окиснення твердого розчину $Cu_{1-x}Ga_x$ і тому його можна розглядати як ефективний інгібітор корозії мідних сплавів.

РЕЗЮМЕ. Исследована кинетика изотермического (600—850 °С) окисления порошков твердого раствора $Cu_{1-x}Ga_x$. Показано, что в зависимости от температуры (T) и содержания в сплаве галлия (c) скорость окисления (k) можно представить как $k = k_0\exp(-0.6751c/R)\cdot\exp(-(E_0+2093c)/RT)$. Окисление порошков твердого раствора $Cu_{1-x}Ga_x$ происходит на активирующихся по экспоненциальному закону центрах. Конечными продуктами окисления являются CuO и $CuGa_2O_4$. Галлий, существенно понижающий скорость окисления меди, можно рассматривать как эффективный ингибитор коррозии медных сплавов.

SUMMARY. The isothermal (600—850 °C) kinetics of the $Cu_{1-x}Ga_x$ solid solution powders were studied. It was shown that depending on the temperature (T) and gallium content (c) oxidation rate (k) should be presented as: $k = k_0\exp(-0.6751c/R)\exp(-(E_0+2093c)/RT)$. The oxidation process of the $Cu_{1-x}Ga_x$ solid solution powders could be described within the random nucleation model. CuO and $CuGa_2O_4$ compounds are the end products of this process. It was shown that oxidation rates of the $Cu_{1-x}Ga_x$ alloys within the increase of Ga-content essentially decrease. So, gallium is the effective corrosion inhibitor for copper alloys.

1. *Zhu Y., Mimura K., Lim J.-W. et al.* // Metallurgical and Materials Transactions A. -2006. -**37A**. -P. 1231—1237.
2. *Борисова Н.В., Суровой Н.П., Титов И.В.* // Изв. Томского политехн. ун-та. -2006. -**309**, № 1. -С. 86—90.
3. *Приседский В.В., Виноградов В.М., Лебедев К.А.* // Охорона навколишнього середовища та раціональне використання природних ресурсів. Зб. доп. -Донецьк: ДонНТУ, 2004. -Т. 2. -С. 45—47.
4. *Лебедев К.А., Приседский В.В.* // Наук. праці Донецького націон. техн. ун-ту. Сер. Хімія і хім. технологія. -2007. -**119**, № 9. -С. 61—69.
5. *Марків В.Я., Бєлявіна Н.М.* // Тез. доп. II міжнар. конф. “КФМ 97”. -Львів, 1997. -С. 260—261.
6. *Диаграммы* состояния двойных металлических систем: Справочник / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. -М.: Машиностроение, 1997. -С. 243—246. -Т. 2.
7. *Кристиан Дж.* Теория превращений в металлах и сплавах. -М.: Мир, 1978. -Т. 1.
8. *Білявина Н.М., Тимошенко М.В., Тітов Ю.О. та ін.* // Укр. хим. журн. -2009. -**75**, № 12. -С. 9—14.
9. *Takahashi T., Yamane T., Minamino Y., Kimura T.* // J. Material Sci. Lett. -1989. -**8**. -P. 882—884.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 28.10.2009

УДК 546.536.42

А.А. Козьма, Є.Ю. Переш, І.Є. Барчій, В.В. Цигика

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ НА КВАЗІБІНАРНИХ ПЕРЕРІЗАХ КВАЗІПОТРІЙНОЇ СИСТЕМИ Tl_2Se—$SnSe_2$—Bi_2Se_3

Методами диференціального термічного (ДТА) та рентгенівського фазового (РФА) аналізів досліджено характер фізико-хімічної взаємодії на квазібінарних перерізах квазіпотрійної системи Tl_2Se–$SnSe_2$–Bi_2Se_3. Показано, що всі вивчені квазібінарні системи відносяться до евтектичного типу. Встановлено межі розчинності вихідних сполук і координати евтектик. Побудовано відповідні діаграми стану.

