

УДК 66.084:546.81

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ PbO-GeO₂ В УСЛОВИЯХ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ²

¹Эльберг М.С., ¹Жереб В.П., ¹Черняк М.Ю., ¹Таскин В.Ю., ¹Жижаев А.М., ²Оборин Л.А.

¹ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», Красноярск, e-mail: vpzhereb@rambler.ru;

²ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева», Красноярск

Исследованы изменения состояния оксидов свинца (II) и германия (IV), а также их смесей в условиях механической активации в планетарной шаровой мельнице, продолжительностью до 300 мин. С помощью рентгенофазового анализа и растровой электронной микроскопии изучены фазовый состав, морфология и особенности изменения размеров частиц активируемых материалов в зависимости от времени обработки. В процессе механоактивации обнаружен полиморфный переход исходного оксида свинца из массивота в глет, исследованы морфологические изменения диоксида германия, обнаружена его аморфизация после 5-часовой обработки. Исследованы процессы морфологических изменений и последовательности формирования промежуточных и конечных фаз в смеси оксидов свинца и германия с соотношением компонентов 5:3. Механохимическая обработка смеси сопровождается формированием термодинамически стабильных и метастабильных германатов свинца: Pb₃GeO₇, в гексагональной модификации, орторомбический Pb₅GeO₇, Pb₄GeO₆, а также Pb₂Ge₃O₁₁. Рентгенофлуоресцентный анализ позволил обнаружить присутствие примеси железа в оксидах свинца, германия и германатах свинца, источником которой является материал мелющих тел. Было установлено, что концентрация железа как в исходных оксидах, так и в продуктах их взаимодействия, увеличивается с продолжительностью активации, но после 3,5 ч остается неизменной.

Ключевые слова: оксид свинца, диоксид германия, германаты свинца, механоактивация, механохимический синтез

MODIFICATION OF THE STATE OF THE PbO-GeO₂ SYSTEM IN CONDITIONS OF MECHANICAL ACTIVATION

¹Elberg M.S., ¹Zhereb V.P., ¹Chernyak M.Yu., ¹Taskin V.Yu., ¹Zhizhaev A.M., ²Oborin L.A.

¹Siberian Federal University, Krasnoyarsk, e-mail: vpzhereb@rambler.ru;

²Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, Krasnoyarsk

Changes in the state of lead (II) and germanium (IV) oxides, as well as their mixtures under conditions of mechanical activation in a planetary ball mill, with a duration of up to 300 minutes, were studied. The phase composition, morphology, and features of changing the size of the particles of the activated materials depending on the processing time were studied using X-ray phase analysis and scanning electron microscopy. In the process of mechanoactivation, a polymorphic transition of the initial lead oxide from mass to carbon was found, the morphological changes of germanium dioxide were investigated, and its amorphization after 5 hours of processing was detected. The processes of morphological changes and the sequence of formation of intermediate and final phases in a mixture of oxides of lead and germanium with a ratio of 5:3 components were studied. The mechanochemical treatment of the mixture is accompanied by the formation of thermodynamically stable and metastable lead germanates: Pb₃GeO₇, in the hexagonal modification, orthorhombic Pb₅GeO₇, Pb₄GeO₆, and also Pb₂Ge₃O₁₁. X-ray fluorescence analysis revealed the presence of iron impurities in lead oxides, germanium and lead germanates, the source of which is the material of grinding bodies. It was found that the concentration of iron in the initial oxides, and in the products of their interaction, increases with the duration of activation, but after 3.5 hours remains unchanged.

Keywords: lead oxide, germanium dioxide, lead germanates, mechanoactivation, mechanochemical synthesis

Уникальные пьезо- и сегнетоэлектрические [1], оптические [2] а, в последнее время, также электродные [3] свойства материалов, получаемых в системе PbO-GeO₂, зависят от степени их удаления от состояния равновесия [1–4]. Механохимическая обработка обеспечивает условия для формирования метастабильных состояний в PbO, GeO₂ и продуктах их взаимодействия за относительно короткое время при низкой температуре и без участия расплава [5–7]. Однако механоактивация в планетарной мельнице сопровождается неизбежным загрязнением образующихся продуктов примесями, в данном случае – железом, поступающим из материала барабана и мелющих тел [6].

