тины с мелкодисперсными оксидами ${
m SiO}_2$ и ${
m ZrO}_2$ в спиртах при использовании восстановителя.

SUMMARY. The state and behavior of Pt(II) solvato complexes in ethanol, ethylene glycol, glycerol at 20 $^{\circ}$ C have been studied by spectroscopic methods. It has been shown that platinum nanoheterostructures can be obtained with fine SiO₂ and ZrO₂ oxides in alcohols a reductant.

- 1. Сергеев Г.Б. Нанохимия. -М.: Изд-во МГУ, 2003.
- 2. Kakiuchi N., Moedo Y., Nishimura T., Uemura S. //
 J. Org. Chem. -2001. -66, № 20. -P. 6620—6625.
- 3. Сергеев Г.Б. // Успехи химии. -2001. -70, № 10. -С. 915—933.
- 4. Анисимов М.П. // Там же. -2003. -72, № 7. -С. 664—705.
- 5. Ролдугин В.И. // Там же. -2000. -69, № 10. -С. 899—923.
- 6. *Андриевский Р.А.* // Там же. -2005. -**74**, № 12. -С. 1163—1175.

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ

- 7. Губин С.П., Юрков Г.Ю., Катаева Н.А. Наночастицы благородных металлов и материалы на их основе. -М.: ООО "Азбука-2000", 2006.
- 8. *Кукушкин Ю.Н., Власов Р.А., Пазухина Ю.Л.* // Журн. прикл. химии. -1968. **-44,** № 11. -C. 2381—2385.
- 9. *Волков С.В., Яцимирский К.Б.* Спектроскопия расплавленных солей. -Киев: Наук. думка, 1977.
- 10. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. -М.: Мир, 1987. -Ч. 1, 2.
- 11. *Оранская Е.И.*, *Горников Ю.И.*, *Фесенко Т.В.* // Завод. лаборатория. -1994. -**12**, № 1. -C. 76—79.
- 12. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
- 13. Зигбан К., Нордлинг К., Фальман А. и др. Электронная спектроскопия. -М: Мир, 1971.
- 14. *Силинская Т.А., Буряк Н.И., Волков С.В.* // Укр. хим. журн. -2004. -**70**, № 9. -С. 8—12.

Надійшла 18.05.2011

УДК 546.82'87'43'32/621.316.723.2:[621.316.825.2]

Т.А. Плутенко, О.И. Вьюнов, А.Г. Белоус

СИНТЕЗ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ (1-x)ВаТі O_3 —x(Ві $_{0.5}$ К $_{0.5}$)Ті O_3 , ПРОЯВЛЯЮЩИХ ЭФФЕКТ ПТКС

Изучены микроструктура и характеристики эффекта положительного температурного коэффициента сопротивления (ПТКС) материалов на основе системы (1-x)Ва TiO_3 — $xK_{0.5}$ Ві0.5Ті O_3 ($0 \le x \le 0.5$). Определена последовательность реакций, протекающих при синтезе данных материалов. Показано, что размер зерен уменьшается с увеличением значения x. Исследовано влияние размера зерна керамики на характеристики эффекта ПТКС.

ВВЕДЕНИЕ. Материалы на основе системы (1-x)-ВаТіО3—хК05Віо5ТіО3 проявляют эффект положительного температурного коэффициента сопротивления (ПТКС) [1]. В данной системе эффект ПТКС наблюдается при переходе из кубической в тетрагональную фазу. С увеличением значения х температура фазового перехода возрастает от 120 (x=0) до 380 °C (x=1) [2]. Авторами работы [3] было обнаружено, что полупроводниковые свойства в системе (1-x)Ва ${\rm TiO}_3$ — $x{\rm K}_{0.5}$ Ві $_{0.5}$ Ті ${\rm O}_3$ (x=0.05)обусловлены частичным восстановлением титана $(Ti^{4+} \to Ti^{3+})$ при спекании керамики в восстановительной атмосфере. Было отмечено, что при дополнительном отжиге керамики в воздушной атмосфере, которая приводит к образованию потенциального барьера на границах зерен, возникает эффект ПТКС. Как известно, синтез керамических об-

