

УДК 546.831'64'723-31-543.429.3

Е.В. Пашкова, О.И. Вьюнов, А.Н. Макаренко, Б.С. Хоменко, А.Г. Белоус

**ПОЛИМОРФНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ СИСТЕМЫ $ZrO(OH)_2—Y(OH)_3—Ce(OH)_4$**

Исследованы полиморфные превращения при термообработке системы гидроксидов $ZrO(OH)_2—Y(OH)_3—Ce(OH)_4$ в зависимости от способа осаждения (совместное и последовательное) и химического состава. Установлено, что степень стабилизации высокотемпературной Т-модификации и стабильность во времени структуры ZrO_2 в твердых растворах $[1-(x+y)]ZrO_2 \cdot xY_2O_3 \cdot yCeO_2$ при частичном замещении иттрия на церий увеличиваются в составах, отвечающих $x+y > 0.03$. Показана возможность получения при термообработке гидроксидов нанокристаллических частиц (15–20 нм).

Наиболее распространенными и эффективными стабилизаторами высокотемпературных модификаций диоксида циркония являются оксиды иттрия и церия [1–5]. В ряде работ [6, 7] показано, что введение CeO_2 в систему $ZrO_2—Y_2O_3$ способствует снижению температуры спекания керамики и образованию мелкозернистой микроструктуры, что является важнейшим условием получения прочной высококачественной керамики. Известно, что полиморфный состав диоксида циркония зависит от соотношения ZrO_2 : легирующий оксид и определяет его свойства и область применения [1]. Известно также, что стабилизированный оксидом иттрия диоксид циркония подвержен низкотемпературной деградации структуры, обусловленной тетрагонально-моноклинным превращением [8, 9].

Исходя из сказанного выше в продолжение наших исследований [11–13] целью данной работы является исследование полиморфных превращений и процессов старения в системе $ZrO_2—Y_2O_3—CeO_2$ в зависимости от условий синтеза и химического состава.

В качестве исходных реагентов были выбраны концентрированные водные растворы $ZrOCl_2$, $Y(NO_3)_3$ и $Ce(NO_3)_3$. Осаждение проводили концентрированным водным раствором аммиака двумя способами: совместным (СОГ) и последовательным (ПОГ) (на осажденный $ZrO(OH)_2$ соосаждали $Y(OH)_3$ и $Ce(OH)_3$). Соотношения компонентов отвечали формуле: $[1-(x+y)]ZrO_2 \cdot xY_2O_3 \cdot yCeO_2$ при $x+y=0.03$, $x=0.01$, 0.015 , 0.02 и $x+y=0.04$, $x=y=0.02$.

Исследования проводили методами диф-

ференциально-термического анализа, ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа. Дифференциально-термический анализ проводили на дериватографе Q-1000 фирмы МОМ в условиях динамического режима при скорости нагревания 10 град/мин. Погрешность в определении температуры составляла 1 %. ИК-спектры снимали на спектрометре Specord-M80 в области $400—4000\text{ см}^{-1}$. Образцы для исследования готовили в виде таблеток с бромидом калия. Для рентгенофазового анализа использовали дифрактометр ДРОН-4-07 (CuK_{α} -излучение, съемка в дискретном режиме с шагом 0.02° при времени съемки в каждой точке 6 с). Количественное содержание кубической (С), тетрагональной (Т) и моноклинной (М) фаз определяли в соответствии с уравнениями, приведенными в [14]. Ошибка определения содержания М- ZrO_2 составляла 1.5–2 %, а С- и Т- ZrO_2 — 3.5–4 %.

Съемку микрофотографий проводили на электронном микроскопе JEM 100 CX II фирмы JEOL. Образцы готовили диспергированием порошка в ацетоне (5 мин). Каплю дисперсии наносили на углеродную пленку.

