

- Earth. -2004. -**34**, Ch. 218.
2. Пустовойченко М., Дзевенко М., Ничипорук Г. та ін. // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. -2008. -**49**. -С. 64—70.
 3. Dzevenko M.V., Galdzhun Y.V., Zaremba Y.V., Kalychak Y.M. // J. Alloys Compd. -2005. -**397**. -P. 161—164.
 4. Dhar S.K., Mitra C., Manfrinetti P., Palenzona R. // J. Phase Equilibria. -2002. -**23**, № 1. -P. 79—82.
 5. De Negri S., Kaczorowski D., Grytsiv A. et al. // J. Alloys and Compounds. -2004. -**365**. -P. 58—67.
 6. Dzevenko M., Havela L., Prokleska J. et al. // Physica B. -2007. -**393**. -P. 321—327.
 7. Дзевенко М., Галаджун Я., Давидов В., Каличак Я. // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. -2004. -**44**. -С. 14—17.
 8. Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases / Ed. by P. Villars // American Soc. Metals. Materials Park. OH 44073. -1997. -**1-3**. -P. 2886.
 9. Binary Alloys Phase Diagrams / Ed. by T.B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramanian, L. Kacprzak // Ibid. -1990. -**3**. -P. 2267—2268.
 10. Kripyakevich P.I., Frankevich D.P. // Sov. Phys. Crystallogr. (Engl. Transl.). -1965. -**10**. -P. 468—469.
 11. Okamoto H. // Bull. Alloy Phase Diagrams. -1990. -**11**, № 3. -P. 303—306.
 12. Yatsenko S.P., Semyannikov A.A., Shakarov H.O., Fedorova E.G. // J. Less-Common Met. -1983. -**90**. -P. 95—108.
 13. Program DBWS-9807 – DBWS-9411 an upgrade of the DBWS Program for Rietveld Analysis of X-ray and Neutron Powder Diffraction Patterns // J. Appl. Cryst. -1995. -**28**. -P. 366—367.
 14. Sheldrick G.M. SHELXL-97, Program for crystal structure refinement. University of Göttingen, Germany, 1997.
 15. Akselrud L.G., Grin Y.N., Zavalii P.Y. et al. // Coll. Abstr. 12 Eur. Crystallogr. Meet., Moscow. -1989. -**3**. -P. 155.
 16. Brown P.J., Ouladdiaf B., Ballou R. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. -1992. -**4**. -P. 1103.
 17. Shiga M., Wada H. // J. Magn. Magn. Mater. -1995. -**151**. -P. 225.

Львівський національний університет ім. Івана Франка
Інститут низьких температур і структурних досліджень
ПАН, Вроцлав, Польща

Надійшла 17.11.2010

УДК 546.82'87'43'33/621.316.723.2:[621.316.825.2]

Т.А. Плутенко, О.И. Вьюнов, А.В. Белоусько

СИНТЕЗ И ИМПЕДАНСОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ-ПОЛУПРОВОДНИКОВ НА ОСНОВЕ $(1-x)\text{BaTiO}_3-x(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$

Исследованы структура и электрофизические свойства твердых растворов на основе $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ($0 \leq x < 0.6$). Определена последовательность реакций при синтезе данных материалов. Показано, что основной вклад в эффект ПТКС керамики $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ вносят граница зерна и приграничная область.

ВВЕДЕНИЕ. Известно, что керамика на основе легированного донорными добавками титаната бария обладает эффектом положительного температурного коэффициента сопротивления (ПТКС) [1]. Данный эффект характеризуется резким увеличением электрического сопротивления при температурах выше температуры Кюри (для титаната бария 120 °C). Материалы, проявляющие такой эффект, могут использоваться в датчиках температуры, саморегулирующих нагревателях и других приборах. Для получения температур выше 120 °C к титанату бария обычно добавляют титанат свинца [2]. Однако в последнее время исполь-

зование свинецсодержащих материалов в электрической и электронной технике было запрещено с целью защиты окружающей среды и здоровья человека [3]. Поэтому актуальной становится разработка бессвинцовых материалов, обладающих эффектом ПТКС. Одной из перспективных бессвинцовых систем является твердый раствор на основе системы $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$. В литературе имеются сообщения о возможности получения на основе этой системы материалов, которые проявляют эффект ПТКС при значениях $0 \leq x < 0.6$ [4]. Материалы данной системы способны проявлять эффект ПТКС при спекании на воздухе

