

фазами при синтезі матеріалів системи $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ($x=0.5$) являються політитанати барія (BaTi_4O_9 , Ba_2TiO_4 , BaTiO_3), висмута і калія ($\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, K_2TiO_3 , $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$, $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$). Температури утворення BaTiO_3 і $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ відрізняються в разі синтезу окремих речовин і матеріалів системи $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$. Виявлено, що з підвищенням вмісту x розмір зерен спеченої кераміки зменшується, що може бути пов'язано з сегрегацією іонів K^+ поблизу меж зерен. Показано, що з підвищенням значення x в $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ зменшується кратність зміни опору $\rho_{\text{max}}/\rho_{\text{min}}$. Максимальне значення опору ρ_{max} змінюється незначально, а мінімальне значення опору ρ_{min} збільшується, що можна пояснити зростанням кількості діелектричних меж зерен в кераміці.

РЕЗЮМЕ. Вивчено мікроструктуру та характеристики ефекту позитивного температурного коефіцієнта опору (ПТКО) матеріалів на основі системи $(1-x)\text{BaTiO}_3-x(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$). Визначено послідовність реакцій, що протікають при синтезі даних матеріалів. Показано, що розмір зерен зменшується зі збільшенням значення x . Досліджено вплив розміру зерен кераміки на характеристики ефекту ПТКО.

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

SUMMARY. The microstructure and characteristics of the positive temperature coefficient of resistivity (PTCR) effect in $(1-x)\text{BaTiO}_3-x(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ system ($0 \leq x \leq 0.5$) 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.*
2. *Бондаренко Е.І., Павлов А.Н., Раєвський І.П., Прокіпало І.П. // Фізика тв. тела. -1985. -27, № 8. -С. 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 Commun. -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. -Київ, 1998.*
10. *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 CaF_2 З СОЛЬОВИМ РОЗТОПОМ $\text{NaPO}_3\text{—NaCl}$ (KCl)

Методами рентгенівського фазового аналізу, ІЧ-спектроскопії та спектроскопії дифузного відбиття визначено характер взаємодії між CaF_2 і розтопами $\text{NaPO}_3\text{—NaCl}$ (KCl). Встановлено, що взаємодія протікає за рахунок гідролізу NaPO_3 і приводить до утворення фтороапатиту. За допомогою ІЧ-спектроскопії підтверджено наявність кристалізаційної та адсорбційної води у вихідному зразку NaPO_3 , яка втрачається після термообробки. З'ясовано, що при різних умовах термообробки NaPO_3 відбувається зміна структури, що негативно впливає на його реакційну здатність до взаємодії з CaF_2 .

Сольові розтопи різного складу є зручним середовищем для проведення процесів синтезу, вирощування монокристалів і модифікування фор-

ми 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

синтезу апатитів складу $M_{10}(PO_4)_6X_2$ (M — Ca, Sr, Ba, Pb; X — OH, F) [3, 4]. Один з варіантів синтезу фтороапатитів полягає у взаємодії фториду металу безпосередньо з $NaPO_3$ без участі кисень-вмісних компонентів (карбонату, оксиду). У випадку з PbF_2 взаємодія приводить до утворення $Pb_{10}(PO_4)_6F_2$ [5], що пояснюється наявністю досить великого вмісту домішки PbO у складі фториду свинцю. Що стосується CaF_2 , продуктом його взаємодії з $NaPO_3$ є, крім $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$, неідентифікована фаза з досить значним вмістом (майже половина) [6].

Метою даної роботи є більш детальне з'ясування характеру взаємодії CaF_2 з основними компонентами сольового розтопу, а саме $NaPO_3$ та $NaCl$.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.

Для дослідження використовували CaF_2 високої чистоти (виробництво СНВП „Нові матеріали і технології”, Одеса), продажні препарати $NaPO_3$ кваліфікації ч. (сумарний вміст важких металів не вищий за $10^{-2}\%$) та $NaCl$ кваліфікації х.ч. Перед застосуванням реактиви зневоднювали шляхом тривалого витримання у вакуумній термошафі. Перетоплення зразків $NaPO_3$ проводили в алундових тиглях при $700^\circ C$ протягом 2 год.