© Т.А. Плутенко, О.И. Вьюнов, А.Г. Белоус, 2011

разцов является сложным процессом. Для усовершенствования технологии требуются данные о последовательности химических реакций, протекающих во время синтеза. Известно, что при синтезе $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ формируются промежуточные фазы $Bi_2Ti_2O_7$ и $K_4Ti_3O_8$ [4—7]. В процессе образования $Na_{0.8}K_{0.2}TiO_3$ обнаружена фаза $K_2Ti_6O_{13}$ [8]. При синтезе ВаТіО3 из карбоната бария и оксида титана образуются промежуточные фазы ВаТі₃О₇, β-ВаСО₃, Ва₂ТіО₄, ВаТі₄О₉ [9]. Известно, что в некоторых случаях наблюдаются различия в промежуточных фазах и температурах образования в процессе синтеза индивидуальных веществ и твердых растворов [9]. В литературе отсутствуют подробные исследования фазовых преобразований, происходящих при синтезе $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ и материалов системы (1-x)Ва TiO_3 — $xK_{0.5}$ В $i_{0.5}$ Т iO_3 .

Фазовый состав порошков в системе (1-x)ВаТі O_3 — $x K_{0.5}$ Ві $_{0.5}$ Ті O_3

T, °C	x = 0 [9]	x = 0.5	x = 1
20–500	γ-BaCO ₃ , TiO ₂	BaCO ₃ , TiO ₂ , Bi ₂ O ₃ , K ₂ CO ₃	TiO ₂ , Bi ₂ O ₃ , K ₂ CO ₃
600	γ-BaCO ₃ , TiO ₂	$BaCO_3$, TiO_2 , Bi_2O_3 , K_2CO_3 , $BaTi_4O_9$, $Bi_{12}TiO_{20}$, K_2TiO_3 , K_2TiO_3 , K_2TiO_3	TiO_2 , Bi_2O_3 , K_2CO_3 , $Bi_{12}TiO_{20}$, K_2TiO_3 , $K_2Ti_6O_{13}$
650	γ-BaCO ₃ , TiO ₂	$BaCO_3$, TiO_2 , Bi_2O_3 , K_2CO_3 , $BaTi_4O_9$, $Bi_{12}TiO_{20}$, K_2TiO_3 , $K_2Ti_6O_{13}$, $K_2Ti_2O_5$, $BaTiO_3$	TiO_2 , Bi_2O_3 , K_2CO_3 , $Bi_{12}TiO_{20}$, K_2TiO_3 , $K_2Ti_6O_{13}$, $K_2Ti_2O_5$
700	γ-BaCO ₃ , TiO ₂	$\begin{array}{l} {\rm BaCO_3,\ TiO_2,\ Bi_2O_3,\ K_2CO_3,\ Bi_2Ti_2O_7,} \\ {\rm K_2Ti_6O_{13},\ K_2Ti_2O_5,\ BaTiO_3,\ Bi_{0.5}K_{0.5}TiO_3} \end{array}$	TiO ₂ , Bi ₂ O ₃ , K ₂ CO ₃ , Bi ₂ Ti ₂ O ₇ , K ₂ Ti ₆ O ₁₃ , K ₂ Ti ₂ O ₅ , Bi _{0.5} K _{0.5} TiO ₃
800	γ-BaCO ₃ , TiO ₂ , BaTiO ₃ , BaTi ₃ O ₇	$BaCO_3$, TiO_2 , Ba_2TiO_4 , K_2CO_3 , $Bi_2Ti_2O_7$, $K_2Ti_6O_{13}$, $K_2Ti_2O_5$, $BaTiO_3$, $Bi_{0.5}K_{0.5}TiO_3$	$\mathrm{Bi}_{0.5}\mathrm{K}_{0.5}\mathrm{TiO}_3$
900	β-BaCO ₃ , TiO ₂ , BaTiO ₃	$\mathrm{BaTiO_3},\ \mathrm{Bi_{0.5}K_{0.5}TiO_3}$	$\mathrm{Bi}_{0.5}\mathrm{K}_{0.5}\mathrm{TiO}_{3}$
1000	TiO ₂ , BaTiO ₃ , Ba ₂ TiO ₄ , BaTi ₄ O ₉	(1-x)BaTiO ₃ — x K _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃	
1100	ВаТіО ₃ , Ва ₂ ТіО ₄ (следы)	$(1-x)$ BaTiO ₃ — x K $_{0.5}$ Bi _{0.5} TiO ₃	
1200	$BaTiO_3$		

Кроме того, известно, что параметры ПТКСэффекта существенно зависят от размера зерен керамики [10, 11]. Однако литературные данные относительно влияния размера зерен керамики на электрические свойства в материалах на основе системы (1-x) BaTiO₃—xK_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ отсутствуют.