Результаты дифференциально-термического анализа системы гидроксидов $ZrO(OH)_2 \cdot Y(OH)_3 \cdot Ce(OH)_4$ в зависимости от химического состава и условий синтеза приведены в табл. 1. Потери масс при нагревании характеризуются двумя максимумами скоростей процесса (ДТГ). Первые соответствуют температурам эндоэффектов и связаны с дегидратацией гидроксидов. Вторые отвечают температурам экзоэффектов, обусловленных кристаллизацией ZrO_2 [12].

Т а б л и ц а 1

Результаты дифференциально-термического анализа образцов системы гидроксидов $ZrO(OH)_2—Y(OH)_3—Ce(OH)_4$ в зависимости от химического состава и способа осаждения

Химический состав и способ осаждения	Температура, К				Общая потеря воды, %
	термоэффек- тов по ДТА		максимумов потери мас- сы по ДТГ		
	эндо-	экзо-	эндо-	экзо-	
0.97ZrO ₂ ·0.01Y ₂ O ₃ ·0.02CeO ₂ , СОГ	470	710	420	690	30.8
0.97ZrO ₂ ·0.01Y ₂ O ₃ ·0.02CeO ₂ , ПОГ	470	690	430	680	29.2
0.97ZrO ₂ ·0.02Y ₂ O ₃ ·0.01CeO ₂ , СОГ	470	710	420	690	32.1
0.97ZrO ₂ ·0.02Y ₂ O ₃ ·0.01CeO ₂ , ПОГ	460	700	420	680	31.0
0.96ZrO ₂ ·0.02Y ₂ O ₃ ·0.02CeO ₂ , СОГ	470	705	425	700	31.0
0.96ZrO ₂ ·0.02Y ₂ O ₃ ·0.02CeO ₂ , ПОГ	460	700	425	700	30.0
0.9ZrO ₂ ·0.1CeO ₂ , ПОГ	470	680	440	670	26.9

Менее термически устойчивый гидроксид церия [14, 15] способствует смещению температуры дегидратации и кристаллизации системы гидроксидов $ZrO(OH)_2—Y(OH)_3—Ce(OH)_4$ в область более низких температур по сравнению с образцами $ZrO(OH)_2—Y(OH)_3$ [12], а также уменьшению общего содержания воды в осадках. В образцах $0.97ZrO(OH)_2—0.03Y(OH)_3$ содержание воды составляет 45–55 % [12], а в $0.97ZrO(OH)_2—xY(OH)_3—yCe(OH)_4$ ($x+y=0.03$) — 30–32 %, $0.9ZrO(OH)_2—0.1Ce(OH)_4$ — 27 %.

В работе [12] для образцов системы $ZrO(OH)_2—Y(OH)_3$ потери массы при нагревании характеризовались тремя максимумами скоростей процесса (ДТГ): первый и второй отвечали темпе-

Т а б л и ц а 2

Частоты колебаний ИК-спектров индивидуальных гидроксидов $ZrO(OH)_2$, $Y(OH)_3$, $Ce(OH)_4$ и их системы в зависимости от способа осаждения и химического состава

Частоты колебаний, ν , см ⁻¹									
$ZrO(OH)_2$	$Y(OH)_3$	$Ce(OH)_4$	$0.97ZrO_2 \cdot 0.01Y_2O_3 \cdot 0.02CeO_2$		$0.97ZrO_2 \cdot 0.02Y_2O_3 \cdot 0.01CeO_2$		$0.96ZrO_2 \cdot 0.02Y_2O_3 \cdot 0.02CeO_2$		$0.9ZrO_2 \cdot 0.1CeO_2$
			СОГ	ПОГ	СОГ	ПОГ	СОГ	ПОГ	ПОГ
470	425	470	460 _{пл}	480	455	500	460	475	460
		535	550		535 _{пл}		535		540
	645		620	605	625	610	620	625	620
835	830		840 _{пл}	845 _{пл}	845 _{пл}	850	850 _{пл}	835 _{пл}	835 _{пл}
1050	1050	1040	1050	1050	1050	1050 _{пл}	1040	1040	1045
1080	1080								1070 _{пл}
1350	1370		1350	1360	1370		1355	1370	1360
1570	1520		1550	1560	1560		1570	1560	1570
	1635	1630	1640 _{пл}	1630	1620		2180	1625	1625
		2340	2840	2840	2840		2850	2850	2850
		2425		2940	2940		2920		2930
				3020	3060 _{пл}	3060 _{пл}	3050		
			3400	3160			3180		
			3470	3450	3440	3440		3430	3420
1630			3620	3560			3610		
3430	3470	3420	3730	3730	3720 _{пл}	3720 _{пл}	3720	3740	3740