Для вивчення процесів взаємодії використовували рентгенівський фазовий аналіз (РФА), ІЧ-спектроскопію пропускання, спектроскопію дифузного відбиття (СДВ). РФА проводили за допомогою автоматизованого рентгенівського апарату ДРОН-ЗУМ. Дифракційні спектри отримували у $CuK\alpha$ -фільтрованому випромінюванні в інтервалі кутів 10 — 60° . ІЧ-спектри знімали за стандартною методикою на спектрофотометрі Shimadzu FTIR-8400S (Shimadzu, Japan). Для запису спектрів зразки розтирали спільно з попередньо прожареним KBr кваліфікації ч.д.а. у співвідношенні 1:20, обробку проводили з використанням програмного забезпечення OMNIS. СДВ записували за допомогою спектрофотометра Lambda 9 (Perkin-Elmer, Sweden) в УФ (200—400 нм) та ближньому ІЧ (1500—2400 нм) діапазонах спектра в координатах $F(R) = f(\lambda)$, де $F(R)$ — функція Кунбелки-Мунка.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Гексаметафосфат натрію є достатньо гігроскопічною речовиною

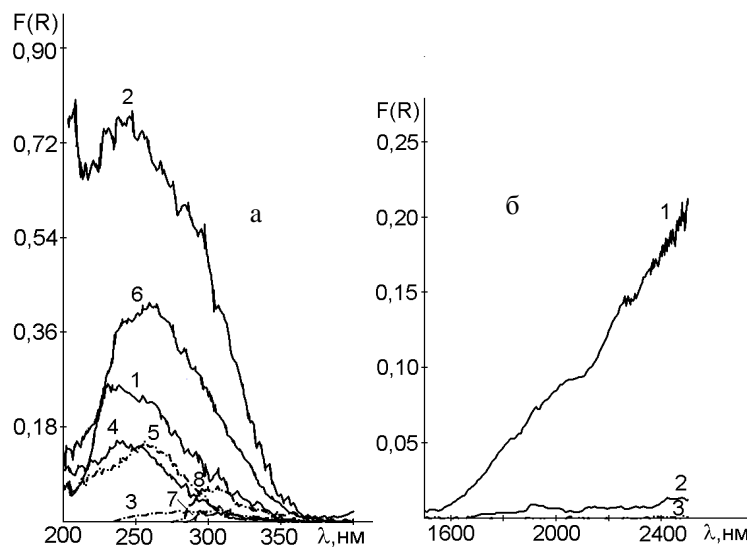


Рис. 1. Спектри дифузного відбиття метафосфату натрію, перетопленого при різних умовах та продуктів взаємодії CaF_2 з розтопами $NaPO_3$ та $NaPO_3$ — $NaCl(KCl)$ в УФ- (а) та ІЧ- (б) областях: 1 — вихідний $NaPO_3$; 2 — зразок 1; 3 — 3; 4 — 6; 5 — 7; 6 — зразок 6, додатково перетоплений на повітрі 12 год; 7 — 8; 8 — зразок 9.

[7], про що свідчить виразна смуга поглинання у ближньому ІЧ-діапазоні (рис. 1, б, крива 1). Тому було проведено дослідження впливу термообробки $NaPO_3$ (аж до перетоплення) у різних газових середовищах (повітря, форвакуум, гелій) на його фазовий склад та спектральні характеристики. Як випливає з рис. 2, крива 1, ІЧ-спектр вихідного зразка містить досить розмиту смугу в діапазоні 2700 — 3700 cm^{-1} , яка завдячує своїй появі валентним коливанням $O-H$ у різних структурних одиницях (гідроксильні групи, кристалізаційна і адсорбована вода тощо). Крім властивих для $(NaPO_3)_6$ смуг у діапазоні 850 — 1550 та 400 — 650 cm^{-1} , чітко проявляється також смуга в діапазоні 700 — 800 cm^{-1} , характерна для місткових атомів $-O-$ у пірофосфатних йонах ($P_2O_7^{4-}$) [8, 9]. В усіх випадках, незалежно від середовища, спостерігалася приблизно однакова втрата маси — 1.3 — 1.7% (остання — в умовах форвакууму). При цьому фазовий склад, за даними РФА, не змінився — зразок залишився рентгеноаморфним. Проте у ближньому ІЧ-діапазоні спектра (рис. 1, б, крива 2) різко зменшилась інтенсивність „водяної” смуги (майже до нуля). Це свідчить про майже цілковите видалення адсорбційної та кристалізаційної води. Натомість смуга в діапазоні 3000 — 3800 cm^{-1} стала значно чіткішою і набула більшої інтенсивності в області мінімуму