Поэтому цель данной работы — исследование фазовых превращений, происходящих во время синтеза $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ и материалов системы (1–x)Ва TiO_3 — $xK_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$, а также влияние микроструктуры на эффект ПТКС материалов системы (1–x)Ва TiO_3 — $xK_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТА-TOB. Синтез $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ и материалов системы (1– x)Ва TiO_3 — $xK_{0.5}$ В $i_{0.5}$ TiO_3 ($0 \le x \le 0.5$) проводили методом твердофазных реакций. В качестве исходных реагентов использовали К2CO3, ВаCO3, Ві2O3 и ТіО₂ квалификации ос.ч. Порошки перемешивали в течение 4 ч в присутствии этанола в шаровой мельнице. Высушенные при 100—120 °C порошки просеивали через капроновое сито. Образцы обжигали при 950—1000 $^{\rm o}$ С в течение 4 ч. Обожженные порошки прессовали с использованием 10 %-го поливинилового спирта в таблетки (10 мм в диаметре и 2 мм толщиной) при давлении 150 МПа. Таблетки спекали в потоке смеси газов N_2/H_2 (99.5:0.5) при 1100—1200 °С с последующим окислением при охлаждении. Алюминиевые электроды наносили на

поверхности образцов методом вжигания алюминиевой пасты. Скорости нагрева и охлаждения для всех образцов составляли 300 °С/ч.

Изменение фазового состава исследовали в температурном интервале 20—1100 °С методом рентгенофазового анализа (РФА) с использованием ДРОН-4-07 (Си K_{α} -излучение; 40 кВ, 20 мА). В качестве внешних стандартов применяли SiO2 (для 2Θ) и Al_2O_3 NIST SRM1976 (для интенсивности). Микроструктуру образцов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа РЭМ-101. Электрическое сопротивление образцов измеряли при 20—400 °C. Данные импедансометрических исследований были получены с помощью 1260 Impedance / Grain-phase Analyzer (Solartron Analytical) в диапазоне от 10 Гц до 1 МГц. Компоненты эквивалентной схемы идентифицированы с использованием программного обеспечения ZView (Scribner Associates).

Результаты рентгенофазового анализа порошковых образцов системы (1-x)BaTiO₃—xK_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ для x=0,0.5 и 1 в зависимости от температуры прокаливания в течение 2 ч представлены в таблице.

Однофазный продукт в случае индивидуального вещества $K_{0.5} Bi_{0.5} TiO_3$ образуется при температуре выше 700 $^{\rm o}$ C. Последовательность фазовых преобразований при этом показана на рис. 1.

При 600 °C в системе начинается образова-

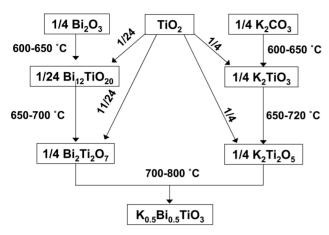


Рис. 1. Схема синтеза $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$.