Цель работы – исследование изменения фазового состава, размеров и морфологических особенностей частиц, а также оценка уровня загрязнений железом оксидов свинца (II), германия (IV) и продуктов их взаимодействия в зависимости от продолжительности механической обработки.

Механоактивация исходных оксидов PbO и GeO₂

Исходный порошок оксида свинца (II) квалификации ЧДА имеет желтый цвет, по данным рентгенофазового анализа (РФА), (рентгеновский дифрактометр ДРОН-3, CuK_α – излучение), представлен высокотемпературной орторомбической модифи-

кацией β - PbO -массикот (рис. 1, кривая 1). В небольших количествах (порядка первых процентов) присутствуют также другие оксиды свинца: Pb_3O_4 , $Pb_{12}O_{19}$, PbO_2 . Кроме того, интенсивность рефлексов не вполне соответствует справочным данным: отражение плоскости $\{020\}$ ($d = 2,95 \text{ \AA}$) доминирует, хотя для совершенных кристаллов эта линия составляет не более 25–30% от базовой $\{111\}$ ($d = 3,06 \text{ \AA}$). Также существенно выше рефлекс $\{202\}$. По-видимому, отклонения от эталона вызваны особенностями синтеза реагента. Наблюдаемая с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ-100У) дисперсность частиц в интервале от 40 мкм до 50 мкм и октаэдрическая морфология со множеством пор указывает на их конденсацию из газовой фазы.

Процесс механоактивации с расчетной энергонапряженностью до 50 г проводили на воздухе в охлаждаемых проточной водой барабанах центробежно-планетарной мельницы АГО-2У. Масса исходной навески материала составляла 10 г, измельчающих тел – 300 г, суммарное время активации – до 25 ч. Как показал анализ периодически отбираемых проб, уже после первых минут обработки наблюдается переход массикота в низкотемпературную модификацию α - PbO – глет (рис. 1, кривая 2). После 1 мин активации интенсивность наибольшего рефлекса β - PbO ($d = 2,95 \text{ \AA}$) уменьшается и составляет не более 20% от величины исходной фазы. Через 60 мин происходит практически полное превращение высокотемпературной орторомбической модификации оксида свинца в низкотемпературную α - PbO . В процессе равновесного нагревания при нормальном давлении этот полиморфный переход осуществляется при температуре 540 °С.

При механоактивации оксида свинца обнаруживается уменьшение интенсивности дифракционного максимума с $d = 2,51 \text{ \AA}$, принадлежащего глету, и его постепенный дрейф до $2,49 \text{ \AA}$ на фоне роста интенсивности всех остальных рефлексов (с $d = 3,10, 2,81, 1,98, 1,87, 1,67 \text{ \AA}$) (рис. 1, а). Этот эффект можно связать с постепенным переходом орторомбического α - PbO в тетрагональную модификацию. В литературе, посвященной оксиду свинца, различия между этими двумя модификациями обычно не выделяют и обозначают как глет, хотя разница в дифракционных данных достаточно наглядна. Разница в окраске не столь существенна: орторомбическому α - PbO приписывают красно-фиолетовый цвет, тетрагональному – красный. Таким образом, общая схема

превращений оксида свинца при механоактивации выглядит следующим образом:



На рис. 2 представлены результаты изменения размеров частиц в процессе механоактивации. Для РЭМ порошковые образцы диспергировали в воде ультразвуком в УЗДН-2Т в течение 1 мин.

По данным РЭМ фазовые превращения, активированные механическим воздействием, сопровождаются возрастанием доли мелких фракций и значительным понижением размеров частиц от 40–50 до 1–8 мкм и далее, в субмикронную область за пределы чувствительности РЭМ. На это указывают сложности получения изображения частиц с резкими контурами из-за характерной их «опушенности» – адгезии полученных при механическом воздействии тонкодисперсных частиц на поверхностях более крупных фрагментов, которая не устраняется даже ультразвуковым воздействием. Изменяется морфология частиц. Форма плоских чешуек, образовавшаяся под воздействием мельющих тел, сохраняется и после отделения частиц, но со временем их постепенное сворачивание в форму трубочки в результате последующей ударной обработки.

По результатам РФА исходный порошок диоксида германия представлен в основном гексагональным GeO_2 . Вероятно, в очень небольших количествах присутствует тетрагональный GeO_2 (JCPDS, 35-729, $d = 3,11; 3,39; 1,62 \text{ \AA}$). Хорошая окристаллизованность образца позволяет выделить эти пики. Слабые рефлексы с $d = 4,50; 3,57; 2,67 \text{ \AA}$ наиболее близко отвечают триклинному Fe_2GeO_5 (JCPDS, 38-787) (рис. 1, б; кривая 1).