ВСТУП. Інтенсивний розвиток електроніки, фотоніки, сенсорики і спінтроніки потребує нових функціональних матеріалів із спеціальними властивостями [1]. Серед великого розмаїття матеріалів науковий інтерес становлять складні халькогеніди, що утворюються в системах Tl—Me^{III-V}—Se, які характеризуються доступною технологічністю, відтворюваністю результатів, анізотропією властивостей, високими показниками термоелектричних параметрів. Надійною науковою базою одержання таких матеріалів є відомості про фазові рівноваги у складних системах, наявність відповідних діаграм стану.

Робота присвячена дослідженню фазових рівноваг на квазібінарних перерізах квазіпотрійної системи Tl_2Se—$SnSe_2$—Bi_2Se_3.

© А.А. Козьма, Є.Ю. Переш, І.Є. Барчій, В.В. Цигика , 2010

Вивчення фізико-хімічної взаємодії у базових подвійних системах, які формують квазіпотрійну систему Tl_2Se—$SnSe_2$—Bi_2Se_3, показало, що вони характеризуються утворенням п'ятьох тернарних сполук — Tl_9BiSe_6, $TlBiSe_2$, Tl_4SnSe_4, Tl_2SnSe_3 (плавляться конгруентно при 786, 989, 715 і 730 К

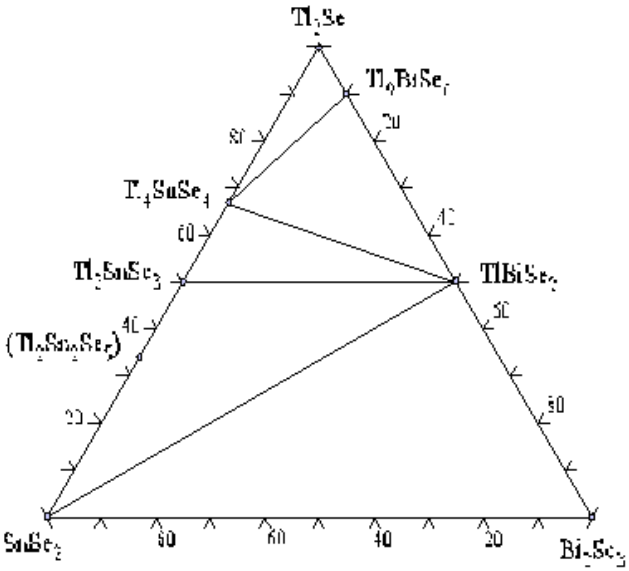

Рис. 1. Квазібінарні перерізи в квазіпотрійній системі Tl_2Se—$SnSe_2$—Bi_2Se_3.

відповідно), а також $Tl_2Sn_2Se_5$ (утворюється за перитектичною реакцією $L+SnSe_2 \leftrightarrow Tl_2Sn_2Se_5$ при 723 К і твердофазно розкладається $Tl_2Sn_2Se_5 \leftrightarrow SnSe_2+Tl_2SnSe_3$ при 655 К) [2—7]. Тріангуляція квазіпотрійної системи Tl_2Se—Bi_2Se_3—$SnSe_2$ [8] виявила можливі чотири квазіподвійні перерізи $SnSe_2$—$TlBiSe_2$, Tl_2SnSe_3—$TlBiSe_2$, Tl_4SnSe_4—$TlBiSe_2$ та Tl_4SnSe_4—Tl_9BiSe_6, які поділяють її на п'ять вторинних квазіпотрійних систем: $SnSe_2$—$TlBiSe_2$—Bi_2Se_3, $SnSe_2$—Tl_2SnSe_3—$TlBiSe_2$, Tl_2SnSe_3—Tl_4SnSe_4—$TlBiSe_2$, Tl_4SnSe_4—$TlBiSe_2$—Tl_9BiSe_6 та Tl_2Se—Tl_4SnSe_4—Tl_9BiSe_6 (рис. 1).

