

Sinteza magnezijum titanata mehanohemijskom metodom

SUZANA Ž. FILIPOVIĆ, Institut tehničkih nauka SANU, Beograd
NINA N. OBRADOVIĆ, Institut tehničkih nauka SANU, Beograd
VLADIMIR B. PAVLOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,
Poljoprivredni fakultet, Beograd
SMILJA B. MARKOVIĆ, Institut tehničkih nauka SANU, Beograd
MIODRAG N. MITRIĆ, Univerzitet u Beogradu,
Institut za nuklearne nauke Vinča, Beograd
NEBOJŠA S. MITROVIĆ, Univerzitet u Kragujevcu,
Fakultet tehničkih nauka, Čačak

Originalni naučni rad
UDC: 541.1

Cilj ovog rada je bio dobijanje čistog magnezijum titanata mehanohemijski, putem reakcije u čvrstom stanju. Smeša polaznih oksida MgO i TiO₂ je podvrgnuta mehaničkom tretmanu u vremenskim intervalima od 0 do 160 minuta u visokoenergetskom planetarnom mlinu. Dobijeni prahovi su detaljno okarakterisani termijski, stereoloski i strukturno. Morfologija prahova je ispitana SEM analizom i praćenjem raspodele veličina čestica na laserskom analizatoru, dok su promene u faznom sastavu ispraćene snimanjem XRD. Utvrđeno je da se prvi tragovi magnezijum titanata javljaju već nakon 40 minuta aktivacije, dok je nakon 160 minuta prisutan čist magnezijum titanat. Radi određivanja karakterističnih temperatura reakcija koje se odigravaju u aktiviranim sistemima snimljeni su termogrami u temperaturnom intervalu od sobne do 1100 °C.

Ključne reči: mehanohemija; magnezijum titanat; XRD, SEM

1. UVOD

Magnezijum titanat (MgTiO₃) je materijal koji se često koristi u rezonatorima, filterima, antenama za komunikacione sisteme kao što su mobilni telefoni, radari i globalni pozicioni sistemi (GPS). Takođe, veoma često se upotrebljava za izradu integrisanih kola, aktuatora, a predstavlja i osnovni materijal za izradu višeslojnih kondenzatora [1 - 3]. MgTiO₃ je u novije vreme interesantan kao materijal za izradu međuslojeva u proizvodnji feroelektričnih memorijskih uređaja [4].

Sinteza magnezijum titanata, MgTiO₃, veoma je interesantno pitanje. U literaturi postoji nekoliko načina za njegovo dobijanje: termalna dekompozicija peroksidnih prekursora [5], sol-gel metoda [3, 6], hemijska koprecipitacija [7], reakcija u čvrstoj fazi [8]. Sol-gel metoda je jedna od češće korišćenih tehnika za dobijanje ovog materijala jer se dobijaju nano čestice sa uskom raspodelom veličina, stehiometrija se može ve-

oma precizno kontrolisati, relativno su niske temperature i kratka vremena dobijanja proizvoda reakcije. Glavni nedostatak je što je metoda dosta skupa i kompleksna, a dobija se mala količina materijala za detaljna ispitivanja. Druga često korišćena metoda je reakcija u čvrstom stanju. Ovde se posebno koristi mehanohemijska sinteza za dobijanje željenih proizvoda reakcije.

Ovim putem se na jednostavan način dobija veća količina praha, što uslovljava nižu cenu krajnjih komponenti. Jedan od bitnijih problema koji se javlja tokom mehanohemijske reakcije je pojava metastabilne faze Mg₂TiO₅ [4]. Prisustvo metastabilnog Mg₂TiO₅ uzrokuje lošije dielektrične karakteristike MgTiO₃, zapravo dovodi do sniženja vrednosti relativne dielektrične permitivnosti i porasta vrednosti dielektričnih gubitaka [9].