© Т.А. Плутенко, О.И. Вьюнов, А.В. Белоусько, 2011

при $x \leq 0.06$ [5]. При спекании в восстановительной атмосфере интервал, в котором можно получить ПТКС-свойства, расширяется до $x \leq 0.6$ [4, 6]. В работе [7] было показано, что при добавлении небольших концентраций марганца характеристики эффекта ПТКС улучшаются.

Как известно, синтез полупроводниковых материалов является достаточно сложной задачей и требует знаний о чистоте исходных реагентов [1], размере зерен [8], химическом составе [1]. Для изучаемой системы материалов есть исследования фазовых преобразований BaTiO_3 [9] и $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ [10]. Показано, что промежуточными фазами при образовании BaTiO_3 из карбоната бария и оксида титана являются BaTi_3O_7 , $\beta\text{-BaCO}_3$, Ba_2TiO_4 , BaTi_4O_9 [9]. Во время синтеза $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ при 800°C наблюдали дополнительную фазу $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, при 850°C — $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, а при 1000°C — $\text{NaBiTi}_6\text{O}_{14}$ и $\text{Na}_8\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ [10]. Однако во всем температурном интервале синтеза фазовые преобразования для $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ и $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ исследованы не были.

Эффект ПТКС в материалах на основе титаната бария зависит от структуры зерна, которая является электрически неоднородной [11]. Сведения относительно вклада различных областей зерна в эффект ПТКС для данной системы материалов ограничены [5, 6].

Цель работы — исследование фазовых превращений, происходящих во время синтеза, а также изучение эффекта ПТКС системы $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Твердые растворы на основе $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ($0 \leq x < 0.6$) были приготовлены методом твердофазных реакций. В качестве исходных реагентов использовали Na_2CO_3 , BaCO_3 , Bi_2O_3 и TiO_2 квалификации ос.ч. Порошки перемешивали в течение 4 ч в присутствии этанола в шаровой мельнице. Высушенные при $100\text{--}120^\circ\text{C}$ порошки были просеяны через капроновое сито. Обжиг образцов проводили в температурном интервале $970\text{--}1000^\circ\text{C}$ 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.

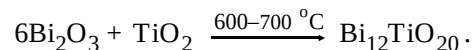
Для исследований эффекта ПТКС таблетки были синтезированы в потоке смеси газов N_2/H_2 (97:3) при 1310°C с последующим нанесением алюминиевых электродов на отполированные поверхности образцов. Скорости нагрева и охлаждения

для всех образцов составляют $300^\circ\text{C}/\text{ч}$.

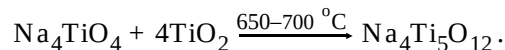
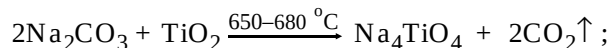
Полученные фазы исследовали в интервале температур $20\text{--}1100^\circ\text{C}$ методом рентгенофазового анализа (РФА) с использованием DRON-4-07 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение; 40 кВ, 20 мА). Структурные параметры определяли методом полнопрофильного рентгеновского анализа Ритвелда. Дифрактограммы были получены в диапазоне $2\Theta=10\text{--}150^\circ$ с размером шага $\Delta 2\Theta=0.02^\circ$ и временем съемки 10 с на точку. В качестве внешних стандартов использовали SiO_2 (для 2Θ) и Al_2O_3 NIST SRM1976 (для интенсивности).

Температурная зависимость электрического сопротивления образцов была измерена в интервале $20\text{--}400^\circ\text{C}$. Данные импедансометрических исследований получены с помощью 1260 Impedance / Gain-phase Analyzer (Solartron Analytical) в диапазоне от 100 Гц до 1 МГц. Компоненты эквивалентной схемы определены с использованием программного обеспечения ZView (Scribner Associates).