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Синтез вихідних бінарних селенідів талію (I), станум (IV) та бісмуту (III), тернарних сполук Tl_2SnSe_3, Tl_4SnSe_4 і $TlBiSe_2$, Tl_9BiSe_6 проводили прямим однотемпературним методом шляхом сплавлення стехіометричних кількостей взаємодіючих компонентів у вакуумованих до 0.13 Па кварцевих ампулах. В якості вихідних речовин використовували елементарні компоненти високого ступеня чистоти: талій марки Tl–000, станум ос.в.ч.–000, бісмут ос.ч.11–4, селен ос.ч.17–3.

У ході виконання експериментальних досліджень застосовували класичні методи фізико-хімічного аналізу. Диференційний термічний аналіз (ДТА) здійснювали за методикою [9]. Швидкість нагрівання та охолодження (250—320 град/год) контролювали з використанням програмованого пристрою РИФ-101. Температуру реєстрували хромель-алюмелевою термопарою з точністю ± 5 К. Рентгенівський фазовий аналіз (РФА) проводили методом порошку на дифрактометрі ДРОН-3М (CuK_α-випромінювання, Ni-фільтр) [10]. Інтенсивність рефлексів оцінювали за площиною піків і нормували за стобальною шкалою. Кристалохімічні параметри вихідних бінарних та тернарних сполук розраховували з використанням програм Powder Cell 2.3, Unit Cell та Dicvol 04 [11, 12] (таблиця).

Для вивчення фазових рівноваг у квазіпотрійній системі Tl_2Se—$SnSe_2$—Bi_2Se_3 синтезували 34 потрійні сплави. Максимальна температура синтезу складала 1053 К. Для приведення сплавів у рівноважний стан їх піддавали гомогенізації при температурі 423 К протягом 336 год. Одержані сплави досліджували методами ДТА і РФА, за результатами яких побудовано відповідні діаграми стану квазіподвійних систем.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Система $SnSe_2$—$TlBiSe_2$ (рис. 2, *а*) відноситься до V типу діаграм стану за Розебомом [20]. У системі утворюються граничні тверді розчини на основі вихідних компонентів: β — на основі бінарного $SnSe_2$, σ — на основі тернарної сполуки $TlBiSe_2$. Нонваріантний рівноважний евтектичний процес характеризується взаємодією $L \leftrightarrow \beta+\sigma$. Гілки первинних кристалізацій перетинаються в евтектичній точці з координатами 45 % мол. $TlBiSe_2$ (727 К). Граничні тверді розчини на основі β- та σ-фаз при температурі евтектичного перетворення не перевищують 10 та 25 % мол. відповідно. З пониженням температури області утворення твердих розчинів звужуються.

Система Tl_2SnSe_3—$TlBiSe_2$ (рис. 2, *б*) відноситься до евтектичного типу взаємодії з утворенням граничних областей розчинності (μ-, μ'- і σ-фази) на основі відповідно низько- та високотемпературних модифікацій Tl_2SnSe_3 та $TlBiSe_2$. Криві первинної кристалізації вихідних компонентів перетинаються в евтектичній точці з координатами 15 % мол. $TlBiSe_2$, 724 К (нонваріантний рівноважний процес $L \leftrightarrow \mu'+\sigma$). При температурі 702 К у системі проходить евтектоїдний рівноважний про-

Кристалохімічні параметри бінарних і тернарних сполук квазіпотрійної системи Tl_2Se—$SnSe_2$—Bi_2Se_3