ратурам дегидратации и соответствовали потере неструктурной (в виде молекул H_2O) и структурной (в виде OH -групп) воды; а третий — температурам экзоэффектов, связанных с кристаллизацией диоксида циркония. Наличие одного максимума на кривых ДТГ системы $ZrO(OH)_2—Y(OH)_3—Ce(OH)_4$, отвечающего температурам дегидратации гидроксидов, указывает на то, что в данной системе, вероятно, процессы удаления неструктурной и структурной воды протекают одновременно (табл. 1). Из табл. 1 видно, что способ осаждения гидроксидов для образцов $0.97ZrO_2 \cdot xY_2O_3 \cdot yCeO_2$ ($x+y=0.03$), в отличие от образцов $0.97ZrO_2 \cdot 0.03Y_2O_3$ [12], практически не влияет на процесс дегидратации.

Результаты ИК-спектроскопии индивидуальных гидроксидов циркония, иттрия, церия и их систем представлены в табл. 2. Полосы в области $420—645$ и $2500—3800\text{ см}^{-1}$ отвечают валентным колебаниям типа $M—O$ и OH -групп соответственно [16—19]. Известно, что гидроксид церия легко поглощает углекислый газ из воздуха и воды [14], и в соответствии с работой [20] полосы в области $2920—2940\text{ см}^{-1}$ могут быть обусловлены адсорбированными на гидроксильной поверхности карбонатными группами. Полосы деформационных колебаний, характерные для гидроксильных групп в области $1000—1100\text{ см}^{-1}$, указывают на наличие мостиковой связи $M—OH$ в осадках [16, 18]. Сдвиг полос валентных колебаний OH -групп в область более низких частот ($2500—3800\text{ см}^{-1}$) указывает на значительную водородную связь как в индивидуальных гидроксидах, так и в их системе [16—19]. Отличие ИК-спектров индивидуальных гидроксидов и их систем, а также смещение термоэффектов на кривых ДТА указывает на то, что в системе $ZrO(OH)_2—Y(OH)_3—Ce(OH)_4$ образуется не смесь индивидуальных гидроксидов, а гидроксокомплексы полимерного типа [17, 18].

Известно, что диоксид циркония имеет три модификации: стабильную — моноклинную (М) и метастабильные — тетрагональную (Т) и кубическую (С) [1, 10]. При стабилизации его оксидом иттрия в зависимости от соотношения $ZrO_2 : Y_2O_3$ и условий термообработки при частичной стабилизации диоксид циркония может содержать фазы $S+T+M$, $S+M$, $T+M$, а при полной — $S+T$, S , T [1–4, 10]. Стабилизация диоксида циркония диоксидом церия способствует образованию фаз $T+M$ при частичной стабилизации, T (CeO_2 — 13–25 % мол.) и

S ($CeO_2 > 25$ % мол.) — при полной [21].

Для образцов, отвечающих составам $0.97ZrO_2 \cdot xY_2O_3 \cdot yCeO_2$ ($x+y=0.03$), наблюдается частичная стабилизация и присутствие двух модификаций: $T+M$, а для состава $0.9ZrO_2 \cdot 0.1CeO_2$ — полная стабилизация T -модификации (рис. 1).

