

- 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., Shkarov 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 Guttingen, 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  $120^\circ\text{C}$ ). Материалы, проявляющие такой эффект, могут использоваться в датчиках температуры, саморегулирующих нагревателях и других приборах. Для получения температур выше  $120^\circ\text{C}$  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  $\text{BaTiO}_3$  [9] и  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  [10]. Показано, что промежуточными фазами при образовании  $\text{BaTiO}_3$  из карбоната бария и оксида титана являются  $\text{BaTi}_3\text{O}_7$ ,  $\beta\text{-BaCO}_3$ ,  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$ ,  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$  [9]. Во время синтеза  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  при  $800^\circ\text{C}$  наблюдали дополнительную фазу  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , при  $850^\circ\text{C}$  —  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ , а при  $1000^\circ\text{C}$  —  $\text{NaBiTi}_6\text{O}_{14}$  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  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$  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.

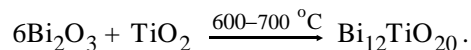
Для исследований эффекта ПТКС таблетки были синтезированы в потоке смеси газов  $\text{N}_2/\text{H}_2$  (97:3) при  $1310^\circ\text{C}$  с последующим нанесением алюминиевых электродов на отполированные поверхности образцов. Скорости нагрева и охлаждения

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

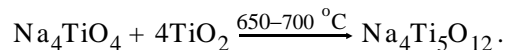
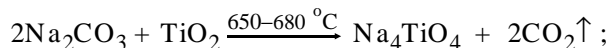
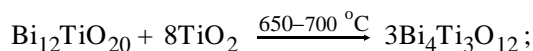
Полученные фазы исследовали в интервале температур  $20\text{--}1100^\circ\text{C}$  методом рентгенофазового анализа (РФА) с использованием DRON-4-07 ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение; 40 кВ, 20 мА). Структурные параметры определяли методом полнопрофильного рентгеновского анализа Ритвельда. Дифрактограммы 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  $\text{SiO}_2$  (для  $2\Theta$ ) и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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).

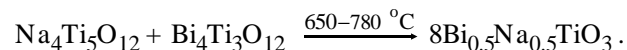
**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.** Результаты рентгенофазового анализа порошковых образцов системы  $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  для  $x$  0, 0.2 и 1 в зависимости от температуры прокаливания в течение 2 ч представлены в табл. 1. Образование однофазного продукта в случае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



При повышении температуры образуются промежуточные фазы  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{Na}_4\text{TiO}_4$ ,  $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  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  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$ ,

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	$\text{BaTiO}_3$		

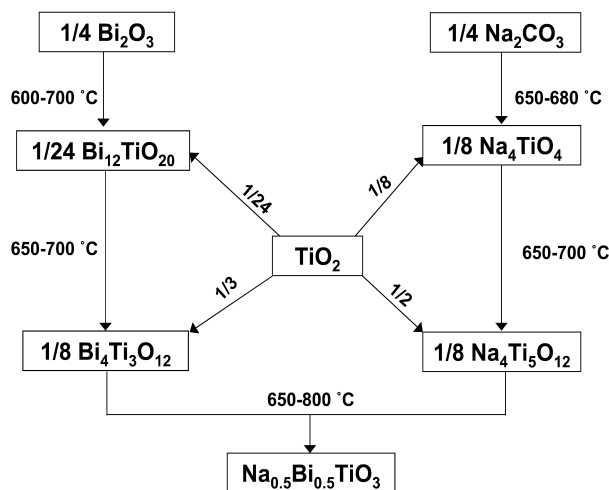
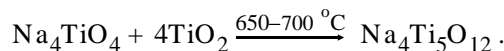
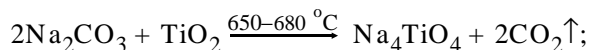
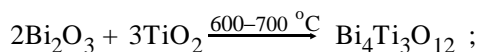
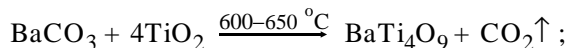
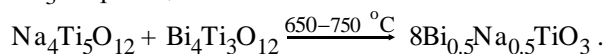


Рис. 1. Схема синтеза твердых растворов  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ .

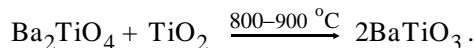
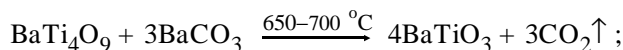
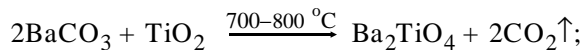
$\text{Ba}_2\text{TiO}_4, \text{Na}_4\text{TiO}_4, \text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}, \text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . На дифрактограммах образцов, прокаленных при 100–500 °C, присутствуют фазы исходных компонентов ( $\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{BaCO}_3, \text{Bi}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2$ ). 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:



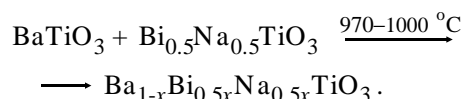
При 650–750 °C образуется фаза  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  по реакции:



Фаза  $\text{BaTiO}_3$  образуется через промежуточные фазы  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$  и  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$  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:



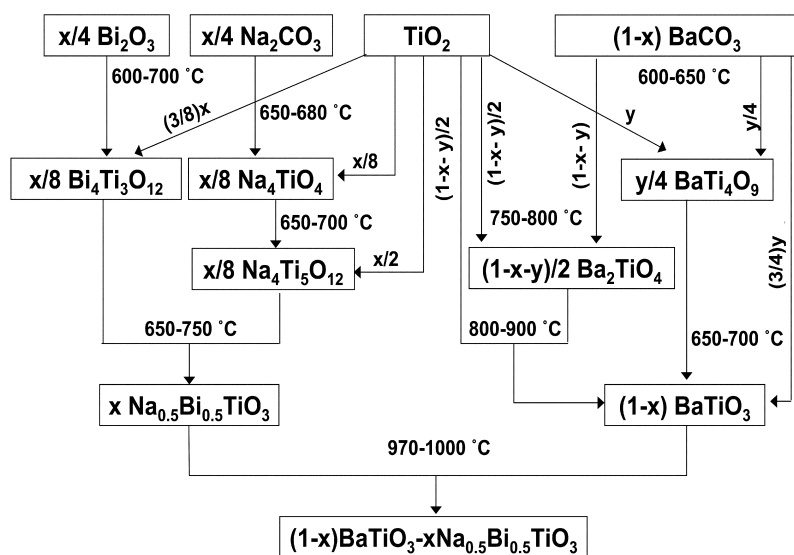


Рис. 2. Схема синтеза твердых растворов  $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ .

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  $c$  уменьшается с постепенным замещением 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 ( $\epsilon^*$ ) 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  $\omega$  — 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  $\epsilon_0$  — 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 <sup>3</sup>	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
$R_{\text{exp}}$ , %	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)  $x/a$   $y/b$   $z/c$ .

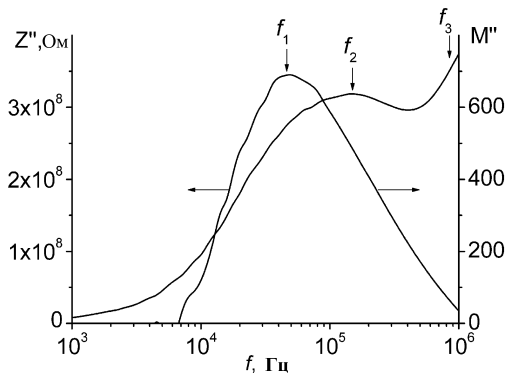


Рис. 3. Воображаемые части комплексного импеданса ( $Z''$ ) и модуля ( $M''$ ) для образца керамики  $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  ( $x=0.09$ );  $f_1$  — граница зерна,  $f_2$  — приграничная область,  $f_3$  — ядро зерна.

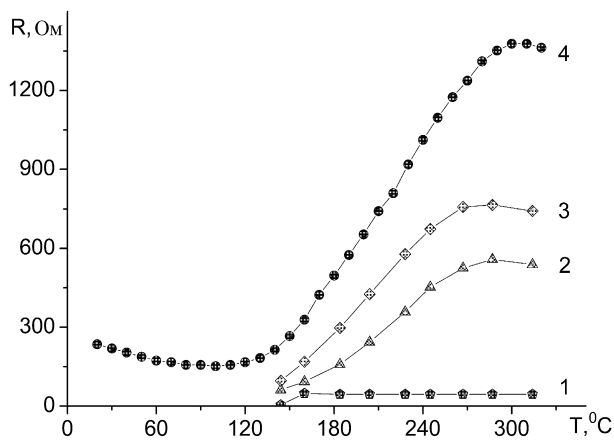


Рис. 4. Температурная зависимость сопротивления объема зерна (1), приграничного слоя (2), границы зерна (3) и полное сопротивление (4) для образца керамики  $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  ( $x=0.09$ ).

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  $140^\circ\text{C}$  (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  $\text{Na}_4\text{Ti}_4\text{O}_9$ ,  $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Bi}_{12}\text{Ti}_{20}$ ,  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , а при синтезе твердых растворов  $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  ( $0 \leq x < 0.6$ ) —  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$ ,  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$ ,  $\text{Na}_4\text{TiO}_4$ ,  $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Bi}_{12}\text{Ti}_{20}$ ,  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . Установлено, что параметры элементарной ячейки зависят от  $x$ . Параметр  $a$  незначительно увеличивается, тогда как  $c$  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. -2003. -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 $\text{Cu(II)}$ , $\text{Cd(II)}$ , $\text{Pb(II)}$ , 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 — $\text{Zr(IV)}$ , $\text{Ti(IV)}$ , $\text{Sn(IV)}$

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 —  $\text{Zr(IV)}$ ,  $\text{Ti(IV)}$ ,  $\text{Sn(IV)}$ , после насыщения ионами  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Pb(II)}$  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  $\text{Cu(II)}$  из  $0.005 \text{ М}$  раствора  $\text{CuCl}_2$  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 ( $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{As(V)}$ ,  $\text{Cr(VI)}$  и др.), способным к ионизации молекулам (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-

© Е.О. Куделко, Т.В. Мальцева, 2011