Сполука	Сингонія	Просторова група	Параметри комірки, нм	$\rho_{рент}$, г/см^3
Tl_2Se	Тетрагональна	$P4/ncc$	a=0.8520; c=1.2680; $\alpha=\beta=\gamma=90^o$ [13]	9.08
			a=0.8525; c=1.2710; $\alpha=\beta=\gamma=90^o$	9.04
$SnSe_2$	Тригональна	$P\bar{3}m1$	a=0.3811; c=0.6137; $\alpha=\beta=90^o$, $\gamma=120^o$ [14]	5.95
			a=0.3814; c=0.6254; $\alpha=\beta=90^o$, $\gamma=120^o$	5.83
Bi_2Se_3	Тригональна	$R\bar{3}m$	a=0.4143; c=2.8640; $\alpha=\beta=90^o$, $\gamma=120^o$ [15]	7.66
			a=0.4143; c=2.8650; $\alpha=\beta=90^o$, $\gamma=120^o$	7.66
Tl_9BiSe_6	Тетрагональна	$I4/mcm$	a=0.8490; c=1.2630; $\alpha=\beta=\gamma=90^o$ [16]	9.20
			a=0.8484; c=1.2686; $\alpha=\beta=\gamma=90^o$	9.17
Tl_4SnSe_4	Моноклінна	$P2_1/c$	a=0.8481; b=0.8411; c=1.5800; $\alpha=\gamma=90^o$, β=102.4^o [17]	7.56
			a=0.8478; b=0.8402; c=1.5710; $\alpha=\gamma=90^o$, β=102.4^o	7.51
Tl_2SnSe_3	Орторомбічна	$Pnam$	a=0.8051; b=0.8169; c=2.1240; $\alpha=\beta=\gamma=90^o$ [18]	7.10
			a=0.8110; b=0.8174; c=2.1270; $\alpha=\beta=\gamma=90^o$	7.09
$TlBiSe_2$	Тригональна	$R\bar{3}m$	a=0.4240; c=2.2330; $\alpha=\beta=90^o$, $\gamma=120^o$ [19]	8.19
			a=0.4247; c=2.2315; $\alpha=\beta=90^o$, $\gamma=120^o$	8.10

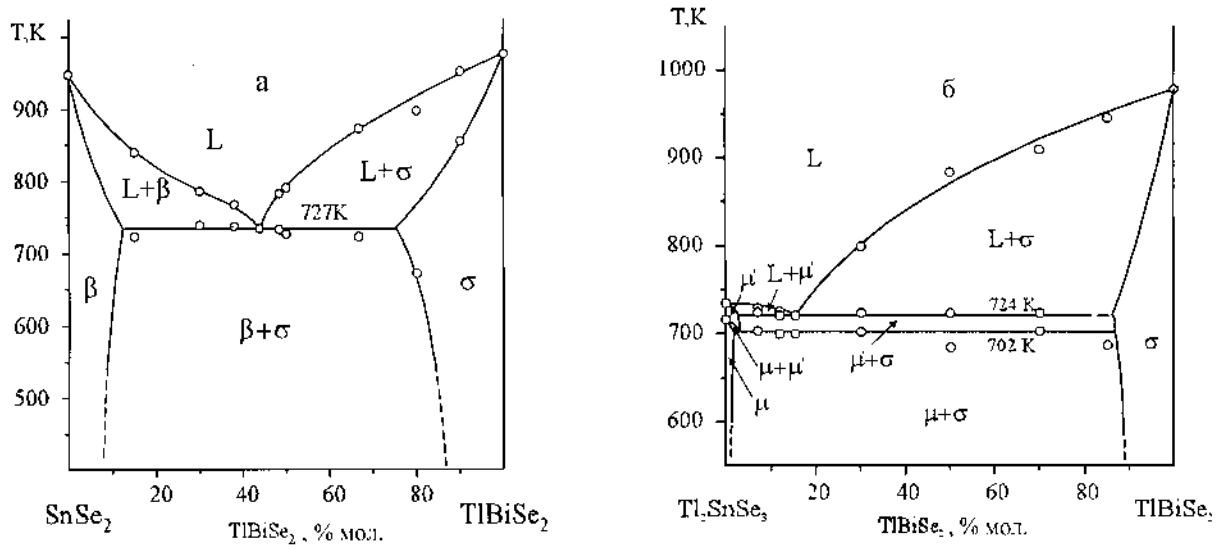

Рис. 2. Системи $SnSe_2$—$TlBiSe_2$ (*а*) та Tl_2SnSe_3—$TlBiSe_2$ (*б*).

цес $\mu' \leftrightarrow \mu+\sigma$ на основі поліморфного перетворення тернарної сполуки Tl_2SnSe_3. Збільшення концентрації $TlBiSe_2$ приводить до пониження температури фазового переходу від 716 до 702 К. Граничні тверді розчини на основі μ'- та σ-фаз при температурі евтектичного перетворення не перевищують 3 та 12 % мол. відповідно. З пониженням температури області утворення твердих розчинів звужуються.