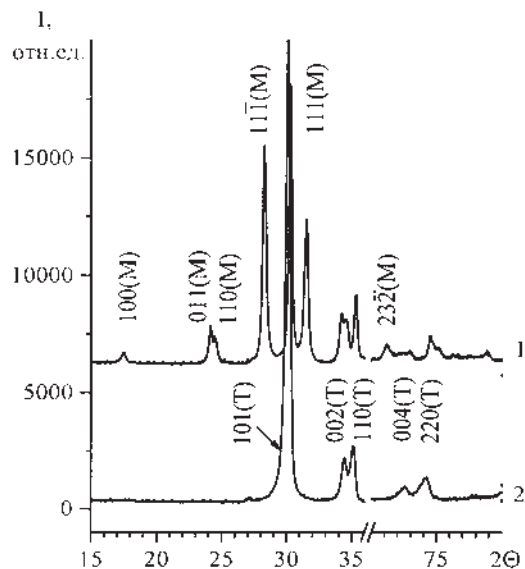


Рис. 1. Дифрактограммы образцов, прокаленных при 1270 К: 1 — $0.97ZrO_2 \cdot 0.01Y_2O_3 \cdot 0.02CeO_2$; 2 — $0.9ZrO_2 \cdot 0.1CeO_2$.

На рис. 2 и 3 представлены температурные зависимости содержания моноклинной модификации (S_M) для образцов составов $0.97ZrO_2 \cdot xY_2O_3 \cdot yCeO_2$ ($x+y=0.03$) и $0.96ZrO_2 \cdot 0.02Y_2O_3 \cdot 0.02CeO_2$ соответственно, полученных СОГ (а) и ПОГ (б) (свежепрокаленных и после хранения в течение 3 лет). Из анализа кривых рис. 2 следует, что степень стабилизации высокотемпературной T -модификации ZrO_2 образцов СОГ и ПОГ возрастает с увеличением соотношения $Y_2O_3 : CeO_2$ ($x:y$) практически во всем исследуемом диапазоне температур $970—1570\text{ К}$ и уменьшается для образцов ПОГ в интервале $970—1370\text{ К}$. С ростом температуры выше 1370 К наблюдается резкое увеличение содержания M -фазы как для ПОГ, так и для СОГ, что связано с рекристаллизацией и укрупнением частиц ZrO_2 [10, 13].

Ранее [10] нами было показано, что с повышением температуры в интервале $970—1400\text{ К}$ при прокаливании образцов $0.97ZrO_2 \cdot 0.03Y_2O_3$, полученных методом СОГ, происходит $M \rightarrow T$ превращение. Для образцов $0.97ZrO_2 \cdot xY_2O_3 \cdot yCeO_2$ аналогичное превращение проходит только в

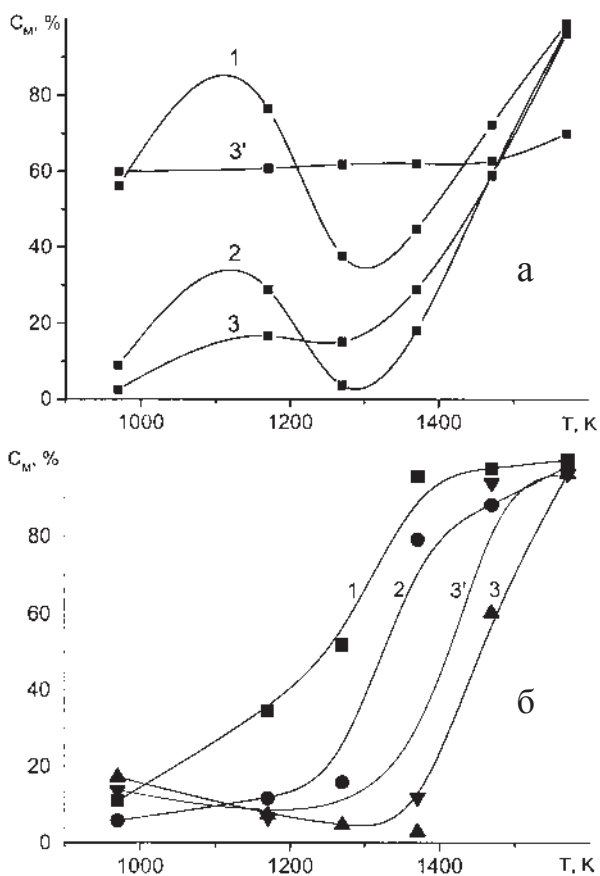


Рис. 2. Температурная зависимость содержания моноклинной модификации ZrO_2 в зависимости от химического состава, условий синтеза (*a* — СОГ, *б* — ПОГ) и старения образцов $0.97ZrO_2 \cdot xY_2O_3 \cdot yCeO_2$ ($x+y=0.03$): 1 — $x=0.01$; 2 — 0.015; 3 — 0.02; 3' — 0.02, старение на воздухе 3 года.