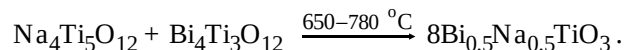
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ. Результаты рентгенофазового анализа порошковых образцов системы $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ для x 0, 0.2 и 1 в зависимости от температуры прокаливания в течение 2 ч представлены в табл. 1. Образование однофазного продукта в случае $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ($x=1$) происходит при 780°C . Последовательность фазовых преобразований для этого процесса показана на рис. 1. При 600°C в системе начинается образовываться фаза $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$:



При повышении температуры образуются промежуточные фазы $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, Na_4TiO_4 , $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ в соответствии с реакциями:



В итоге образуется однофазный продукт $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ по реакции:

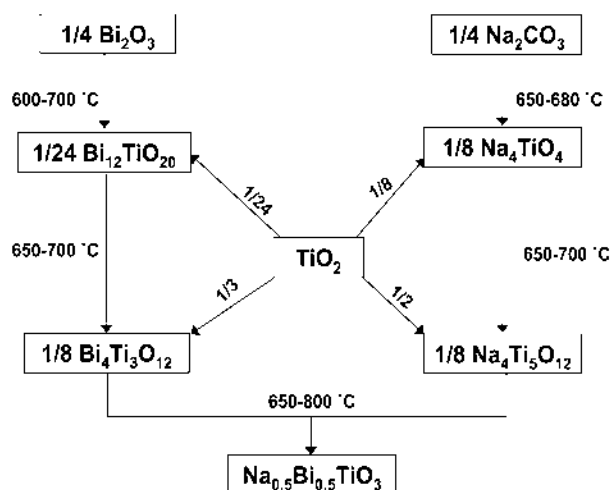


Образование однофазного продукта в случае $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ происходит в интервале $970\text{--}1000^\circ\text{C}$. На дифрактограммах образцов, прокаленных при $600\text{--}1000^\circ\text{C}$, кроме исходных компонентов, присутствуют также фазы BaTi_4O_9 ,

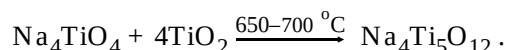
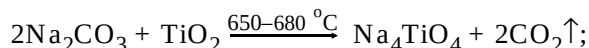
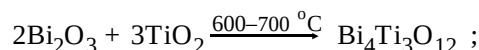
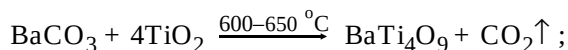
Т а б л и ц а 1

Фазовый состав порошков в системе $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$

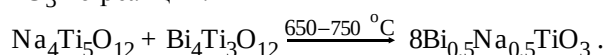
T, °C	x = 0 [9]	x = 0.2	x = 1
20–500	$\gamma\text{-BaCO}_3, \text{TiO}_2$	$\text{BaCO}_3, \text{TiO}_2, \text{Bi}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{TiO}_2, \text{Bi}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{CO}_3$
600	$\gamma\text{-BaCO}_3, \text{TiO}_2$	$\text{BaCO}_3, \text{TiO}_2, \text{Bi}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{CO}_3, \text{BaTi}_4\text{O}_9, \text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	$\text{TiO}_2, \text{Bi}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{CO}_3, \text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$
650	$\gamma\text{-BaCO}_3, \text{TiO}_2$	$\text{BaCO}_3, \text{TiO}_2, \text{Bi}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{CO}_3, \text{BaTi}_4\text{O}_9, \text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}, \text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}, \text{Na}_4\text{TiO}_4, \text{BaTiO}_3, \text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$	$\text{TiO}_2, \text{Bi}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{CO}_3, \text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}, \text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}, \text{Na}_4\text{TiO}_4, \text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}, \text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$
700	$\gamma\text{-BaCO}_3, \text{TiO}_2$	$\text{BaCO}_3, \text{TiO}_2, \text{Ba}_2\text{TiO}_4, \text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}, \text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}, \text{BaTiO}_3, \text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$	$\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}, \text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}, \text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}, \text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$
800	$\gamma\text{-BaCO}_3, \text{TiO}_2, \text{BaTiO}_3, \text{BaTi}_3\text{O}_7$	$\text{BaCO}_3, \text{TiO}_2, \text{Ba}_2\text{TiO}_4, \text{BaTiO}_3, \text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$	$\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$
900	$\beta\text{-BaCO}_3, \text{TiO}_2, \text{BaTiO}_3$	$\text{BaTiO}_3, \text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$	
1000	$\text{TiO}_2, \text{BaTiO}_3, \text{Ba}_2\text{TiO}_4, \text{BaTi}_4\text{O}_9$	$(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$	
1100	$\text{BaTiO}_3, \text{Ba}_2\text{TiO}_4$ (следы)	$(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$	
1200	BaTiO_3		

Рис. 1. Схема синтеза твердых растворов $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$.