Mehanohemijske reakcije su veoma kompleksne i još uvek nedovoljno razjašnjene. Razlog je što se tokom mehanohemijskih reakcija odigrava nekoliko elementarnih procesa kao što su lokalni porast temperature i plastična deformacija. Pored toga, one imaju i drugačije termodinamičko i kinetičko ponašanje u odnosu na termičke reakcije. Bitnu ulogu u odigravanju

Adresa autora: Suzana Filipović, Institut tehničkih nauka, SANU, Beograd, Knez Mihajlova 35/4

Rad primljen: 17.07.2014.

Rad prihvaćen: 21.07.2014.

mehanohemijskih reakcija imaju parametri sinteze koji u ovom slučaju podrazumevaju odnos kugli i praha, brzinu rotiranja posuda, kao i dužinu samog mehanohemijskog tretmana [10]. Predmet ovog rada je bio mehanohemijsko dobijanje magnezijum titanata iz polaznih oksida i njegova karakterizacija.

2. EKSPERIMENTALNI DEO

Kao polazne komponente u ovom radu korišćeni su prahovi MgO (99% p. a. Sigma - Aldrich) i TiO₂ (99,8% p.a. Sigma - Aldrich). Obzirom da MgO ima izraženu tendenciju da reaguje sa vodom i CO₂ iz vazduha, prah je prvo kalcinisan na 700 °C dva sata, a zatim čuvan u eksikatoru do početka eksperimenta. Smeša polaznih prahova MgO i TiO₂ u molskom odnosu 1:1 je mehanički aktivirana u planetarnom mlinu Fritsch pulverisette. Odnos kugli i praha je bio 40:1. Smeše prahova su podvrgnute tretmanu mlevenja u vremenskim intervalima od 10, 40, 80 i 160 minuta. Oznake prahova koje će se koristiti dalje u radu su date u skladu sa vremenima aktivacije MT0, MT10, MT40, MT80, MT160.

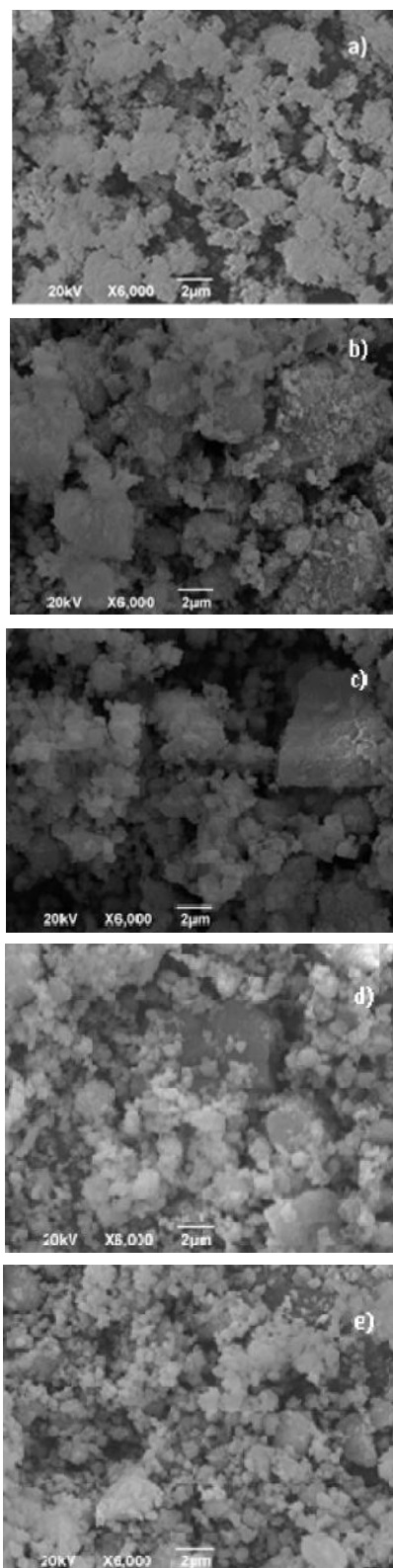
Morfologija i evolucija mikrostrukture smeša je vršena metodom skenirajuće elektronske mikroskopije na uređaju JSM-6390 LV JEOL. Raspodela veličina čestica sa vremenom aktivacije praćena je na laserskom analizatoru veličina čestica tipa Mastersizer 2000, Malvern Instruments Ltd, UK. Performanse uređaja omogućavaju detektovanje čestica u intervalu 20 nm do 2 mm. Fazni sastav aktiviranih prahova određen je rendgeno strukturnom analizom na uređaju Philips PW 1050 sa $\lambda\text{CuK}\alpha$ zračenjem. Rendgenogrami su snimani sa korakom od 0,05° i zadržavanjem od 1 s, u intervalu od 15 do 90°. Identifikacija zapaženih refleksija je izvršena pomoću JCPDS kartica. Diferencijalna termijaska kao i termogravimetrijska analiza prahova urađena je na uređaju TA SDT 2960 Thermobalance u intervalu temperatura od sobne do 1100 °C, sa brzinom zagrevanja od 10 °C/min, pri protoku vazduha od 70 ml/min.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