Наблюдаемые с помощью РЭМ агрегаты, образованные шариками диаметром 1 мкм и менее, имеют размеры в интервале 15–25 мкм и округлую глобулярную форму с характерными, напоминающими почки, образованиями на их поверхности. Морфология таких частиц свидетельствует об их осаждении из растворов.

Механоактивация порошка GeO_2 не приводит к образованию новых кристаллических форм, но сопровождается его аморфизацией (рис. 1, б) за счет сокращения размеров областей когерентности ниже 1 мкм. Диоксид германия через 5 ч обработки в шаровой мельнице практически полностью аморфизуется. На дифрактограмме 5 (рис. 1, б) на фоне растянутого гало сохраняется плохо прослеживаемый дифракционный максимум с $d = 3,41 \text{ \AA}$. Такая продолжительность процесса аморфизации указывает на высокую стойкость структуры гексагональной модификации GeO_2 к ударным воздействиям.

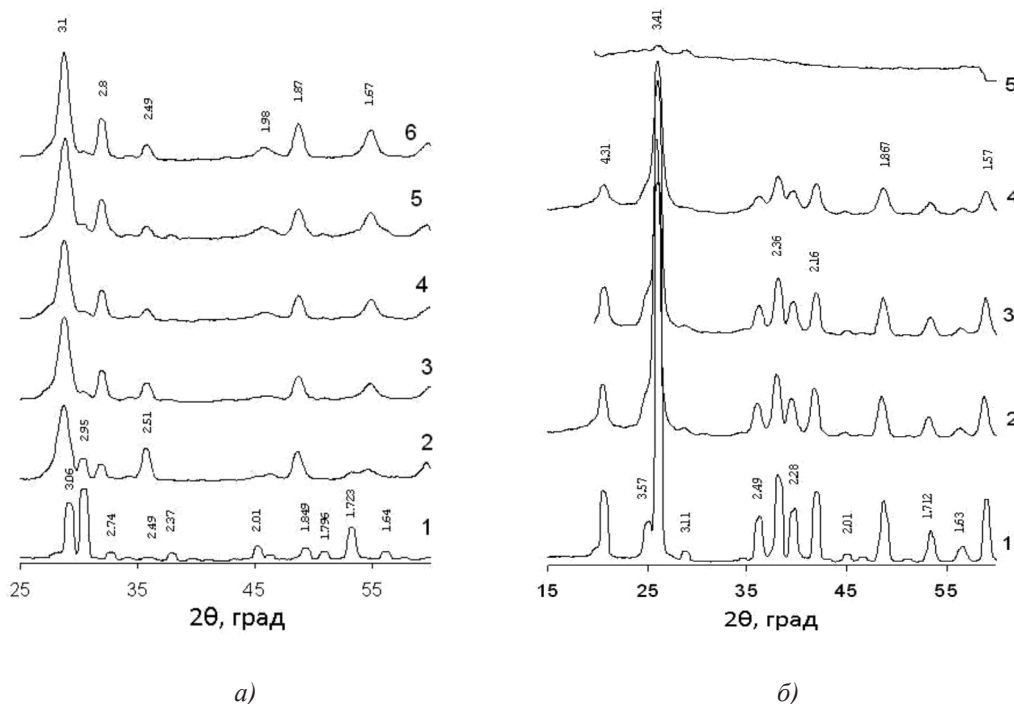


Рис. 1. Дифрактограммы: (а) – исходной β-модификации оксида свинца (1) и продуктов его механической обработки в течение: 1 мин – 2; 2 мин – 3; 10 мин – 4; 15 мин – 5; 60 мин – 6.; (б) – исходного диоксида германия (1) и продуктов его механоактивации в течение: 20 мин – 2; 60 мин – 3; 120 мин – 4; 300 мин – 5