Система Tl_4SnSe_4—$TlBiSe_2$ (рис. 3, *а*) характеризується евтектичною взаємодією $L \leftrightarrow \varepsilon+\sigma$ з утворенням граничних твердих розчинів на основі вихідних компонентів: ε — на основі Tl_4SnSe_4, σ — на основі $TlBiSe_2$. Гілки первинних кристалізацій перетинаються в евтектичній точці з координатами 20 % мол. $TlBiSe_2$, 674 К. Граничні тверді

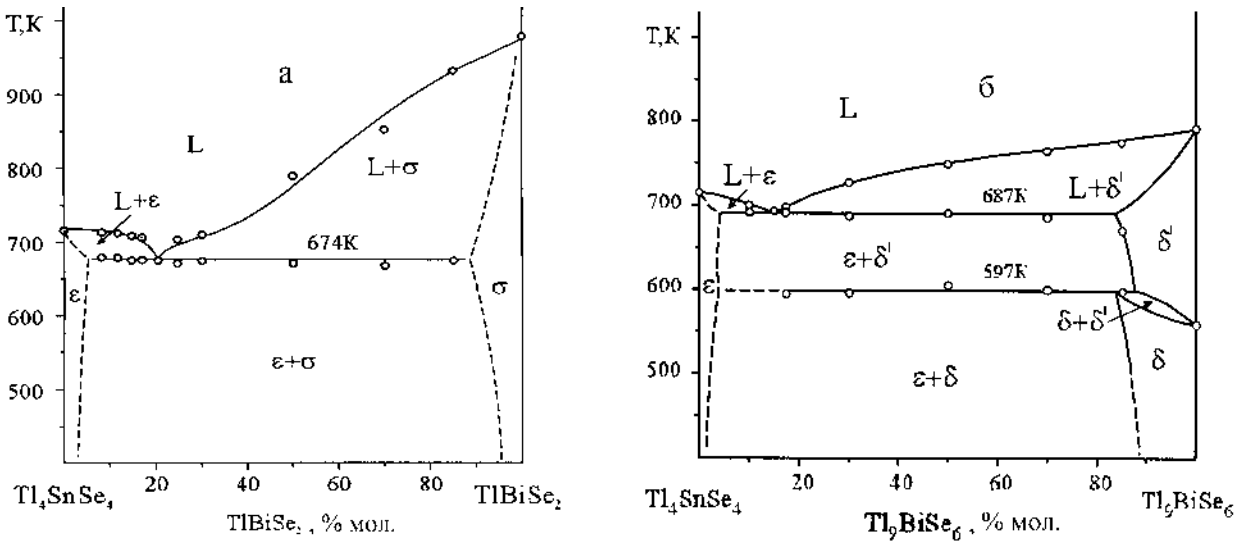

Рис. 3. Системи Tl_4SnSe_4—$TlBiSe_2$ (*а*); Tl_4SnSe_4—Tl_9BiSe_6 (*б*).

розчини на основі ε- та σ-фаз при температурі евтектичного перетворення не перевищують 5 та 10 % мол. відповідно.

Система Tl_4SnSe_4—Tl_9BiSe_6 (рис. 3, *б*) відноситься до евтектичного типу взаємодії з утворенням граничних твердих розчинів (ε-, δ- і δ'-фази) на основі Tl_4SnSe_4 та відповідно низько- і високотемпературних модифікацій Tl_9BiSe_6. Гілки первинних кристалізацій перетинаються в евтектичній точці з координатами 15 % мол. Tl_9BiSe_6, 687 К. Нонваріантний рівноважний евтектичний процес характеризується взаємодією L ↔ ε+δ'. Граничні тверді розчини на основі ε- та δ'-фаз при температурі евтектичного перетворення не перевищують 5 та 15 % мол. відповідно. З пониженням температури області утворення твердих розчинів звужуються.