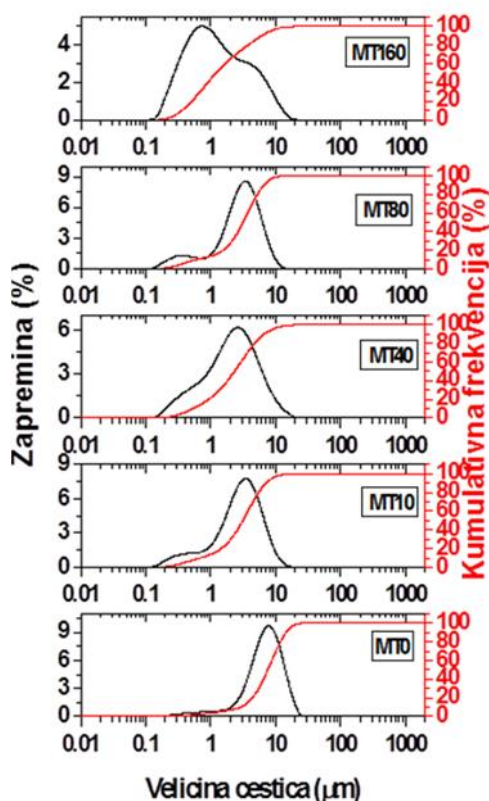
Energija koja se unosi u sistem tokom mehaničke aktivacije prvenstveno dovodi do nepovratnih, plastičnih deformacija koje se manifestuju usitnjavanjem čestica polaznih komponenti. Promene u morfologiji čestica tokom mehaničkog tretmana prikazane su na slici 1.

Mikrografija neaktiviranog praha, slika 1. a), ukazuje na postojanje dve vrste čestica, sitnije TiO₂ i krupnije aglomerate koji potiču od kalcinisanog MgO. Kod praha aktiviranog 10 minuta uočavamo postojanje tragova nove faze i grupisanje sitnijih čestica oko većih aglomerata. Sa povećanjem vremena aktivacije zapaža

se usitnjavanje i usrednjavanje veličina zrna. Nakon 160 minuta aktivacije možemo konstatovati dodatno usitnjavanje i formiranje najbolje strukture.



Slika 1 - Mikrografije a) neaktiviranog uzorka, b) MT10, c) MT40, d) MT80, e) MT160

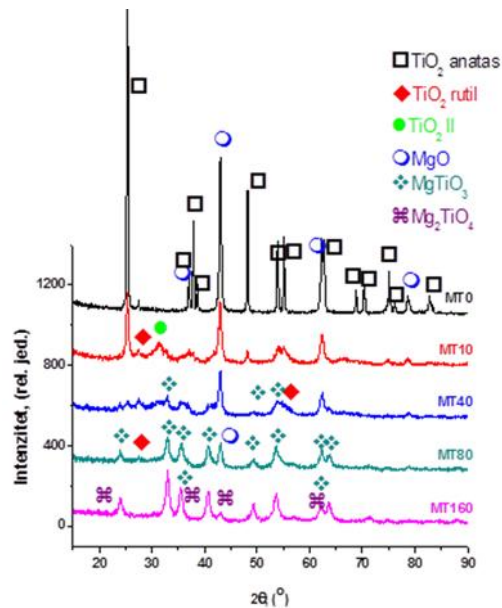


Slika 2 - Raspodela veličina čestica po zapremini za neaktiviran i mehanički aktivirane prahove