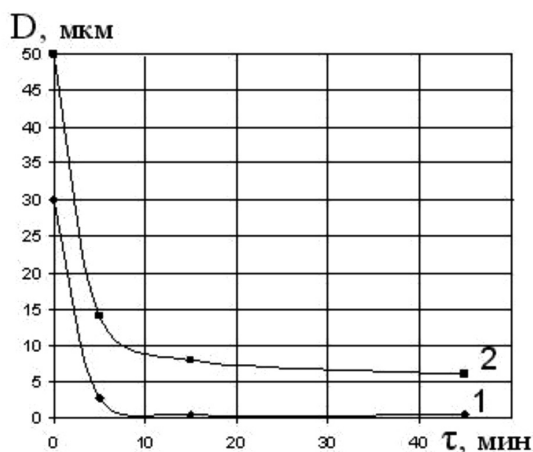


Рис. 2. Изменение размеров частиц PbO в процессе механоактивации для минимального (1) и максимального (2) порога размерности

Первые минуты механоактивации сопровождаются разрушением глобул (РЭМ), повышением количества мелких частиц с размерами до 2–5 мкм, сохранением некоторых крупных агрегатов со средним диаметром до 8–12 мкм, разрушение которых завершается только через несколько часов механообработки. При этом средний размер частиц округлой, практически изометриче-

ской формы полученных продуктов практически не изменяется, оставаясь в интервале 1–2 мкм. После 5-часовой обработки происходит агрегация и уплотнение материала с увеличением размеров частиц до 3–5 мкм; их форма становится обломочной, брекчиевидной и формируется полная рентгеноаморфность порошка (рис. 1, б, кривая 5).

Обнаруженные в условиях механического воздействия фазовый переход оксида свинца в исходной метастабильной модификации массикот в стабильный глет с одновременным диспергированием и аморфизация диоксида германия создают благоприятные условия для их последующего механохимического взаимодействия в смеси.

Механоактивация фазовых превращений в системе PbO-GeO₂

Механоактивация смеси оксидов свинца и германия в соотношении 5:3 сопровождается, как следует из результатов РФА (рис. 3), более быстрым, чем для чистого оксида свинца – в течение первых 15 мин, переходом β-PbO в α-PbO. Общей особенностью смесей PbO и GeO₂ является также более сильная, по сравнению с мономинеральными образцами, аморфизацией их исходной структуры. Через 1 час механоакти-

вации продукты представлены смесью GeO_2 и α - PbO . Аморфизуются мелкие рефлексы, растет амплитуда фона.

По результатам РФА состояние GeO_2 в смеси в течение первого часа механохимической обработки изменяется мало. Через два часа активации рентгенофазовый анализ фиксирует появление дифракционных максимумов со следующими межплоскостными расстояниями: $d = 3,18 \text{ \AA}$, $d = 3,06 \text{ \AA}$, $d = 2,90 \text{ \AA}$ и $d = 2,82 \text{ \AA}$, интенсивность которых превосходит таковую для рефлексов GeO_2 . С высокой вероятностью можно рассматривать появление как новых, обогащенных оксидом свинца, германатов свинца: $Pb_5GeO_{7\text{гексагон.}}$, $Pb_5GeO_{7\text{орторомб.}}$, Pb_4GeO_6 , так и соединения $Pb_5Ge_3O_{11}$, соответствующего стехиометрическому составу исходной смеси. Однако высокий уровень аморфизации продуктов механосинтеза затрудняет надежную идентификацию фазового состава полученного продукта (рис. 3, дифрактограмма 1).

Пятичасовая механическая обработка завершается формированием в основном орторомбического $Pb_5Ge_3O_{11}$ с хорошо выраженными дифракционными максимумами, положение которых (рис. 3, дифрактограмма 2) указывает на небольшие различия межплоскостных расстояний полученного германата свинца, по сравнению с орторомбической фазой этого состава, образующейся в более равновесных условиях при совместном гидролитическом осаждении из раствора. Кроме $Pb_5Ge_3O_{11}$, в полученном продукте обнаруживается не прореагировавший GeO_2 ($d = 3,42 \text{ \AA}$), остатки образованных ранее промежуточных фаз ($d = 3,18 \text{ \AA}$) и, возможно, гексагональная форма $Pb_5Ge_3O_{11}$, которой соответствуют не идентифицированные дифракционные максимумы с ($d = 3,86$; $3,53$; $2,11 \text{ \AA}$). Указанный фазовый состав в основном сохраняется при механоактивации указанной смеси в течение 25 ч.