ние фаз Bi₁₂TiO₂₀ и K₂TiO₃:

$$\begin{array}{c} 6 \text{Bi}_2 \text{O}_3 + \text{TiO}_2 \xrightarrow{600 - 650} {}^{\text{o}}\text{C} \\ \text{K}_2 \text{CO}_3 + \text{TiO}_2 \xrightarrow{600 - 650} {}^{\text{o}}\text{C} \\ \text{K}_2 \text{TiO}_3 + \text{CO}_2 \\ \end{array};$$

При повышении температуры формируются промежуточные фазы $Bi_2Ti_2O_7$, $K_2Ti_6O_{13}$ и $K_2Ti_2O_5$ в соответствии с реакциями:

$$\begin{array}{c} {\rm Bi_{12}TiO_{20} + \ 11TiO_2} \xrightarrow{650-700} {^{o}C} \\ {\rm K_2TiO_3 + \ 5TiO_2} \xrightarrow{650-700} {^{o}C} \\ {\rm K_2Ti_6O_{13} + \ 2K_2CO_3} \xrightarrow{650-720} {^{o}C} \\ {\rm 3K_2Ti_6O_{13} + \ 2K_2CO_3} \xrightarrow{650-720} {^{o}C} \\ {\rm 3K_2Ti_2O_5 + \ CO_2} \uparrow \ . \end{array}$$

В результате получаем однофазный продукт $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_{3}$:

$$\begin{array}{c} {\rm Bi_2Ti_2O_7 + \ K_2Ti_2O_5} \xrightarrow{700-800 \ ^{\rm o}C} \\ \longrightarrow \ 4{\rm K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3} \ . \end{array}$$

Образование материалов на основе системы (1-x)Ва TiO_3 —x $\mathrm{K}_{0.5}$ Ві $_{0.5}$ Ті O_3 происходит в температурном интервале 970—1000 °С. Последовательность фазовых преобразований представлена на рис. 2. На дифрактограммах образцов, прокаленных при 600—1000 °С, кроме исходных компонентов, присутствуют также фазы $\mathrm{BaTi}_4\mathrm{O}_9$, $\mathrm{Ba}_2\mathrm{TiO}_4$, $\mathrm{Bi}_{12}\mathrm{TiO}_{20}$, $\mathrm{Bi}_2\mathrm{Ti}_2\mathrm{O}_7$, $\mathrm{K}_2\mathrm{TiO}_3$, $\mathrm{K}_2\mathrm{Ti}_6\mathrm{O}_{13}$, $\mathrm{K}_2\mathrm{Ti}_2\mathrm{O}_5$, а на дифрактограммах образцов, прокаленных при $\mathrm{100}$ —500 °С, — только фазы исходных компонентов ($\mathrm{K}_2\mathrm{CO}_3$, BaCO_3 , $\mathrm{Bi}_2\mathrm{O}_3$, TiO_2).

Взаимодействие между исходны-

ми веществами начинается при 600 °C согласно реакциям:

$$\begin{array}{c} \text{BaCO}_{3} + 4\text{TiO}_{2} \xrightarrow{600-650} {}^{\circ}\text{C} \\ \text{6Bi}_{2}\text{O}_{3} + \text{TiO}_{2} \xrightarrow{600-650} {}^{\circ}\text{C} \xrightarrow{\text{BaTi}}_{4}\text{O}_{9} + \text{CO}_{2} \uparrow ; \\ \text{6Bi}_{2}\text{O}_{3} + \text{TiO}_{2} \xrightarrow{600-650} {}^{\circ}\text{C} \xrightarrow{\text{Bi}}_{12}\text{TiO}_{20} ; \\ \text{K}_{2}\text{CO}_{3} + \text{TiO}_{2} \xrightarrow{600-650} {}^{\circ}\text{C} \xrightarrow{\text{K}}_{2}\text{TiO}_{3} + \text{CO}_{2} \uparrow ; \\ \text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20} + 11\text{TiO}_{2} \xrightarrow{680-800} {}^{\circ}\text{C} \xrightarrow{\text{6Bi}}_{2}\text{Ti}_{2}\text{O}_{7} ; \\ \text{K}_{2}\text{TiO}_{3} + 5\text{TiO}_{2} \xrightarrow{650-800} {}^{\circ}\text{C} \xrightarrow{\text{K}}_{2}\text{Ti}_{6}\text{O}_{13} ; \\ \text{K}_{2}\text{Ti}_{6}\text{O}_{13} + 2\text{K}_{2}\text{CO}_{3} \xrightarrow{650-800} {}^{\circ}\text{C} \xrightarrow{\text{3}}_{2}\text{Ti}_{2}\text{O}_{5} + \text{CO}_{2} \uparrow . \end{array}$$

Образование фазы $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ во время синтеза $(1-x)BaTiO_3$ — $xK_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ происходит при 700—900 °C:

$$Bi_2Ti_2O_7 + K_2Ti_2O_5 \xrightarrow{700-900} {}^{0}C + 4K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$$
.