Raspodela veličina čestica za sve mehanički aktivirane prahove data je na slici 2. Prikazana distribucija čestica ukazuje da u početnom prahu, MT0, dominiraju aglomerati veličine oko 7 μm koji potiču od magnezijum oksida koji je kalcinisan. Takođe, prisutne su sitnije čestice TiO_2 veličina ispod 1 μm . Sa povećanjem vremena aktivacije uočava se pomeranje raspodele ka nižim vrednostima, odnosno dolazi do sitnjenja čestica. Pored usitnjavanja, krupni aglomerati nastali tokom termičkog tretmana MgO ostaju prisutni. Posmatrajući raspodelu veličina čestica uzorka MT160 možemo zaključiti da je distribucija potpuno promenjena. Zapravo, u ovom uzorku dominiraju čestice dimenzija oko 0,5 μm . Najverovatnije je ovo posledica loma čestica novonastale faze koja je mekša od polaznih oksida.

Na slici 3. prikazani su rendgenogrami svih uzoraka. Identifikacija svih uočenih refleksija izvršena je na osnovu JCPDS kartica i to: 89-4921 za TiO_2 anatas, 89-4920 za rutil, 84-1750 za TiO_2 II, fazu visokih pritisaka, 89-4248 za MgO, 79-831 za MgTiO_3 i 73-1723 za Mg_2TiO_4 . Difraktogram polaznog praha ukazuje na prisustvo dve faze MgO i TiO_2 anatas modifikacije. Smanjenje intenziteta i širenje refleksija koje se javljaju na rendgenogramu praha aktiviranog 10 minuta ukazuju da dolazi do destrukcije materijala, unošenja defekata i nastanka velikih napreznja unutar kristalne

rešetke. Takođe, uočena je i pojava nove faze TiO_2 II, faze visokih pritisaka titanijum dioksida. Ova modifikacija se veoma često javlja prilikom mlevenja titanijum dioksida i predstavlja intermedijerno jedinjenje u faznom prelazu anatasa u rutil [11, 12]. Difraktogram praha aktiviranog 40 minuta ukazuje na postojanje amorfne strukture obzirom da se mogu uočiti veoma široki pikovi malog intenziteta. Širenje refleksija, kao i smanjenje njihovog intenziteta može biti posledica smanjenja veličine kristalita, napreznja rešetke ili oba faktora istovremeno.



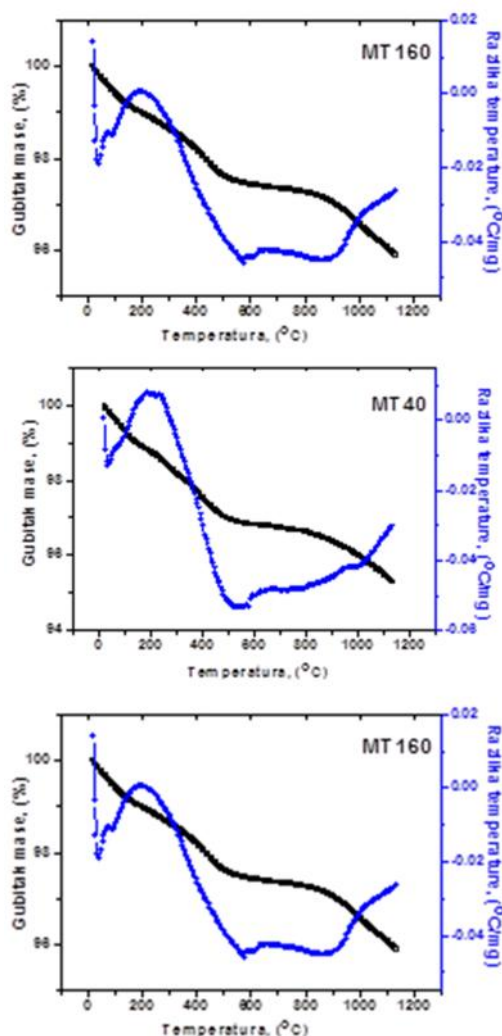
Slika 3 - Difraktogrami neaktiviranog MT0 i svih aktiviranih prahova