Растровая электронная микроскопия позволяет наблюдать в образце смеси, механоактивированной в течение 2 ч, изометрические частицы округлой формы и субмикронных размеров, образующие непрочные, легко разрушаемые при ультразвуковом воздействии агрегаты. После 5 ч механической обработки увеличивается разброс по крупности частиц (до 50 мкм) и агрегатов (5–30 мкм) и утрачивается изометричность их формы. Через 11 ч механоактивации практически исчезает мелкая фракция, частицы овальной формы удлиняются (30–40 мкм – по длинной оси и 8–12 – по короткой). После 25 ч обработки частицы уплотняются, несколько уменьшаются

в размерах и становятся более изометрическими по форме.

В целом, механохимическая обработка смеси PbO и GeO_2 в соотношении 5:3 в начале сопровождается более эффективным, чем в свободном состоянии, измельчением частиц до субмикронных размеров, затем, после 2 ч обработки, образуются метастабильные для этой смеси соединения $Pb_5GeO_{7\text{гексагон.}}$, $Pb_5GeO_{7\text{орторомб.}}$, Pb_4GeO_6 , а после 5 ч помола формируется орторомбическая фаза $Pb_5Ge_3O_{11}$ со следами прекурсоров. Продолжительная (до 25 ч) механоактивация несколько снижает содержание прекурсоров и количество мелкой фракции за счет уплотнения и формирования агрегатов округлой формы при общей аморфизации структуры (рис. 4).

Загрязнение системы PbO - GeO_2 железом в процессе механоактивации

Присутствие примеси железа определяли с помощью рентгено-флуоресцентного анализа («Спектроскан 004»; первичное излучение – MoK_{α_2} ; вторичное излучение FeK_{α} с $\lambda = 1,937 \text{ \AA}$; область сканирования в интервале 1,915–1,965 \AA , шаг 2 м \AA ; кристалл-анализатор LiF).

Было установлено, что относительное содержание железа в активированных пробах GeO_2 на первом этапе практически линейное, растет в зависимости от длительности обработки от 1,3 отн. ед. – для 20 мин, до 8 отн. ед. – для 3,5 ч.

Второй этап механохимической обработки характеризуется замедлением переноса железа в диоксид германия – последующая полуторачасовая механоактивация повышает содержание железа в порошке не более чем на 1 отн. ед. В пробах оксида свинца, обработанного в аналогичных условиях, содержание железа существенно ниже из-за его низкой абразивной способности. Оксид свинца способствует меньшему загрязнению железом и исследованной смеси $5PbO \cdot 3GeO_2$, на что указывает пониженное по сравнению с GeO_2 содержание в ней примеси.

Заключение

В процессе механоактивации обнаружен полиморфный переход исходного оксида свинца из массивного в глет, исследованы морфологические изменения диоксида германия, обнаружена его аморфизация после 5-часовой обработки. Механохимическая обработка смеси сопровождается формированием термодинамически стабильных и метастабильных германатов свинца: Pb_5GeO_7 в гексагональной модификации, орторомбический Pb_5GeO_7 , Pb_4GeO_6 , а также $Pb_5Ge_3O_{11}$.

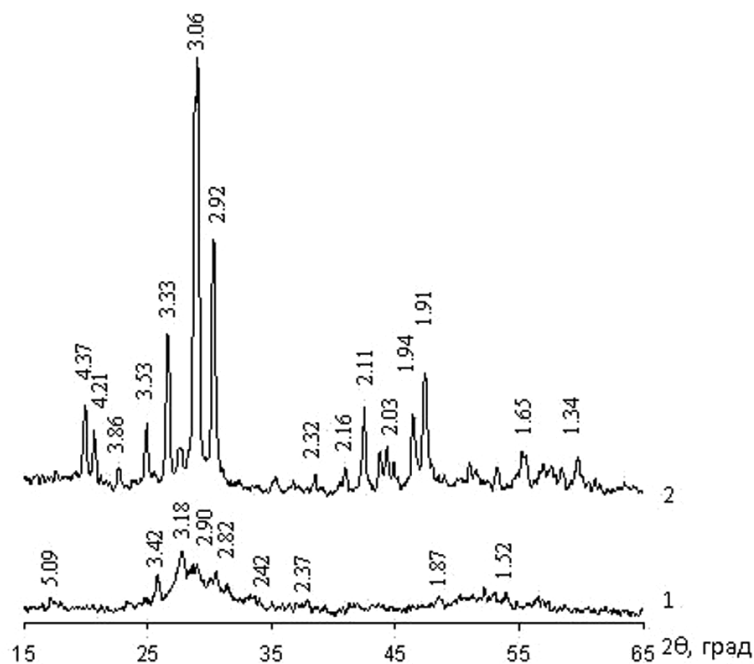


Рис. 3. Дифрактограммы продуктов механохимического взаимодействия смеси $5PbO \cdot 3GeO_2$, продолжительностью: 120 мин – 1; 300 мин – 2