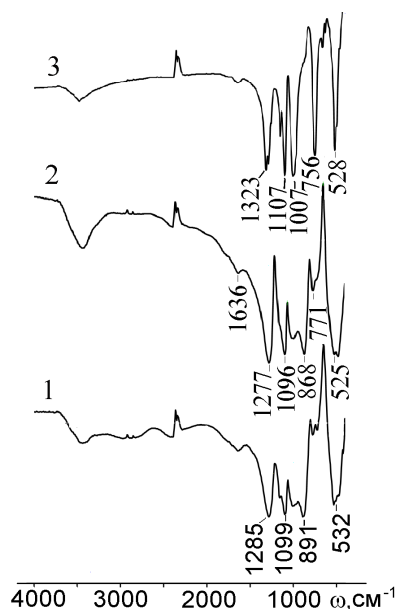
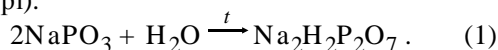


Рис. 2. ІЧ-спектри метафосфату натрію (NaPO_3), перетопленого в різних умовах: 1 — вихідний зразок; 2 — перетоплений на повітрі; 3 — перетоплений з NaCl в інертній атмосфері (He).

(рис. 2, крива 2). Те ж (меншою мірою) стосується і „пірофосфатної” смуги при $700\text{--}800\text{ cm}^{-1}$. Після стоплення NaPO_3 з NaCl у молярному співвідношенні 70/30 (що відповідає евтектиці) характер і співвідношення інтенсивностей смуг в ІЧ-спектрі суттєво змінилися. По-перше, різко зменшився рівень прозорості, певно, через появу мікрочастинок NaCl у матриці скла; по-друге, знизилася інтенсивність O-H коливань (поблизу 3500 cm^{-1}) і, нарешті, усі піки й смуги стали значно чіткішими і розділеними, а їхнє положення змінилося (рис. 2, крива 3).

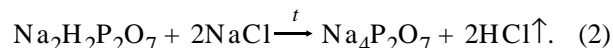
Процеси, що відбуваються з гексаметафосфатом натрію при топленні на повітрі і в середовищі інертного газу, є достатньо складними [8]. Вони пов’язані з руйнуванням наявних полімерних структур та утворенням пірофосфатних угруповань шляхом гідролізу за рахунок як внутрішньої (гідратної) води у NaPO_3 , так і завдяки водяній парі (у повітрі):



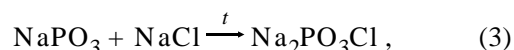
У зв’язку з цим незрозуміло, чому при перетопленні на повітрі спостерігається не приріст, а, навпаки, втрата маси.

При перетопленні NaPO_3 в інертній атмосфері або ж у вакуумі зазначений процес гідролізу має бути значно слабшим. Особливо значні зміни

у складі відбуваються у системі NaPO_3 з NaCl , у якій, очевидно, процес йде аж до вивільнення хімічно зв’язаної води:



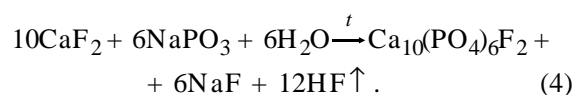
Крім того, NaPO_3 може взаємодіяти з NaCl з утворенням хлорофосфонатів різного складу, зокрема:



що, можливо, є причиною суттєвих змін в ІЧ-спектрі зразка.