U slučaju mehaničke aktivacije pomenute promene u izgledu difraktograma su najčešće posledica delovanja oba faktora. Nakon 80 minuta mlevenja formira se MgTiO_3 , ali su još uvek prisutne i faze MgO i rutil, dok je vreme od 160 minuta dovoljno da u sistemu detektujemo samo magnezijum titanat.

Za odigravanje mehanohemijskih reakcija veoma važan fenomen je svakako permanentno lomljenje čestica i obrazovanje atomski čistih površina koje su veoma reaktivne [10]. Možemo pretpostaviti da je mehanizam dobijanja magnezijum titanata sledeći: tokom mlevenja generišu se velika napreznja u česticama polaznog materijala, koje se lome i formiraju sveže površine. Tokom usitnjavanja i mešanja omogućuje se neposredan kontakt i slepljivanje zrna MgO i TiO_2 .

Na taj način međupovršine obrazovane ovim putem, inače jako neuređene, postaju potencijalna mesta nukleacije nove faze. Nastavak reakcije je omogućen činjenicom da se daljim lomljenjem uklanja novonastala faza, omogućavajući ponovni kontakt reaktanata. Na ovaj način reakcija se nastavlja do utroška reaktanata. Na osnovu izloženog mehanizma može se

pretpostaviti da je rast nove faze iniciran u trenutku udara kuglice. Treba istaći i da je za odvijanje mehanohemijskih reakcija važan faktor odnos kuglica i praha u sistemu. U prethodnim istraživanjima, [13, 14], autori su koristili odnos 20:1, koji nije bio dovoljan da izazove hemijsku reakciju formiranja $MgTiO_3$. Uzimajući u obzir da je predata snaga mlina po jedinici mase praha direktno zavisna od masenog odnosa kugli i praha, korišćenjem odnosa koji je ispod neke granične vrednosti za ispitivani sistem, neće doći do hemijske reakcije. Stoga odnos koji smo koristili u ovom istraživanju prevazilazi vrednost takozvanog praga snage i inicira željenu reakciju.



Slika 4 - Termogrami neaktiviranog i prahova mehanički aktiviranih 40 i 160 minuta

Slika 4. prikazuje termograme neaktiviranog i prahova aktiviranih 40 i 160 minuta. Kod neaktiviranog uzorka zapažamo endotermni pik na približno 150 °C koji je posledica odparavanja adsorbovane vode i drugih nečistoća. Može se uočiti još jedan oštar endotermni pik na oko 350 °C koji se može pripisati razgradnji $Mg(OH)_2$ [15]. Ovaj proces je praćen gubitkom mase

od oko 4%. U intervalu između 500 i 700 °C detektovan je širi prevoj koji odgovara reakciji formiranja $MgTiO_3$ koja se dešava u ovom intervalu temperatura [16].

4. ZAKLJUČAK

U ovom radu ispitivan je uticaj mehaničke aktivacije na sintezu magnezijum titanata iz polaznih oksida MgO i TiO_2 . Utvrđeno je da mehanička aktivacija dovodi do usitnjavanja čestica i formiranja veoma reaktivnih površina koje su potencijalna mesta nukleacije nove faze, odnosno produkata mehanohemijske reakcije. Takođe, objašnjen je potencijalni mehanizam odvijanja reakcije. Zapaženo je da nakon 40 minuta mehaničkog tretmana počinje formiranje $MgTiO_3$, dok posle 160 minuta mlevenja kao produkt imamo samo magnezijum titanat. Na osnovu prethodnih istraživanja i rezultata ovog rada pokazano je da odnos kugli i praha ima značajnu ulogu u odigravanju mehanohemijskih reakcija, i da je u slučaju ispitivanog sistema, sa odnosom 40:1 dostignut prag snage.