Фаза $\rm BaTiO_3$ образуется через промежуточные фазы $\rm BaTi_4O_9$ и $\rm Ba_2TiO_4$ при 650—900 $^{\rm o}{\rm C}$ в соответствии с реакциями:

$$\begin{array}{c} 2BaCO_{3} + TiO_{2} \xrightarrow{750-800} {}^{o}C \\ BaTi_{4}O_{9} + 3BaCO_{3} \xrightarrow{650-700} {}^{o}C \\ Ba_{2}TiO_{4} + TiO_{2} \xrightarrow{800-900} {}^{o}C \\ 2BaTiO_{3} \end{array} ;$$

Полностью однофазным продукт становится при температуре 1000 °C. При этом образуется твер-

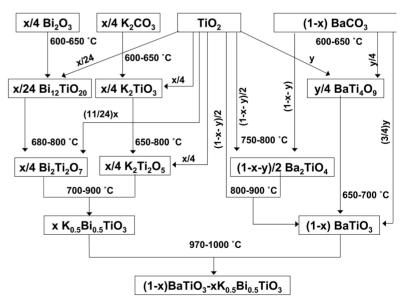


Рис. 2. Схема синтеза материалов системы (1-x)Ва TiO_3 — $xK_{0.5}$ Ві $_{0.5}$ Ті O_3 .

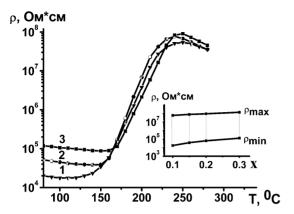


Рис. 3. Зависимость удельного сопротивления материалов системы (1-x)Ва TiO_3 —x $K_{0.5}$ В $\mathrm{Ii}_{0.5}$ Т IO_3 от температуры, x=0.1 (I); 0.15 (2); 0.25 (3). На вставке — изменение максимального (ρ_{max}) и минимального (ρ_{min}) значений удельного сопротивления материалов системы (1-x)-Ва TiO_3 —x $K_{0.5}$ В $\mathrm{Ii}_{0.5}$ Т IiO_3 с ростом значений x.

дый раствор
$$(1-x)$$
Ва TiO_3 — $xK_{0.5}$ В $i_{0.5}$ Т iO_3 :
$$(1-x)$$
Ва $TiO_3 + xK_{0.5}$ В $i_{0.5}$ Т $iO_3 \xrightarrow{970-1000}$ $^{\circ}$ С
$$\longrightarrow (1-x)$$
Ва TiO_3 — $xK_{0.5}$ В $i_{0.5}$ Т iO_3 .

Сравнивая условия получения $BaTiO_3$ и $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ как индивидуальных веществ и в смеси, формирующей материалы системы (1-x)- $BaTiO_3$ — $xK_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$, необходимо отметить, что в процессе образования твердого раствора параллельно идет образование фаз $BaTiO_3$ и $K_{0.5}Bi_{0.5}$ TiO_3 . Поэтому промежуточные фазы при синтезе материалов системы $(1-x)BaTiO_3$ — $xK_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ подобны таковым при образовании индивидуальных веществ $BaTiO_3$ и $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$. Однако есть определенные различия, в частности температура образования фазы $BaTiO_3$ в системе $(1-x)BaTiO_3$ — $xK_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$, где x=0.5, составляет 700 °C, в то

время как температура образования индивидуального вещества $\mathrm{BaTiO_3} - 1150\,^{\mathrm{o}}\mathrm{C}$. При синтезе $\mathrm{BaTiO_3}$ дополнительно наблюдается наличие промежуточной фазы $\mathrm{BaTi_3O_7}$ [9]. Фаза $\mathrm{K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3}$ формируется в системе $(1-x)\mathrm{BaTiO_3} - x\mathrm{K_{0.5}Bi_{0.5}}$ $\mathrm{TiO_3}$, где x=0.5, при 900 $\mathrm{^oC}$, а индивидуальное вещество $\mathrm{K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3} - \mathrm{при}$ 800 $\mathrm{^oC}$.