Слід зазначити, що в УФ-спектрах як вихідного NaPO_3 , так і тих зразків, що були перетоплені, наявні достатньо широкі смуги поглинання з максимумом поблизу 250 nm (рис. 1, а). Їх природу поки що не з’ясовано, проте можна зробити деякі припущення щодо їх походження. Справа в тому, що фосфатні стекла, за даними роботи [10], виявляють смуги поглинання у глибокому (вакуумному) УФ-діапазоні спектру. Вони викликані, на думку автора, збудженням атомів кисню, пов’язаних з атомами фосфору містковим або не містковим зв’язками. Той факт, що інтенсивність смуг зразків, перетоплених на повітрі, є значно вищою, ніж у інших зразків, наводить на думку про роль компонентів повітря (зокрема, O_2 і H_2O) в їх виникненні. Отже, топлення $(\text{NaPO}_3)_6$, очевидно, супроводжується розривом зв’язків (частковою деполімеризацією) з виникненням дефектів структури, які активно взаємодіють із наявними іонами або молекулами. Не можна виключати, що при цьому має місце утворення переоксидифосфатів, що містять P-O-O-P угруповання [11, 12].

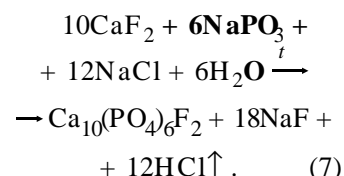
Взаємодія на повітрі CaF_2 з вихідним NaPO_3 у розтопі відбувається з певною ($\sim 10\text{--}15\%$) втраченою маси шихти. Раніше [4, 6] ми вважали, що це пов’язано з утворенням та видаленням POF_3 . Проте цього майже не спостерігається при взаємодії в інертному газуватому середовищі (He). До того ж у першому випадку утворюється фаза фтороапатиту ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$), тоді як в інертній атмосфері взаємодія CaF_2 з NaPO_3 практично відсутня (таблиця). Цікавим є той факт, що CaF_2 також майже не реагує із заздалегідь перетопленим на повітрі NaPO_3 , що свідчить про суттєві зміни у структурі останнього при термообробці. Виходячи з цього, взаємодію CaF_2 з вихідним NaPO_3 на повітрі можна описати схемою:



Фазовий склад продуктів взаємодії CaF₂ з розтопами NaPO₃ та NaPO₃—NaCl (KCl) при 700 °С (час витримки 2 год) за даними РФА

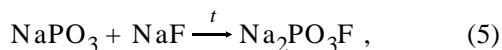
Зразок	Склад шихти	Умови термообробки (топлення)	Фазовий склад продуктів
1	NaPO ₃	Повітря	Рентгеноаморфний (скло)
2	NaPO ₃	He	Рентгеноаморфний (скло)
3	NaPO ₃ , NaCl (7:3)	He	Рентгеноаморфний + NaCl
4	CaF ₂ , NaPO ₃ (10:9)	Повітря	СаФАП (деформ.) + x-фаза
5	Зразок 4, відмитий	—	СаФАП (деформ.) + x-фаза
6	CaF ₂ , NaPO ₃ зразок 1 (10:9)	Повітря	CaF ₂ + x-фаза
7	CaF ₂ , NaPO ₃ зразок 1 (10:9)	He	CaF ₂ + x-фаза
8	CaF ₂ , NaPO ₃ (10:9), NaCl—KCl	Повітря	СаФАП (деформ.) + x-фаза KCl + NaCl (деформ.)
9	Зразок 8, відмитий	—	СаФАП (деформ.) + x-фаза

тися дещо іншою схемою:

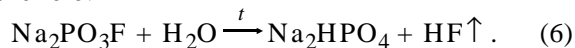


Через те, що NaCl руйнує полімерну сітку NaPO₃, як зазначалося вище, а також зменшує в'язкість розтопу, процес синтезу СаФАП має бути повнішим. Проте великий надлишок утворюваного при цьому NaF має вкорінюватися у структуру NaCl і приводити до її деформації (що й насправді має місце).

