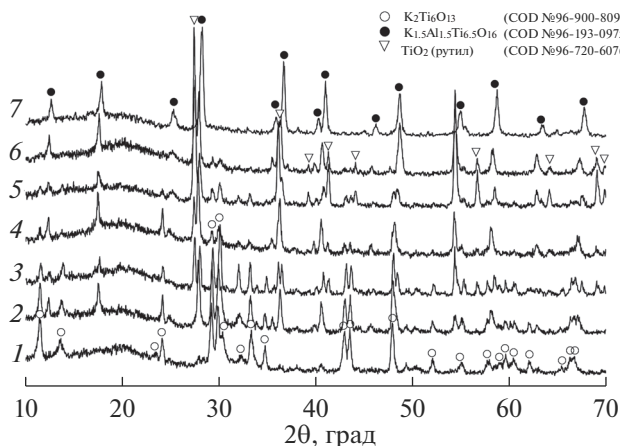


Рис. 1. Данные рентгенофазового анализа образцов, отожженных при 1000°C в течение 3 ч.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовались образцы керамики, состав исходной шихты которой можно представить в виде $K_2O : n(Al_{0,05}Ti_{0,95})O_{1,975}$, где $n = 1-6$ с шагом в 1. Далее по тексту будут использоваться обозначения составов согласно n . Дополнительно для сравнения был выполнен синтез голландита $K_2Al_2Ti_6O_{16}$ (в тексте – 7).

Исходные составы получали цитратно-нитратным методом, который подробно описан в работе [13]. Синтезированные порошки (после предварительного обжига на 650°C) прессовались в таблетки диаметром 1 см и толщиной 2–3 мм при давлении 500 МПа, а затем обжигались в муфельной печи при температуре 1000°C в течение 3 ч.

Для идентификации фаз на дифрактометре ДРОН-3М (излучение $CuK\alpha$) методом порошка выполняли рентгенофазовый анализ (РФА). Также для образцов 1, 3 и 6 на электронном микроскопе Tescan MIRA 3 (15 кВ) было выполнено исследование структуры поверхности получаемой керамики методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), совмещенной с микрорентгеноспектральным анализом (МРСА). Исследование электропроводящих свойств осуществляли двухконтактным методом, используя автоматический RLC-метр FLUKE PM6306. Контакты наносили вжиганием при 850°C платиновой проводящей пасты. Измерения производили в режиме ступенчатого нагрева от комнатной температуры до 800°C с шагом в 50°C и термостатированием на каждой температуре – 15 мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Дифрактограммы синтезированных образцов приведены на рис. 1. Сводные данные по результатам РФА представлены в табл. 1, в графе фазового состава также указаны рассчитанные в программе PANalytical X'Pert HighScorePlus значения количественного фазового состава (при съемке без эталона).

Как видно из полученных данных, образцы керамики представляют из себя гомогенные образцы (состав 1 и 7) или смесь двух либо трех кристаллических фаз: $K_2Ti_6O_{13}$, голландита $K_{1,5}Al_{1,5}Ti_{6,5}O_{16}$, а также, при высоком значении n , оксида титана в форме рутила, что хорошо согласуется с данными работы [14].

Таблица 1. Данные о фазовом составе синтезированных образцов

№ состава	Состав по шихте	Фазовый состав по РФА*, мас. %		
		K ₂ Ti ₆ O ₁₃	K _{1.5} Al _{1.5} Ti _{6.5} O ₁₆	TiO ₂ (рутил)
1	K ₂ Al _{0.05} Ti _{0.95} O _{2.975}	100	—	—
2	K ₂ Al _{0.1} Ti _{1.9} O _{4.95}	64	36	—
3	K ₂ Al _{0.15} Ti _{2.85} O _{6.925}	55	25.5	19.5
4	K ₂ Al _{0.2} Ti _{3.8} O _{8.9}	16	70.5	13.5
5	K ₂ Al _{0.25} Ti _{4.75} O _{10.875}	12	37	61
6	K ₂ Al _{0.3} Ti _{5.7} O _{12.85}	—	55	45
7	K ₂ Al ₂ Ti ₆ O ₁₆	—	100	—

* Обозначение кристаллической структуры указано согласно данным COD, по которым производились расчеты.