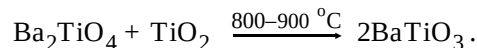
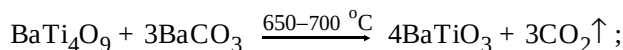
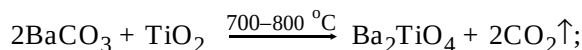
$\text{Ba}_2\text{TiO}_4, \text{Na}_4\text{TiO}_4, \text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}, \text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. На дифрактограммах образцов, прокаленных при 100–500 °C, присутствуют фазы исходных компонентов ($\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{BaCO}_3, \text{Bi}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2$). При повышении температуры термообработки в системе происходят фазовые преобразования, представленные на рис. 2. Так, при 600 °C начинается взаимодействие между оксидами бария титана и натрия, которое можно описать с помощью следующих реакций:



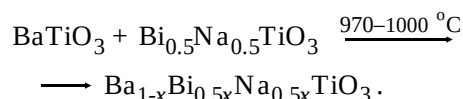
При 650–750 °C образуется фаза $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ по реакции:



Фаза BaTiO_3 образуется через промежуточные фазы BaTi_4O_9 и Ba_2TiO_4 в температурном интервале 700–900 °C в соответствии с реакциями:



Полностью однофазным продукт становится при 1000 °C. При этом образуется твердый раствор $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ по реакции:



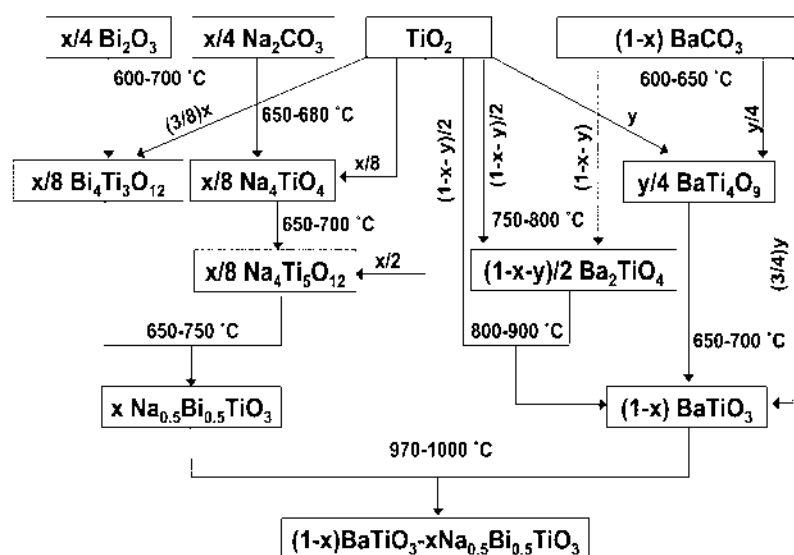


Рис. 2. Схема синтеза твердых растворов $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$.

Как показано в табл. 2, замещение бария висмутом и натрием влияет на параметры элементарной ячейки изученных образцов в системе $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$. Параметр a незначительно увеличивается, тогда как с уменьшением ионов бария ионами натрия и висмута. Зависимость объема элементарной ячейки от концентрации натрия и висмута проходит через максимум при $x=0.08$. Последующее уменьшение объема элементарной ячейки с ростом x объясняется меньшими величинами ионных радиусов натрия и висмута (1.18 и 1.17 Å соответственно) в сравнении с барием (1.42 Å) [12].