Takođe, diferencijalnom termijskom analizom definisane su i temperature reakcija koje se događaju u sistemu prilikom zagrevanja od sobne do 1100 °C. Pri tome je detektovana reakcija razlaganja magnezijum hidroksida kod ne aktiviranog praha, kao i reakcija formiranja magnezijum titanata kod svih ispitivanih prahova.

5. ZAHVALNICA

Istraživanja prikazana u ovom radu deo su projekta OI 172057 koji finansira Ministarstvo prosvete, nauke u tehnološkog razvoja Republike Srbije. Autor izražava zahvalnost prof. Slavku Mentusu sa Fakulteta za Fizičku hemiju na urađenoj DTA i korisnim komentarima.

LITERATURA

- [1] Reis M.A., Alves L.C., Barradas N.P., Chaves P.C., Nunes B., Taborda A., Surendran K.P., Wu A., Vilarinho P.M., Alves E., Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B, 268, p. 1980-1985, 2010.
- [2] Bernard J., Belnou F., Houivet D., Haussonne J.M., J. Eur. Ceram. Soc., 25, p. 2779-2783, 2005.
- [3] Miao Y. M., Zhang Q.L., Yang H., Wang H.P., Mater. Sci. Eng. B, 128, p. 103-106, 2006.
- [4] Sreedhar K., Pavaskar N.R., Mat. Lett., 53, p. 452-455, 2002.
- [5] Pfaff G., Ceram. Inter., 20, p. 111-116, 1994.
- [6] Komarneni S., Abouh I. R., Rao A. V. P., J. Sol-Gel Sci. Technol, 15, p. 263-270, 1999.

- [7] Parthasarathy G., Manorama S.V., Bull. Mater. Sci., 30, p. 19-21, 2007.
- [8] Bernard J., Houivet D., El Fallah J., Haussonne J.M., J. Eur. Ceram. Soc., 24, p. 1877-1881, 2004.
- [9] Kim E.S., Seo S. N, J. Kor. Ceram. Soc., 47, p. 163-168, 2010.
- [10] Zdujić M. V., Hem. Ind., 55, p. 191-206, 2001.
- [11] Calle A. M., Sanchez L.C., Arboleda J.D., Beltran J. J., Barrero C. A., Osorio J., Nombra K., Microelectron. J., 39, p. 1322-1323, 2008.
- [12] Hu J., Qin H., Sui Z., Lu H., Mater. Lett., 53, p. 421-424, 2002.
- [13] Filipović S., Obradović N., Krstić J., Šćepanović M., Pavlović V., Paunović V., Ristić M. M., J. Alloys and Compounds, 555, p. 39-44, 2013.
- [14] Filipovic S., Obradovic N., Pavlovic V.B., Markovic S., Mitric M., and Ristic M.M., Science of Sintering, 42, p. 143-151, 2010.
- [15] Wang W., Qiao X., Chen J., Tan F., Journal of Alloys and Compounds, 461, p.542-546, 2008.
- [16] Ruzimuradov O. N., Hasegawa G., Kanamori K., Nakanishi K., Journal of the Ceramic Society of Japan, 119, p. 440-444, 2011.

SUMMARY

SYNTHESIS OF MAGNESIUM TITANATES BY MECHANOCHEMICAL METHOD

The aim of this paper was mechanochemical preparation of magnesium titanates. Powder mixtures of starting oxides MgO and TiO₂ were mechanically activated in a planetary ball mill for the time interval from 0 to 160 minutes. Structural, stereological, thermal characterizations were performed on produced powders. The effects of activation on morphology were investigated by scanning electron microscopy and particle size analyses, while the changes in the phase composition were determined by X-ray diffraction. It is determined that the first traces of MgTiO₃ became detectable after 40 minutes of milling, while after 160 minutes the pure magnesium titanates were noticed. The differential thermal analyses and thermo gravimetric analysis, in temperatures range from 25 °C to 1100 °C, has been performed in order to investigate thermal behavior of the mixtures.

Key words: mechanochemistry, magnesium titanates, XRD, SEM