Оскільки NaPO₃ наявний у 1.5-разовому надлишку понад стехіометрію, можливою є також його взаємодія з NaF, що утворився:



з подальшим гідролізом фторофосфонату натрію за схемою:



Дані ІЧ-спектроскопії є певним підтвердженням зазначеної взаємодії (рис. 3). Так, ІЧ-спектр зразка 4 (рис. 3, а, крива 1) містить смуги, притаманні як зв'язкам Р–О–Р („пірофосфатним“), так і Р=О („ортофосфатним“), а також досить інтенсивну смугу валентних коливань зв'язків О–Н від 2500 до 3500 см⁻¹ з максимумом при 3470 см⁻¹, що підтверджує наявність гідрофосфатів різного складу. Остання зі смуг майже зникає в ІЧ-спектрі відмитого зразка (рис. 3, а, крива 2), наявні лише розщеплені піки поблизу 2900 см⁻¹. Відмитий зразок характеризується наявністю лише смуг коливань PO₄ тетраедра.

Характер взаємодії CaF₂ із системою NaPO₃—NaCl (KCl) є дещо іншим, хоча склад продуктів реакції майже тотожний (крім, звичайно, наявності NaCl та KCl) (таблиця). У цьому випадку реакція має описува-

те. Саме з цієї причини вміст побічних продуктів типу піро- та гідрофосфатів має бути суттєво меншим. Підтвердженням цього є ІЧ-спектри зразка 8 (рис. 3, б, крива 1), в якому практично відсутній пік Р–О–Р коливань поблизу 700 см⁻¹, а також наявність у ньому смуги коливань О–Н-груп поблизу 3420 см⁻¹ значно нижчої, ніж у зразка 5, інтенсивності. Той же зразок, відмитий від солей (рис. 3, б, крива 2), характеризується майже повною відсутністю смуг О–Н в ІЧ-спектрі, а також більшим розщепленням смуги коливань PO₄-груп.

Цікавим є питання про наявність смуг погли-

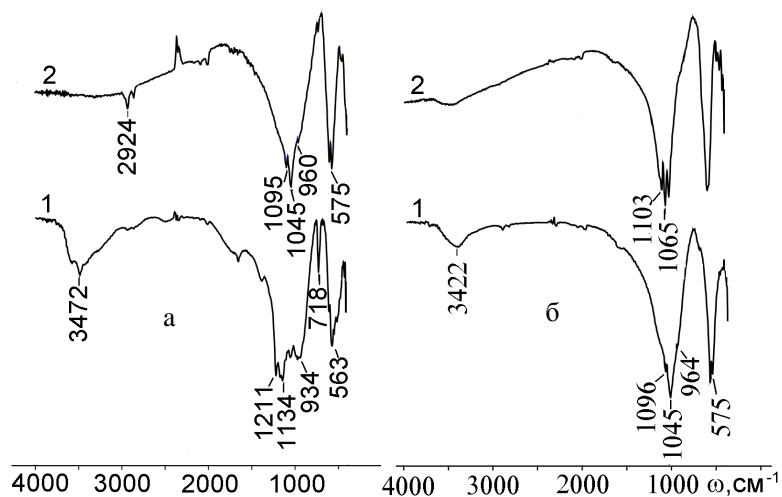


Рис. 3. ІЧ-спектри продуктів взаємодії CaF₂ з розтопами NaPO₃ (а) та NaPO₃—NaCl(KCl) (б): 1 — не відмитий продукт; 2 — відмитий.