Полученные данные исследований ПТКС-эффекта в системе $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ могут быть проанализированы в виде четырех типов частотных зависимостей: комплексного импеданса (Z^*), комплексного адмитанса (Y^*), комплексной диэлектрической проницаемости (ϵ^*) и комплексного электрического модуля (M^*) [13, 14]. Комплексные величины находятся во взаимосвязи: $M^* = 1/\epsilon^* = j\omega C_0 Z^* =$

$j\omega C_0(1/Y^*)$, где ω — угловая частота, а C_0 — емкость пустой ячейки ($j = -1$). Для анализа результаты исследований комплексного импеданса были представлены в виде частотных зависимостей воображаемых частей комплексного импеданса Z'' и комплексного электрического модуля M'' (рис. 3). Для параллельной RC-цепочки частотные зависимости Z'' и M'' описываются уравнениями [13–15]:

$$Z'' = R \frac{\omega RC}{1 + (\omega RC)^2}; \quad (1)$$

$$M'' = \frac{\epsilon_0}{C} \cdot \frac{\omega RC}{1 + (\omega RC)^2}, \quad (2)$$

где $\omega = 2\pi f$ (f — частота в Гц) и ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость

$(8.854 \cdot 10^{-14} \text{ Ф/см})$.

Из уравнений (1) и (2) следует:

$$\omega_{\max} = \frac{1}{RC}; \quad (3) \quad Z''_{\max} = \frac{R}{2}; \quad (4)$$

$$M''_{\max} = \frac{\epsilon_0}{2C}. \quad (5)$$

Т а б л и ц а 2

Структурные параметры образцов в системе $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$

x	0.00	0.08	0.09	0.10	0.20	0.60
Параметры элементарной ячейки						
a , Å	3.9941 (2)	3.9976 (2)	3.9980 (2)	3.9981 (2)	3.9983 (2)	3.9986 (2)
c , Å	4.0337 (2)	4.0303 (2)	4.0285 (3)	4.0280 (3)	4.0271 (3)	4.0211 (3)
c/a	1.010	1.008	1.008	1.007	1.007	1.006
V , Å ³	64.349 (5)	64.407 (5)	64.391 (7)	64.387 (7)	64.378 (6)	64.292 (7)
Положения ионов*						
Ba/Na/Bi: z/c	0.49 (1)	0.49 (1)	0.49 (2)	0.48 (2)	0.482 (8)	0.49 (1)
O1: z/c	0.51 (2)	0.54 (2)	0.53 (3)	0.52 (3)	0.51 (2)	0.50 (6)
O2: z/c	0.02 (2)	0.04 (5)	0.01 (3)	0.01 (3)	0.03 (3)	0.02 (5)
Факторы достоверности						
R_B , %	4.04	5.54	6.82	5.62	5.48	9.80
R_F , %	2.78	4.22	4.81	3.71	3.51	8.50
R_{exp} , %	5.83	7.47	7.98	7.68	7.31	8.59

* Для пространственной группы $P4mm$ (99) — Ba/Na/Bi (1b) $1/2 \ 1/2 \ z/c$, Ti (1a) $0 \ 0 \ 0$, O1 (1a) $0 \ 0 \ z/c$, O2 (2c) $1/2 \ 0 \ z/c$; для группы $R3c$ (161) — Na/Bi/Ba (6a) $0 \ 0 \ z/c$, Ti (6a) $0 \ 0 \ z/c$, O (18b) $x/a \ y/b \ z/c$.

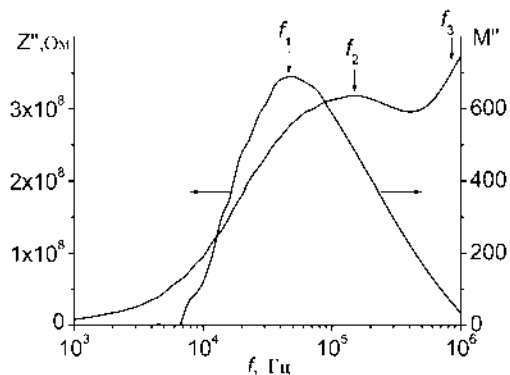


Рис. 3. Воображаемые части комплексного импеданса (Z'') и модуля (M'') для образца керамики $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ($x=0.09$); f_1 — граница зерна, f_2 — приграничная область, f_3 — ядро зерна.