За результатами ДТА, при 553 К сполука Tl_9BiSe_6 зазнає нонваріантне поліморфне перетворення з низько- (δ) у високотемпературну (δ') модифікацію, на основі якого в системі відбувається нонваріантний перитектоїдний процес ε + δ' ↔ δ (597 К). Збільшення концентрації Tl_4SnSe_4 приводить до підвищення температури фазового переходу від 553 до 597 К.

Проведені дослідження показали, що квазіпотрійна система Tl_2Se—$SnSe_2$—Bi_2Se_3 характеризується наявністю граничних твердих розчинів на основі бінарних та тернарних сполук. Утворення нових тетрарних проміжних фаз у системі не зафіксовано.

РЕЗЮМЕ. Методами дифференциального термического (ДТА) и рентгеновского фазового (РФА) анализов исследован характер физико-химического взаимодействия на квазибинарных разрезах квазитройной системы Tl_2Se—$SnSe_2$—Bi_2Se_3. Показано, что все изученные квазибинарные системы относятся к эвтектическому типу. Установлены границы растворимости исходных соединений и координаты эвтектик. Построены соответствующие диаграммы состояния.

SUMMARY. The physico-chemical interaction on the quasibinary sections of the Tl_2Se—$SnSe_2$—Bi_2Se_3 system was studied by differential thermal analysis (DTA) and X-ray powder diffraction (XRD). At's shown that all quasibinaries are eutectic. The coordinates of eutectics and boders of solid solutions were established. The phase diagrams of the quasibinary systems were plotted.

1. *Третьяков Ю.Д.* // Химия и жизнь. -2007. -№ 5. -С. 4—10.
2. *Houenou P., Eholie R.* // C. R. Acad. Sc. Paris. -1976. -С. 283, № 16. -P. 731—733.
3. *Али Аларик Готук, Бабанлы М.Б., Кулиев А.А.* Исследование системы $SnSe_2$—Tl_2Se // Азерб. хим. журн. -1977. -№ 6. -С. 128—130.
4. *Барчий И.Е., Глух О.С., Переш Е.Ю., Цигика В.В.* Система Tl_4GeSe_4—Tl_2Se—Tl_4SnSe_4 // Журн. неорган. химии. -2005. -**50**, № 5. -С. 835—837.
5. *Барчій І.Є., Глух О.С., Переш Є.Ю.та ін.* // Укр. хім. журн. -2006. -**72**, № 7. -С. 6—10.
6. *Барчий И.Е., Переш Е.Ю., Лазарев В.Б. та ін.* // Неорган. материалы. -1988. -**24**, № 11. -С. 1791—1795.
7. *Шер А.А., Один И.Н., Новоселова А.В.* // Там же. -1978. -**14**, № 7. -С. 1270—1276.

8. *Козьма А.А., Барчій І.Є., Переш Є.Ю., Барчій О.І.* // Proceed. of IV Int. workshop RNAOPM'2008. -Lutsk, June 1–5. 2008. -P. 40—42.
9. *Берг Л.Г.* Введение в термографию. -М.: Наука, 1969. -С. 395.
10. *Липсон Г., Стипл Г.* Интерпретация порошковых рентгенограмм. -М.: Мир, 1972. -С. 384.
11. *Holland T.J.B., Redfern S.A.T.* // Mineralogical Magazine. -1997. -**61**. -P. 65—77.
12. *Boultif A., Louer D.* // J. Appl. Cryst. -2004. -**37**. -P. 724—731.
13. *Стасова М.М., Ваншейн Б.К.* // Кристаллография. -1958. -**3**, № 2. -С. 140—146.
14. *Palosz B., Salje E.* // J. Appl. Cryst. -1989. -**22**. -P. 622, 623.
15. *Nakajima S.* // J. Phys. and Chem. Solids. -1963. -**24**. -P. 479—485.
16. *Ворошилов Ю.В., Гурзан М.И., Киш З.З., Лада Л.В.* // Неорган. материалы. -1988. -**24**. -С. 1479—1484.
17. *Akinocho G., Houenou P., Oyetola S. et al.* // J. Solid State Chem. -1991. -**93**. -P. 336—340.
18. *Jaulmes S., Houenou P.* // Mater. Res. Bul. -1980. -**15**. -S. 911—915.
19. *Man L.I., Semiletov S.A.* // Kristallografiya KRISA 7. -1962. -P. 844—849.
20. *Козьма А.А., Переш Є.Ю., Барчій І.Е. та ін.* // Вісн. УжНУ. Сер. хім. -2008. -Вип.19–20. -С. 89—92.