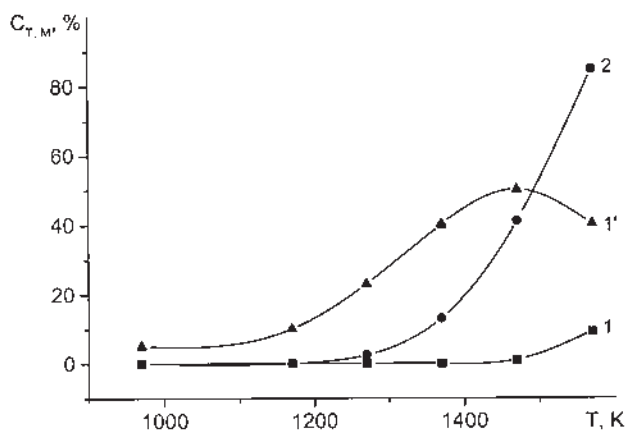


Рис. 3. Температурная зависимость содержания моноклинной модификации ZrO_2 в зависимости от химического состава, условий синтеза и старения образцов $0.96ZrO_2 \cdot 0.02Y_2O_3 \cdot 0.02CeO_2$: 1 — СОГ; 2 — ПОГ; 1' — СОГ, старение на воздухе 3 года.

интервале температур 1170—1270 К для составов с $x=0.01$ и 0.015 (рис. 2, *a*, кривые 1, 2).

В отличие от образцов $0.96ZrO_2 \cdot 0.04Y_2O_3$ [10], для которых реализуется частичная стабилизация С- и Т-модификаций ZrO_2 во всем исследуемом интервале температур (970—1570 К), для образцов $0.96ZrO_2 \cdot 0.02Y_2O_3 \cdot 0.02CeO_2$ имеет место полная стабилизация Т-фазы в интервалах 970—1370 и 970—1200 К для образцов СОГ и ПОГ соответственно (рис. 3, кривые 1, 2). При превышении указанных температур наблюдается частичная стабилизация ZrO_2 с незначительным (~8 % мол. при 1570 К) для СОГ и значительным (~80 % мол. при 1570 К) для ПОГ содержанием М-фазы ZrO_2 .

На основании анализа рис. 1 и 2 можно сделать вывод, что при одинаковых условиях синтеза церий в образцах $[1-(x+y)]ZrO_2 \cdot xY_2O_3 \cdot yCeO_2$ способствует стабилизации диоксида циркония при $x+y > 0.03$.

Как следует из рис. 2, при старении образцов $0.97ZrO_2 \cdot 0.02Y_2O_3 \cdot 0.01CeO_2$ СОГ, прокаленных в интервале температур 970—1370 К, происходит интенсивное Т→М превращение, т.е. деградация структуры ZrO_2 , в то время как при старении образцов ПОГ в этом интервале температур никаких изменений не наблюдается (кривые 3, 3'). С увеличением температуры выше 1370 К в последних происходит рекристаллизация, вызывающая резкое Т→М превращение ZrO_2 .