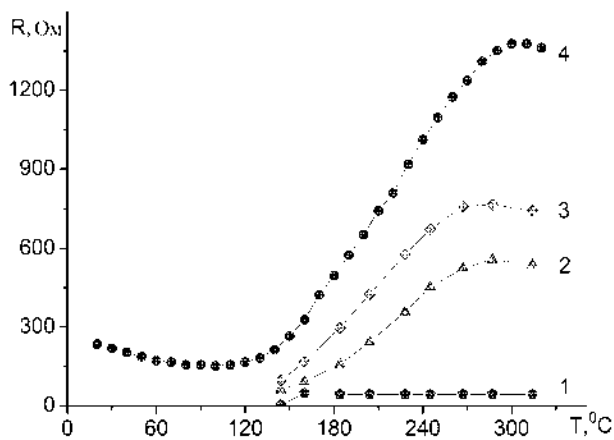


Рис. 4. Температурная зависимость сопротивления объема зерна (1), приграничного слоя (2), границы зерна (3) и полное сопротивление (4) для образца керамики $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ($x=0.09$).

Уравнения (3)—(5) показывают, что смещение пиков $Z''_{\max}$ и $M''_{\max}$ в зависимости от частоты связано с изменением как емкости, так и сопротивления в соответствующей RC -цепи эквивалентной электрической схемы.

На рис. 3 показано, что пики $Z''_{\max}$ и $M''_{\max}$ не совпадают по частоте. Это можно объяснить тем, что на положения данных максимумов влияют различные области керамики. Был проведен анализ экспериментальных данных с использованием модели зерна ПТКС-керамики, предложенной авторами Sinclair и West [15]. Согласно этой модели, объем зерна обладает полупроводниковыми свойствами, тогда как у границ зерна проявляются диэлектрические свойства. Между этими дву-

мя областями находится переходная область, в которой удельное сопротивление выше, чем в объеме зерна, но ниже, чем на границах зерен. Эти области керамики электрически неоднородны и могут быть представлены эквивалентной схемой, состоящей из трех параллельных RC -элементов, соединенных последовательно. В частности, изменение в величинах и положениях максимумов $Z''(f)$ и $M''(f)$ определяется электрофизическими свойствами следующих областей зерна: границы зерен — значениями $Z''(f)$, переходная область — значениями $M''(f)$ в середине частотного диапазона, тогда объем зерна определяется значениями $M''(f)$ при частотах более 10^8 Гц. Результаты анализа показали, что разделить свойства зерна, границы зерна и приграничного слоя возможно только выше 140°C (рис. 4). Как видно из рисунка, сопротивление зерна мало изменяется в исследуемой области (кривая 1). В то же время сопротивление границы зерна и приграничного слоя проходит через максимум (кривые 2 и 3). Это указывает на то, что основной вклад в эффект ПТКС исследуемых материалов вносит граница зерна и промежуточная область.

ВЫВОДЫ. Таким образом, проведенные исследования показывают, что промежуточными фазами при синтезе $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ являются Na_4TiO_4 , $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, а при синтезе твердых растворов $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ($0 \leq x < 0.6$) — BaTi_4O_9 , Ba_2TiO_4 , Na_4TiO_4 , $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Установлено, что параметры элементарной ячейки зависят от x . Параметр a незначительно увеличивается, тогда как с уменьшается с постепенным замещением ионов бария ионами натрия и висмута. Определено, что в данной системе материалов можно выделить три области зерна. Основной вклад в эффект ПТКС, который наблюдается в исследуемой системе твердых растворов, вносит граница зерна и приграничная область.

РЕЗЮМЕ. Досліджено структуру та електрофізичні властивості твердих розчинів на основі $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ($0 \leq x < 0.6$). Визначено послідовність твердофазних реакцій, що відбуваються при синтезі даних матеріалів. Показано, що основний вклад в ефект ПТКС кераміки $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ вносять границя зерна і пригранична область, що знаходиться між границею і ядром зерна.

SUMMARY. Structure and electrophysical properties of $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ solid solutions ($0 \leq x$

<0.6) have been investigated. The sequence of reactions at synthesis of the given materials has been defined. It has been shown that the main contribution to PTCR effect of $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics make both the grain boundary and outerlayer region.