На рис. 3 показана температурная зависимость удельного сопротивления для материалов системы (1-x)Ва TiO_3 — $xK_{0.5}$ В $i_{0.5}$ Т iO_3 , где x 0.1, 0.15 и 0.25. С ростом содержания x наблюдается постепенное смещение интервала ПТКС в сторону высоких температур. При повышении концентрации висмута–калия в (1-x)Ва TiO_3 — $xK_{0.5}$ В $i_{0.5}$ Т iO_3 уменьшается кратность изменения сопротивления $\rho_{\text{мах}}/\rho_{\text{min}}$ в области ПТКС (вставка на рис. 3). С ростом x значение ρ_{max} мало изменяется, в то время как значение ρ_{min} увеличивается. В системе (1-x)Ва TiO_3 — $xK_{0.5}$ В $i_{0.5}$ T iO_3 , где x 0.1, 0.15 и 0.25, величина эффекта ПТКС при 200 °C составляет 6.66, 6.81 и 6.33 % соответственно.

Обнаружено, что с увеличением содержания x размер зерен спеченной керамики уменьшается (рис. 4). Это может быть связано с сегрегацией ионов K^+ вблизи границ зерен [7]. В результате транспорт вещества замедляется и образуются меньшие по размеру зерна. Размер зерен керамики (1–x)-Ва TiO_3 — $xK_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ уменьшается от 3.5 до 1 мкм для x 0.1 и 0.4 мкм соответственно.

Известно, что с уменьшением размера зерен в ПТКС-керамике увеличивается общее количество диэлектрических границ зерен. Это приводит к возрастанию общего сопротивления материала [12]. Следовательно, увеличение значения минимального сопротивления ρ_{\min} (вставка на рис. 3) керамики (1-x)Ва TiO_3 —x $\mathrm{K}_{0.5}$ Вi $_{0.5}$ Ti O_3 с ростом x обусловлено уменьшением размера зерна (рис. 4).

ВЫВОДЫ. Таким образом, промежуточными

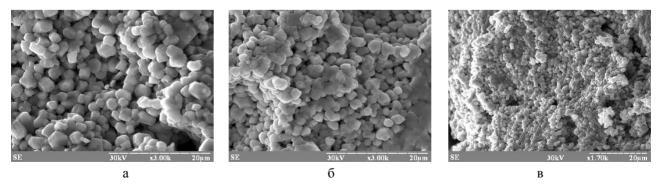


Рис. 4. Микрофотографии материалов системы (1-x)ВаТі O_3 — $xK_{0.5}$ Ві $_{0.5}$ Ті O_3 : x=0.1(a); 0.2 (δ) ; 0.3 (ϵ) .

фазами при синтезе материалов системы (1-x)- $BaTiO_3$ — $xK_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (x=0.5) являются полититанаты бария (ВаТі₄О₉, Ва₂ТіО₄, ВаТіО₃), висмута и калия ($\mathrm{Bi}_{12}\mathrm{TiO}_{20}$, $\mathrm{Bi}_{2}\mathrm{Ti}_{2}\mathrm{O}_{7}$, $\mathrm{K}_{2}\mathrm{TiO}_{3}$, $\mathrm{K}_{2}\mathrm{Ti}_{6}\mathrm{O}_{13}$, $K_2Ti_2O_5$, $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$). Температуры образования Ва TiO_3 и $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ отличаются в случае синтеза индивидуальных веществ и материалов системы (1-x)Ва TiO_3 — $K_{0.5}$ В $i_{0.5}$ Т iO_3 . Обнаружено, что с увеличением содержания х размер зерен спеченной керамики уменьшается, что может быть связано с сегрегацией ионов К + вблизи границ зерен. Показано, что с повышением значения x в (1-x)- $BaTiO_3$ — $xK_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ уменьшается кратность изменения сопротивления $\rho_{\text{max}}/\rho_{\text{min}}$. Максимальное значение сопротивления ρ_{max} изменяется мало, а минимальное значение сопротивления ρ_{min} увеличивается, что можно объяснить возрастанием количества диэлектрических границ зерен в керамике.