При старении образцов $0.96ZrO_2 \cdot 0.02Y_2O_3 \cdot 0.02CeO_2$ (СОГ) Т→М превращение ZrO_2 (деградация структуры) происходит менее интенсивно, чем при старении образцов $0.97ZrO_2 \cdot 0.02Y_2O_3 \cdot 0.01CeO_2$ (СОГ) (см. рис. 2, кривые 3, 3' и рис. 3, кривые 1, 1'). Согласно этим результатам, можно предположить, что диоксид церия замедляет процессы деградации стабилизированного диоксида циркония. Однако сопоставление результатов, приведенных на рис. 2 (кривые 3 и 3'), с таковыми для образцов $0.97ZrO_2 \cdot 0.03Y_2O_3$ [13] не позволяет сделать такой вывод. Нами в работе [13] показано, что переход Т- ZrO_2 → М- ZrO_2 при старении образцов $(1-x) \cdot ZrO_2 \cdot xY_2O_3$ замедляется с увеличением дисперсности, количества Y_2O_3 и кубической (С) фазы, а также при использовании в качестве прекурсора СОГ. Очевидно, что одновременное влияние этих факторов обуславливает неоднозначность получаемых результатов при исследовании твердых растворов на основе ZrO_2 . Возможно, снижение стабильности структуры

во времени образцов $0.97\text{ZrO}_2 \cdot 0.02\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 0.01\text{CeO}_2$ по сравнению с образцами $0.97\text{ZrO}_2 \cdot 0.03\text{Y}_2\text{O}_3$ связано с отсутствием в Се-содержащих образцах С-модификации, присутствие которой в многофазных образцах ограничивает рост тетрагональных кристаллов [21] и, следовательно, сдерживает деградацию структуры.

При сопоставлении процессов старения образцов $0.96\text{ZrO}_2 \cdot 0.02\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 0.02\text{CeO}_2$ (рис. 3) и $0.96\text{ZrO}_2 \cdot 0.04\text{Y}_2\text{O}_3$ [10] видно, что процесс деградации структуры (особенно при $T > 1370$ К) в церий-содержащих образцах ниже.

Следует отметить, что при прокаливании образцов (СОГ и ПОГ, 870 К/1 ч) в системе $[1-(x+y)]\text{ZrO}_2 \cdot x\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot y\text{CeO}_2$ в исследуемом интервале x и y образуется нанокристаллический ZrO_2 с размером частиц 15—20 нм (рис. 4). При СОГ образуются прочные агрегаты частиц, требующие длительного помола. Образующиеся при ПОГ мелкие, легкоразрушаемые агрегаты позволяют получать керамику, минуя стадию помола.

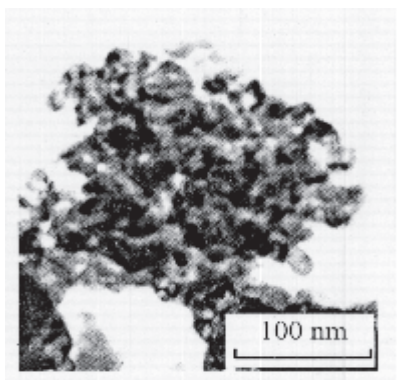


Рис. 4. Микрофотография образца $0.96\text{ZrO}_2 \cdot 0.02\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 0.02\text{CeO}_2$, прокаленного при 870 К в течение 1 ч.

Таким образом, при исследовании полиморфного состава образцов в системах $(1-x)\text{ZrO}_2 \cdot x\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot y\text{CeO}_2$ в зависимости от состава, температуры прокаливания и старения показано, что степень стабилизации высокотемпературной Т-модификации ZrO_2 и стабильность структуры во времени при частичном замещении ионов Y^{3+} на Ce^{4+} увеличивается в составах, отвечающих $x+y > 0.03$. Показана возможность получения нанокристаллических частиц с размером 15—20 нм.

РЕЗЮМЕ. Досліджено поліморфні перетворення при термообробці системи гідроксидів $\text{Zr}(\text{OH})_2$ —

$\text{Y}(\text{OH})_3$ — $\text{Ce}(\text{OH})_4$ у залежності від способу осадження (спільне та послідовне) і хімічного складу. Встановлено, що ступінь стабілізації високотемпературної Т-модифікації і стабільність структури ZrO_2 у часі твердих розчинів $[1-(x+y)]\text{Zr}_2 \cdot x\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot y\text{CeO}_2$ при частковому заміщенні ітрію на церій збільшуються в складах, що відповідають $x+y > 0.03$. Показана можливість одержання при термообробці гідроксидів нанокристалічних часток (15—20 нм).