Ужгородський національний університет

Надійшла 06.10.2009

УДК 546.824'882'654'34:544.022,822

С.Д. Кобилянська, О.М. Гавриленко, Ю.П. Гомза

СИНТЕЗ НАНОРОЗМІРНИХ СИСТЕМ (Li,La){Ti,Nb}O_3 МЕТОДОМ ЗОЛЬ–ГЕЛЬ

Методом золь–гель з використанням хлоридів та нітратів металів отримано наночастки літійвмісних титанату та ніобату лантану зі структурою дефектного перовскиту. Показано, що утворення титанату літію-лантану з середнім розміром часток (*d*) приблизно 15 нм відбувається при температурі 700 °С. На відміну від ніобату формування перовскиту $La_{0.5}Li_{0.5}TiO_3$ проходить в одну стадію, без проміжних сполук, що також нехарактерно для інших методів синтезу даного складного оксиду.

ВСТУП. Значний інтерес до літійпровідних твердих електролітів зумовлений перспективою їх використання як складових хімічних джерел струму [1]. Серед високопровідних — системи зі структурою дефектного перовскиту: $La_{2/3-x}Li_{3x}\cdot{}_{1/3-2x}TiO_3$ ($\sigma \sim 10^{-3}$ См·см$^{-1}$ при 290 К) [2—5], а також $La_{2/3-x}Li_{3x}\cdot{}_{4/3-2x}Nb_2O_6$ ($\sigma \sim 10^{-4}$ См·см$^{-1}$ при 290 К) [6, 7]. Наявність катіонних вакансій у структурі сприяє високій рухливості йонів літію через вузьке місце, сформоване чотирма прилеглими кисневими октаедрами [8]. Синтез вказаних систем переважно здійснюється методом твердофазних реакцій (ТФР), що супроводжується отриманням крупних часток [2—7]. Застосування методу осадження хоч і дозволяє отримувати частинки меншого розміру, однак продукт недостатньо гомогенний, оскільки неможливо одержати нерозчинний осад літію [9, 10]. Вищезазначених недоліків позбавлений золь–гель метод [11], який дозволяє отримувати наночастки, гомогенізувати суміш на молекулярному рівні та знизити температури синтезу літійпровідних фаз.

З літератури відомо, що із зменшенням розмірів часток матеріалу літійпровідного електроліту в окремих випадках можливе зростання цикльованості хімічних джерел струму [12]. Крім того, як було показано, літійпровідні титанат та ніобат лантану можуть працювати як pH-сенсори [13—16]. При виробництві сенсорів часто застосовують товсті плівки, які виготовляються на основі наночасток матеріалу, що дає відгук.

Метою даної роботи є синтез наночасток літійвмісних перовскитів $La_{0.5}Li_{0.5}TiO_3$ і $La_{0.5}Li_{0.5}Nb_2O_6$ методом золь–гель та дослідження їх структурних особливостей.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Синтез порошкових прекурсорів проводили методом золь–гель [11, 18]. При синтезі використовували кристалогідрати $LiNO_3\cdot 3H_2O$, $La(NO_3)_3\cdot 6H_2O$ та $TiCl_4$-($NbCl_5$) (усі класифікації х.ч.) у стехіометричних кількостях.

Хлориди титану (ніобію) розчиняли в ізопропіловому спирті (х.ч., *i*PrOH). До отриманих розчинів додавали безводну лимонну кислоту (х.ч.,

© С.Д. Кобилянська, О.М. Гавриленко, Ю.П. Гомза , 2010