нання в УФ-діапазоні у СДВ-продуктів взаємодії CaF_2 з розтопом та вплив різних факторів на їх інтенсивність та положення. Зменшення вмісту NaPO_3 майже в 2 рази у шихті з CaF_2 , як і слід було очікувати, суттєво знижує інтенсивність смуги поглинання у СДВ вихідного NaPO_3 , незалежно від умов термообробки — повітря чи He . Натомість зростання тривалості термообробки на повітрі від 2 до 14 год викликає зростання інтенсивності смуг поглинання (рис. 1, а). Відмитий продукт взаємодії (СаФАП) на повітрі характеризується майже цілковитою відсутністю смуг поглинання в УФ-діапазоні. Дещо інша картина спостерігається у випадку продуктів взаємодії CaF_2 з NaPO_3 у розтопі NaCl — KCl . Крім очікуваного зниження інтенсивності смуги, відбувається її батохромний зсув приблизно на 50 нм (рис. 1, а, крива 7). Крім того, відмитий зразок виявив суттєве збільшення інтенсивності згаданої смуги, що свідчить про слабку розчинність одного з побічних продуктів взаємодії.

Таким чином, характер взаємодії CaF_2 з сольовим розтопом NaPO_3 — NaCl (KCl) значною мірою залежить від умов термообробки та передісторії реагентів.

РЕЗЮМЕ. Методами рентгеновського фазового аналізу, ІК-спектроскопії та спектроскопії дифузного отраження определен характер взаимодействия между CaF_2 и расплавами NaPO_3 , NaCl (KCl). Установлено, что взаимодействие протекает в результате гидролиза NaPO_3 на воздухе и приводит к образованию фтороапатита. С помощью ИК-спектроскопии подтверждено наличие кристаллизационной и адсорбционной воды в исходном NaPO_3 , которая удаляется после термообработки. Выяснено, что при различных условиях термообработки NaPO_3 происходит изменение структуры, что негативно влияет на его реакционную способность к взаимодействию с CaF_2 .

Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського
НАН України, Одеса

SUMMARY. By X-ray diffraction, infrared spectroscopy and diffuse reflectance spectroscopy the nature of the interaction between CaF_2 and NaPO_3 — NaCl (KCl) melts is clarified. The interaction is carried out through hydrolysis NaPO_3 at air, and also results in the formation of fluorapatite. Using IR spectroscopy the presence of crystallization and adsorption water in the initial specimen of NaPO_3 is confirmed, and its losing after the heat treatment is revealed. It was found that under different conditions of heat treatment of NaPO_3 a change of structure is occurred, which negatively affects its reactivity with CaF_2 .

1. Беляев И.Н., Евстифеев Е.Н. // Ионные расплавы. -Киев: Наук. думка, 1975. -Вып. 3. -С. 153—166.
2. Делимарский Ю.К., Барчук Л.П. Прикладная химия ионных расплавов. -Киев: Наук. думка, 1988.
3. Tarasenko S.O., Zinchenko V.F. // Exit NBC 2008 14th Nordic – Baltic Conf. on Biomedical Engineering and Medical Physics, 2008, Riga, Latvia, IFMBE Proc. -2008. -20. -P. 83—86.
4. Зинченко В.Ф., Тарасенко С.А., Нечипоренко А.В. и др. // Укр. хим. журн. -2009. -75, № 8. -С. 100—104.
5. Зинченко В.Ф., Тимухин Е.В., Тарасенко С.А. // Журн. неорган. химии. -2008. -53, № 8. -С. 1405—1408.
6. Зинченко В.Ф., Тарасенко С.А., Тимухин Е.В. // Там же. -2010. -55, № 10. -С. 1592—1596.
7. Ван Везер Дж. Р. Фосфор и его соединения / Пер. с англ. под ред. А.И. Шерешевского. -М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
8. Corbridge D.E.C., Lowe E.J. // J. Chem. Soc. -1954. -P. 493—502.
9. Городилова Н.О., Затовський І.В., Слободяник М.С. // Доп. НАН України. -2010. -№ 11. -С.109—112.
10. Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы / Пер. с англ. под ред. А.П. Шпака, В.Л. Карбовского. -Киев: Наук. думка, 2002.
11. Некрасов Б.В. Основы общей химии. Изд. 3-е, испр. и доп. -М.: Химия, 1973. -Т. 1.
12. Перекись водовода и перекисные соединения / Под ред. проф. М.Е. Позина. -М.: Госхимиздат, 1951.

Надійшла 18.02.2011