Таблица 2. Энергия активации составов в температурных интервалах до 450°C и после

№ состава	1	2	3	4	5	6	7
E _{ак} 250–450°C, эВ	0.874	0.771	0.958	0.516	0.488	0.408	0.466
E _{ак} 450–750°C, эВ	0.750	0.951	1.069	1.078	1.057	1.039	0.885

По данным МРСА, в образце 1 мольное средневзвешенное соотношение оксидов составляет: 14.8(K₂O)2.5(Al₂O₃)82.7(TiO₂). Указанный химический состав имеет хорошее соответствие с концентрациями оксидов в гексатитанате калия с условием частичного замещения титана алюминием. Составы образцов 3 и 6: 8.7(K₂O)4.0(Al₂O₃)87.3(TiO₂) и 5.6(K₂O)3.4(Al₂O₃)91.0(TiO₂) соответственно подтверждают наличие в богатой титаном области фазовой диаграммы трехфазного и двухфазного равновесия, показанного в [14]. Стоит отметить, что несоответствие получаемых соотношений исходной шихте в части содержания калия можно объяснить значительной его потерей в ходе реакции горения, что необходимо учитывать при использовании методов сжигания.

Данные по электросопротивлению синтезированных образцов представлены на рис. 2 в координатах логарифма удельной проводимости и абсолютной температуры. Как видно из графиков, все образцы имеют два линейных участка 250–450 и 450–750°C. Исходя из этого можно воспользоваться уравнением Аррениуса (1) и определить величину энергии активации для каждого образца на этих прямолинейных участках графика (табл. 2).

$$E_{ak} = \frac{k(\ln \sigma_1 - \ln \sigma_2)}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)}, \quad (1)$$

где k – постоянная Больцмана, 8.617×10^{-5} эВ/К; σ_1 – величина удельной проводимости при температуре T_1 , σ_2 – величина удельной проводимости при температуре T_2 .

Причиной такого перегиба при температуре $\approx 450^\circ\text{C}$ может являться появление внутренних кислородных дефектов внутри титанатов калия, что приводит к увеличению общей величины проводимости, однако также увеличивает энергию активации [15, 16].

Из графиков видно, что однофазный образец на основе гексатитаната калия проявляет наибольшую проводимость, а однофазный голландит – наименьшую. Можно