РЕЗЮМЕ. Вивчено мікроструктуру та характеристики ефекту позитивного температурного коефіцієнта опору (ПТКО) матеріалів на основі системи (1-x)-ВаТі O_3 — $x(Bi_{0.5}K_{0.5})$ Ті O_3 ($0 \le x \le 0.5$). Визначено послідовність реакцій, що протікають при синтезі даних матеріалів. Показано, що розмір зерен зменшується зі збільшенням значення x. Досліджено вплив розміру зерна кераміки на характеристики ефекту ПТКО.

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

SUMMARY. The microstructure and characteristics of the positive temperature coefficient of resistivity (PTCR) effect in (1-x)BaTiO₃—x(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO₃ system $(0 \le x \le 0.5)$ were studied. The sequence of reactions that occur during the synthesis of these materials was determined. It was shown that the grain size decreases with x increasing. The influence of grain size of ceramics on the characteristics of PTCR effect was investigated.

- 1. Leng S., Li G., Zheng L. et al. // J. Amer. Ceram. Soc. -2009. -92, №. 11. -P. 2772—2775.
- Бондаренко Е.И., Павлов А.Н., Раевский И.П., Прокопало И.П. // Физика тв. тела. -1985. -27, № 8. -C. 2530—2533.
- 3. *Xiang P.H.*, *Harinaka H.*, *Takeda H. et al.* // J. Appl. Phys. -2008. -**104**, № 9. -P. 094108.
- 4. *Hou Y.D.*, *Hou L.*, *Huang S.Y. et al.* // Solid State Com- mun. -2006. -137, № 12. -P. 658—661.
- 5. Zhu M.K., Hou L., Hou Y.D. et al. // Materials Chem. Phys. -2006. -99, № 2-3. -P. 329—332.
- 6. Bhaskar Rao P. V., Ramana E.V., Sankaram T.B. // J. Alloys Compounds. -2009. -467, № 1–2. -P. 293—298.
- 7. Zhou C., Liu X., Li W., Yuan C. // Materials Chem. Phys. -2009. -114, № 2-3. -P. 832—836.
- 8. Otonicar M., Skapin S.D., Spreitzer M., Suvorov D. // J. Eur. Ceram. Soc. -2010. -30, № 4. -P. 971—979.
- 9. Вьюнов О.И. Дисс. ... канд. хим. наук. -Киев, 1998.
- Drofenik M. // J. Amer. Ceram. Soc. -1992. -75, № 9. -P. 2383—2389.
- 11. Kumar S., Messing G.L., White W.B. // Ibid. -1993. -76, № 3. -P. 617—624.
- 12. Wang D.Y., Umeya K. // Ibid. -1990. -73, № 3. -P. 669—677.

Поступила 17.05.2011

УДК 541.13.136

С.О. Тарасенко, В.Ф. Зінченко, І.В. Стоянова, К.О. Вітюкова ВЗАЄМОДІЯ СаF₂ З СОЛЬОВИМ РОЗТОПОМ NaPO₃—NaCl (KCl)

Методами рентгенівського фазового аналізу, ІЧ-спектроскопії та спектроскопії дифузного відбиття визначено характер взаємодії між CaF₂ і розтопами NaPO₃—NaCl (KCl). Встановлено, що взаємодія протікає за рахунок гідролізу NaPO₃ і приводить до утворення фтороапатиту. За допомогою ІЧ-спектроскопії підтверджено наявність кристалізаційної та адсорбційної води у вихідному зразку NaPO₃, яка втрачається після термообробки. З'ясовано, що при різних умовах термообробки NaPO₃ відбувається зміна структури, що негативно впливає на його реакційну здатність до взаємодії з CaF₂.

Сольові розтопи різного складу є зручним середовищем для проведення процесів синтезу, вирощування монокристалів і модифікування форми і розміру часток різноманітних речовин [1, 2]. Нами раніше застосовані хлоридний, карбонатний та нітратний розтопи для результативного

© С.О. Тарасенко, В.Ф. Зінченко, І.В. Стоянова, К.О. Вітюкова, 2011