SUMMARY. The polymorphous transformations under the heat treatment of hydroxides in the $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ — $\text{Y}(\text{OH})_3$ — $\text{Ce}(\text{OH})_4$ system depending on precipitation technique (coprecipitation or sequential precipitation) and chemical composition have been investigated. It has been shown that the stabilization degree of high-temperature T-modification and time structure stability of solid solutions $[1-(x+y)]\text{ZrO}_2 \cdot x\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot y\text{CeO}_2$ with partial substitution of yttrium for cerium increase in the compositions with $x+y > 0.03$. The possibility to obtain nanocrystalline particles (15—20 nm) of hydroxides under heat treatment has been shown.

1. Янагида Х. Тонкая техническая керамика. -М.: Металлургия, 1986.
2. Арсеньев П.В., Глушкова В.Б., Евдокимов А.А. и др. Соединения редкоземельных элементов. Цирконаты, гафнаты, танталаты, антимонаты. -М.: Наука, 1985.
3. Garvie R.S. -L.: Asad. Pres, 1970.
4. Рутман Д.С., Торопов Ю.С., Плинер С.Ю., Полежаев Ю.Н. -М.: Металлургия, 1985.
5. Estel T.H., Flengas S.H. // Chem. Rev. -1970. -70. -P. 339.
6. Duh J.G., Lee M.Y. // J. Mater. Sci. -1984. -24, № 12. -P. 4467—4474.
7. Duh Jeng-Gong, Dai Hsing-Tao, Chiou Bi-Shiou // J. Amer. Ceram. Soc. -1988. -71, № 10. -P. 813—899.
8. Kim Dae-Joom, Tien Tseng-Viing // J. Amer. Ceram. Soc. -1991. -74, № 12. -P. 3061—3065.
9. Wang J., Stevens R. // J. Mater. Sci. Lett. -1989. -8, № 10. -P. 1195—1198.
10. Белоус А.Г., Пащикова Е.В., Макаренко Б.С., Хоменко Б.С. // Неорган. материалы. -1997. -33, № 1. -С. 52—55.
11. Белоус А.Г., Пащикова Е.В., Макаренко Б.С. и др. // Там же. -2001. -37. -С. 314—319.
12. Белоус А.Г., Пащикова Е.В., Макаренко Б.С. и др. // Там же. -1997. -33, № 12. -С. 1469—1474.
13. Белоус А.Г., Пащикова Е.В., Макаренко Б.С., Хоменко Б.С. // Там же. -1999. -35, № 11. -С. 1341—1343.
14. Танаев И.В., Бокмельдер М.Я. // Журн. неорган. химии. -1960. -5, № 3. -С. 7001—707.
15. Амброжій М.Н., Дворникова Л.М. // Там же. -1963. -8, № 6. -С. 1345—1354.
16. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
17. Чальий В.П. Гидроокиси металлов. -Киев: Наук. думка, 1972.

18. Юхневич Г.Б. // Успехи химии. -1963. -32, № 11. -С. 1397—1423.
19. Vivien D., Livage J., Mazieres C. // J. Chim. Phys. et Phys.-Chim. Boil. -1970. -67, № 1. -P. 199—204.

20. Григорьев Я.М., Поздняков Д.В., Филимонов В.М. // Журн. физ. химии. -1972. -46, № 2. -С. 316—320.
21. Lange F.F. // J. Amer. Ceram. Soc. -1986. -69, № 3. -P. 240—242.