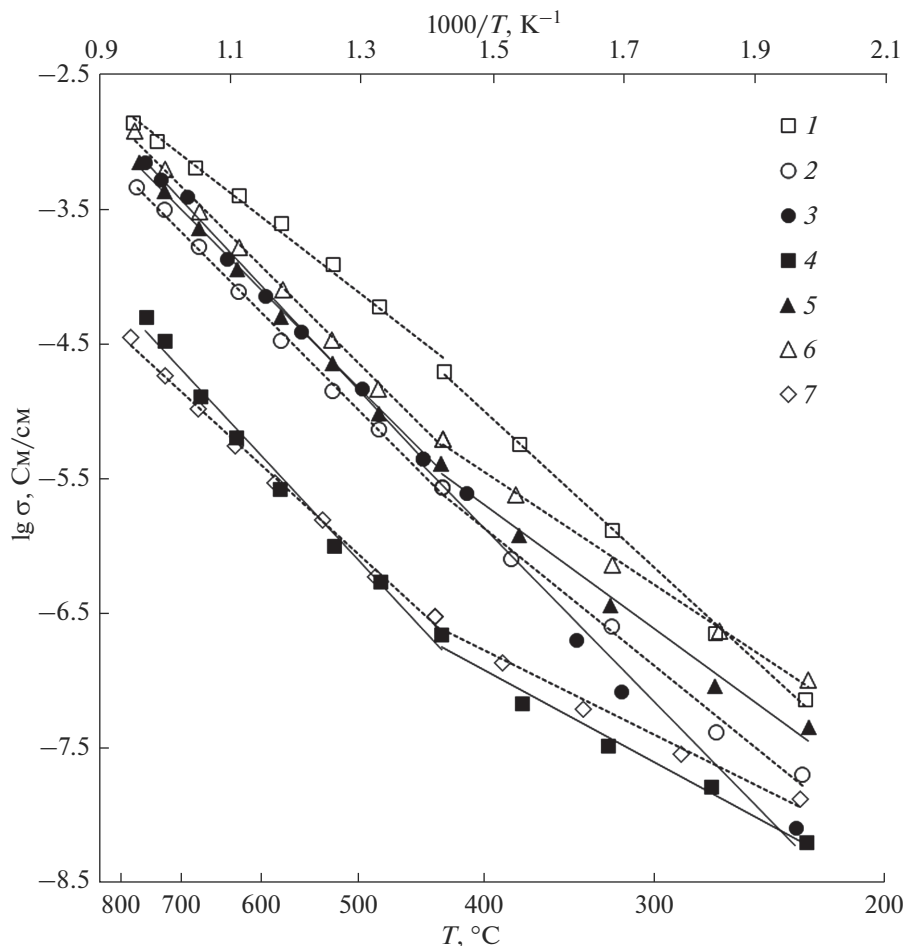


Рис. 2. Температурная зависимость электропроводности образцов керамики из составов 1–7. Закрашенные фигуры – сплошная линия, прозрачные – пунктирная.