1. V'yunov O.I., Kovalenko L.L., Belous A.G., Belyakov V.N. // Inorg. Materials. -2005. -**41**, № 1. -P. 87—93.
2. Yanchevskii O.Z., V'yunov O.I., Belous A.G. // Ibid. -2003. -**39**, № 6. -P. 645—651.
3. Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment // Official J. European Union. -L 37. -P. 19—23.
4. Takeda H., Shimada T. // J. Electroceram. -2009. -**22**, № 1—3. -P. 263—269.
5. Xiang P.-H., Takeda H., Shiosaki T. // Jpn. J. Appl. Phys. -Pt 1. -2007. -**46**, № 10B. -P. 6995.

6. Xiang P.-H., Takeda H., Shiosaki T. // Appl. Phys. Lett. -2007. -**91**, № 16. -P. 162904.
7. Xiang P.-H., Takeda H., Shiosaki T. // J. Appl. Phys. -2008. -**103**, № 6. -P. 064102.
8. Квантов М.А., Тарабанов Г.А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. -1991. -**27**, № 11. -С. 2402—2405.
9. Вьюнов О.И. Дисс. ... канд. хим. наук. -Киев, 1998.
10. Spreitzer M., Valant M., Suvorov D. // J. Mater. Chem. -2007. -**17**, № 2. -P. 185—192.
11. V'yunov O.I., Kovalenko L.L., Belous A.G., Belyakov V.N. // Inorg. Materials. -2003. -**39**, № 2. -P. 190—197.
12. Shannon R.D. // Acta Crystallogr. -1976. -**A32**. -P. 751—767.
13. Morrison F.D., Sinclair D.C., West A.R. // J. Amer. Ceram. Soc. -2001. -**84**, № 2. -P. 474—476.
14. Morrison F.D., Sinclair D.C., West A.R. // Ibid. -2001. -**84**, № 3. -P. 531—538.
15. Sinclair D.C., West A.R. // Ibid. -1995. -**78**, № 1. -P. 241—244.

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

Поступила 03.12.2010

УДК 541.183

Е.О. Куделко, Т.В. Мальцева

ПОДВИЖНОСТЬ ИОНОВ Cu(II) , Cd(II) , Pb(II) , АДСОРБИРОВАННЫХ ОКСИГИДРАТНЫМИ СОРБЕНТАМИ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ И $\text{Al}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$, ГДЕ М — Zr(IV) , Ti(IV) , Sn(IV)

Обнаружено, что величина удельной проводимости оксигидратных адсорбентов $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Al}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где М — Zr(IV) , Ti(IV) , Sn(IV) , после насыщения ионами Cu(II) , Cd(II) , Pb(II) из растворов различной концентрации находится в пределах $0.02\text{—}0.07 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$. Установлено, что энергозатраты на электродеионизационное извлечение ионов Cu(II) из 0.005 М раствора CuCl_2 с использованием двойных оксигидратов в качестве ионообменной транспортной среды составляют от 7 до 20 Вт·ч. При сравнении величин подвижности адсорбированных ионов, рассчитанных по электромиграционному потоку, удельной электропроводности оксигидратов и времени полуобмена, найдено, что величина подвижности зависит от рН и концентрации раствора.

ВВЕДЕНИЕ. Исследование ионного переноса в нанопористых неорганических полимерах актуально для многих областей науки и техники, в особенности при создании твердых электролитов, мембранных и сорбционных материалов [1, 2]. Наиболее интересными являются композитные материалы на основе гидратированных оксидов металлов и других оксидных компонентов. В этом случае появляется возможность сочетания и взаимовлияния функциональных свойств. Интерес к двойным оксигидратам на основе $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ обусловлен селективностью по отношению к много-

зарядным ионам (Cu(II) , Cd(II) , Pb(II) , As(V) , Cr(VI) и др.), способным к ионизации молекул (борная кислота, бензойная кислота, фенол), а также достаточной химической и термической стабильностью [3]. Высокая скорость ионного обмена позволяет рассматривать оксигидраты как перспективные межмембранные наполнители в электродеионизационном процессе, который является экологически безопасной альтернативой классическому ионному обмену [4].

Цель данного исследования — получение зависимостей электропроводности двойных оксигид-