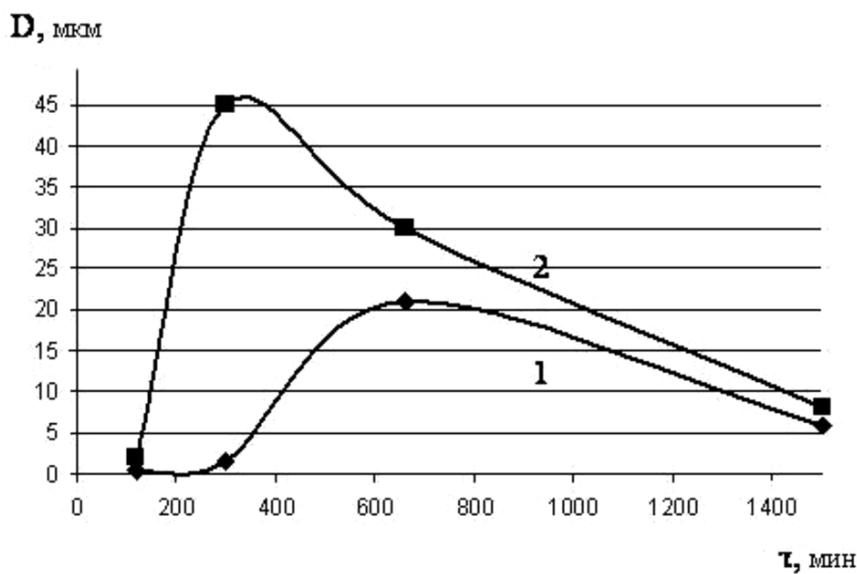


Рис. 4. Эволюция минимального (1) и максимального (2) размеров продуктов механохимического взаимодействия в образце исходного состава $5PbO : 3GeO_2$

Выполнена оценка загрязнения продуктов механоактивации и механосинтеза примесью железа из материала мелющих тел. Определены предельные величины содержания железа в оксидах свинца, германия

и германатах свинца, а также установлено, что механическая обработка продолжительностью более 3,5 ч не сопровождается ростом содержания железа ни в исходных оксидах, ни и в их смеси.

Список литературы

1. Nassau K., Shiever J.W., Joy D.C., Glass A.M. The crystallisation of vitreous and metastable $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$. *J. Cryst. Growth*. 1977. Vol. 42. P. 574–578.
2. Nouri M., Alizadeh P., Tavooosi M. The Relationship between Structural and Optical Properties of GeO_2 -PbO Glasses. *Journal of Advanced Materials and Processing*. 2017. Vol. 5. No. 2. P. 3–10.
3. Feng J., Ci L., Qi Y., and etc. Low temperature synthesis of lead germanate (PbGeO_3)/polypyrrole (PPy) nanocomposites and their lithium storage performance. *Materials Research Bulletin*. 2014. V. 57. P. 238–242. DOI: 10.1016/j.materresbull.2014.06.011.
4. Zhreb V.P., Denisov V.M., Denisova L.T., El'berg M.S., Storozhenko V.A. Stable and Metastable Phase Equilibria in the Liquid-State and Solid-State PbO- GeO_2 System. *Inorganic Materials*, 2011. Vol. 47. No. 13. P. 22–43. DOI: 10.1134/S0020168511130036.
5. Fuentes A.F., Takacs L. Preparation of multicomponent oxides by mechanochemical methods. *J. Mater. Sci*. 2013. Vol. 48. P. 598–611. DOI: 10.1007/s10853-012-6909-x.
6. Эльберг М.С. Фазовые отношения в метастабильных состояниях системы PbO- GeO_2 ; дис. ... канд. хим. наук. Красноярск. ИХХИТ СО РАН, 2013. 128 с.
7. Зырянов В.В. Механохимический синтез сложных оксидов // *Успехи химии*. 2008. Т. 77. № 2. С. 107–137.