сделать вывод, что в ряду составов от $K_2Ti_6O_{13}$ до $K_{1.5}Al_{1.5}Ti_{6.5}O_{16}$ происходит последовательное уменьшение проводимости ввиду структурных различий этих соединений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы с использованием цитратно-нитратного метода были синтезированы керамические материалы, содержащие фазы со структурой $K_2Ti_6O_{13}$ и $K_{1.5}Al_{1.5}Ti_{6.5}O_{16}$ или их смесь с оксидом титана в виде рутила. Установлено, что величина проводимости однофазной керамики на основе гексатитаната калия на два порядка выше, чем у калий-алюминатного голландита, во всем исследуемом интервале температур.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН на 2020–2022 гг. (тема № АААА-А19-119022290092-5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sanchez-Monjaras T., Gorokhovskiy A., Escalante-Garcia J.I.* Molten salt synthesis and characterization of potassium polytitanate ceramic precursors with varied $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ molar ratios // *Journal of the American Ceramic Society*. 2008. V. 91. № 9. P. 3058–3065.
2. *Reddy M.V., Sharma N., Adams S., Rao R.P., Peterson V.K., Chowdari B.V.R.* Evaluation of undoped and M-doped TiO_2 , where M = Sn, Fe, Ni/Nb, Zr, V, and Mn, for lithium-ion battery applications prepared by the molten-salt method // *RSC Advances*. 2015. V. 5. P. 29535–29544.
3. *Machida M., Ma X.W., Taniguchi H., Yabunaka J., Kijima T.* Pillaring and photocatalytic property of partially substituted layered titanates, $\text{Na}_2\text{Ti}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_7$ and $\text{K}_2\text{Ti}_{4-x}\text{M}_x\text{O}_9$ (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu) // *J. Molecular Catalysis A: Chemical*. 2000. V. 155. № 1–2. P. 131–142.
4. *Moetakef P., Larson A.M., Hodges B.C., Zavalij P., Gaskell K.J., Piccoli P.M., Rodriguez E.E.* Synthesis and crystal chemistry of microporous titanates $\text{K}_x(\text{Ti},\text{M})_8\text{O}_{16}$ where M=Sc–Ni // *J. Solid State Chemistry*. 2014. V. 220. P. 45–53.
5. *Князев А.В., Черноруков Н.Г., Ладенков И.В., Ершова А.В.* Тепловое расширение тройных оксидов в системе $\text{M}_2\text{O}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ // *Журн. неорганической химии*. 2011. Т. 56. № 11. С. 1785–1788.
6. *Петров С.А., Григорьева Л.Ф., Сазеев И.Ю., Филатов С.К.* Некоторые кристаллохимические особенности фаз со структурой голландита, кристаллизующихся в системах $\text{K}_2\text{O}-\text{MO}(\text{M}_2\text{O}_3)-\text{TiO}_2$ (M – Mg, Zn, Ga); $\text{M}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{TiO}_2$ ($\text{M}^1 - \text{Li, K, Rb, Cs}$) // *Неорганические материалы*. 1994. Т. 30. № 7. С. 963–966.
7. *Watanabe M., Fujiki Y.I., Kanazawa Y., Tsukimura K.* The Effects of Cation Substitution on the Hollandite-Type Structure // *J. Solid State Chemistry*. 1987. V. 66. P. 56–63.
8. *Князев А.В., Мączка М., Ладенков И.В., Буланов Е.Н., Птак М.* Crystal structure, spectroscopy, and thermal expansion of compounds in $\text{M}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ system // *J. Solid State Chemistry*. 2012. V. 196. P. 110–118.
9. *Burmakin E.I., Voronin V.I., Akhtyamova L.Z., Berger I.F., Shekhtman G.Sh.* Solid Electrolytes Based on $\text{KAlO}_2-\text{TiO}_2$: The Crystalline Structure and Conduction // *Russian J. Electrochemistry*. 2005. V. 41. № 7. P. 783–788.
10. *Yoshikado S., Ohachi T., Taniguchi I., Onoda Y., Watanabe M., Fujiki Y.* Ac ionic conductivity of hollandite type compounds from 100 Hz to 37.0 GHz // *Solid State Ionics*. 1982. V. 7(4). P. 335–344.
11. *Reau J.-M., Moali J., Hagenmuller P.* Etude de la conductivite ionique des solutions solides de structure hollandite $\text{K}_x\text{M}_{x/2}\text{Ti}_{8-x/2}\text{O}_{16}$ (M = Mg, Zn) et $\text{K}_x\text{Al}_x\text{Ti}_{8-x}\text{O}_{16}$ // *J. Physics and Chemistry of Solids*. 1977. V. 38. № 12. P. 1395–1398.
12. *Siddiqui M.A., Chandel V.S., Shariq M., Azam A.* FTIR and dielectric studies of nickel doped potassium hexa-titanate ($\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$) fine ceramics // *J. Materials Science: Materials in Electronics*. 2013. V. 24. P. 4725–4731.
13. *Morozov N.A., Sinelshchikova O.Yu., Besprozvannykh N.V., Maslennikova T.P.* Effect of the method of synthesis on the photocatalytic and sorption properties for potassium polytitanates doped with di- and trivalent metal ions // *Russian J. Inorganic Chemistry*. 2020. V. 65. № 8. P. 1127–1134.
14. *Quon D.H.H., Wheat T.A.* Synthesis and characterization of potassium ion conductors in the system $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ // *CANMET Report (Canada Centre for Mineral and Energy Technology)*. 1980. V. 80–16E
15. *Gorshkov N.V., Goffman V.G., Vikulova M.A., Kovaleva D.S., Tretyachenko E.V., Gorokhovskiy A.V.* Temperature-dependence of electrical properties for the ceramic composites based on potassium polytitanates of different chemical composition // *J. Electroceramics*. 2018. V. 40. P. 306–315.
16. *Vikram S.V., Phase D.M., Chandel V.S.* Synthesis, characterization, and electrical studies on Cu-doped $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ lead-free ceramics: Role of defect associate dipoles // *J. Alloys and Compounds*. 2010. V. 489. P. 700–707.