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского
НАН Украины, Киев

Поступила 23.12.2003

УДК 546.824'882'654'41'42

Ю.О. Тітов, В.В. Чумак, М.С. Слободяник

ОСОБЛИВОСТІ УТВОРЕННЯ П'ЯТИШАРОВИХ ПЕРОВСКІТОПОДІБНИХ СПОЛУК $A_5B_5O_{17}$ (A = Ca, Sr, La; B = Ti, Nb) ІЗ СИСТЕМ СУМІСНООСАДЖЕНИХ ГІДРОКСИКАРБОНАТІВ

Визначені особливості утворення шаруватих перовскітоподібних сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ (A = Ca, Sr, La; B = Ti, Nb; n=5) із систем сумісноосаджених гідроксикарбонатів. Встановлено, що процес формування п'ятишарових перовскітоподібних сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ відбувається лише за двостадійним механізмом з утворенням в якості проміжних кристалічних продуктів фази зі структурою дефектного перовскіту та чотиришарової сполуки типу $A_nB_nO_{3n+2}$.

Підвищений інтерес до представників сімейства сполук з шаруватою перовскітоподібною структурою (ШПС) загального складу $A_nB_nO_{3n+2}$ (A = Ca, Sr, La—Sm, Na, Cd, Pb; B = Ti, Nb, Ta, Al, Cr, Ga, Fe, Sc; n (число шарів октаедрів BO_6 в перовскітоподібному блоці) = 2—6) обумовлений наявністю у них комплексу сегнето-, п'єзоелектричних, електрооптичних та нелінійно-оптичних властивостей [1, 2].

Для одержання вказаних сполук та матеріалів на їх основі застосовується ряд різноманітних методик та технологій [2—5]. Одними із найбільш перспективних серед них є хімічні бездифузійні методи синтезу, які мають ряд переваг у порівнянні із традиційною керамічною технологією синтезу.

На відміну від детально досліджених процесів твердофазного синтезу сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ з n=2 ($La_2Ta_2O_8$), n=4 ($Ln_4Ti_4O_{14}$ (Ln = La, Nd), $Sr_4Nb_4O_{14}$) і n=6 ($Sr_6Ti_2Nb_4O_{20}$) з ШПС [2—7], дані про особливості хімічного бездифузійного синтезу сполук цього типу дуже обмежені [8—13] і стосуються лише тонкоблочних представників вказаного сімейства з числом шарів октаедрів у перовскітоподібному блоці не більшим чотирьох — $A_2B_2O_8$ та $A_4B_4O_{14}$ (A = La, Pr, Nd, Sr; B = Ti, Nb, Ta).

Так, згідно з даними робіт [8, 9], утворення кристалічних $A_nB_nO_{3n+2}$ з ШПС при термооб-

робці сумісноосаджених гідроксидів (СОГ) може відбуватися за одностадійним механізмом з наступною їх "вибуховою" кристалізацією (двошаровий $La_2Ta_2O_8$, чотиришарові $Ln_4Ti_4O_{14}$ (Ln = La—Nd)) або включати додаткову стадію твердофазної гетерогенної взаємодії проміжних продуктів кристалізації СОГ з перовскітним типом структури (двошаровий $Pr_2Ta_2O_8$).

Проміжна кристалічна фаза з перовскітним або перовскітоподібним типом структури утворюється у випадку реалізації двостадійного механізму синтезу чотиришарових представників сімейства перовскітоподібних сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$. Зокрема, як показано в роботах [12, 13], при одержанні чотиришарових $Sr_4Nb_4O_{14}$ та $Ln_4Ti_4O_{14}$ (Ln = La, Nd) термообробкою гелю алкоксидів відповідних металів відбувається утворення проміжних кристалічних дефектних перовскітних фаз складу $Sr_{0.82}NbO_3$ та $Ln_{1-x}TiO_3$, на основі яких при подальшому нагріванні поступово формується чотиришарова перовскітоподібна структура цих сполук. Основним проміжним кристалічним продуктом при синтезі чотиришарового $Sr_4Nb_4O_{14}$ із сумісноосаджених оксалатів стронцію і ніобію є сполука $Sr_5Nb_4O_{15}$ [10], яка є членом іншого сімейства сполук з ШПС загального складу $A_nB_{n-1}O_{3n}$.

© Ю.О. Тітов, В.В. Чумак, М.С. Слободяник, 2005