

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. Линсон Г., Ступл Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм. -М.: Мир, 1972. -С. 384.
11. Holland T.J.V., Redfern S.A.T. // Mineralogical Magazine. -1997. -61. -P. 65–77.
12. Boulif A., Louer D. // J. Appl. Cryst. -2004. -37. -P. 724–731.
13. Стасова М.М., Ванштейн 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., Куш 3.3., Лада Л.В. // Неорган. материалы. -1988. -24. -С. 1479–1484.
17. Akincho 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.Є. 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}O₃ 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 літій–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}TiO₃ 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}•_{1/3-2x}TiO₃ ($\sigma \sim 10^{-3}$ См·см⁻¹ при 290 К) [2–5], а також La_{2/3-x}Li_{3x}•_{4/3-2x}Nb₂O₆ ($\sigma \sim 10^{-4}$ 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 рН-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}TiO₃ і La_{0,5}Li_{0,5}Nb₂O₆ методом золь–гель та дослідження їх структурних особливостей.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Синтез порошкових прекурсорів проводили методом золь–гель [11, 18]. При синтезі використовували кристалогідрати LiNO₃·3H₂O, La(NO₃)₃·6H₂O та TiCl₄·(NbCl₅) (усі класифікації х.ч.) у стехіометричних кількостях.

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

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

СА, H₃Cit) та надлишок етиленгліколю (х.ч., EG). До водних розчинів нітратів літію та лантану додавали лимонну кислоту. Отримані розчини, що містили йони Ti⁺⁴ (Nb⁺⁵), La⁺³, Li⁺, нагрівали при 70 °С при постійному перемішуванні до повного випаровування спирту. Нагрівання продовжували при 135 °С протягом 30 год. Для одержання ксерогелю синтезований полімер додатково нагрівали протягом 12 год при 100 °С. Для отримання порошку прекурсор полімер прожарювали на піщаній бані при 350 ± 10 °С (5 год). Термообробку порошоків прекурсорів проводили в інтервалі температур від 600 до 1200 °С протягом 1 год.

Термічний аналіз було проведено на обладнанні TGDТА92 Setaram при швидкості нагрівання 5 °С·хв⁻¹. Фазовий склад отриманих продуктів визначали методом рентгенофазового аналізу (РФА) (ДРОН-4, CuK_α-випромінювання; Ni-фільтр, дискретний режим з регулюванням кроку до ± 0.01°; час експозиції кожної точки складав 6 с).

Мікрофотографії зроблені з допомогою трансмісійного електронного мікроскопа SELMI ПЕМ-125К, на вольфрамовому катоді з робочою прискорюючою напругою 100 кВ. Фрактальну структуру зразків досліджували методом малокутового розсіювання рентгенівських променів. Вимірювання здійснювали у вакуумній камері типу Краткі з випромінюванням мідного анода, монохроматизованим повним внутрішнім відбиванням і нікелевим фільтром. Зйомку проводили в режимі багаторазового крокового сканування сцинтиляційного детектора в діапазоні кутів розсіювання від 0.03 до 4.0 град. Попередню обробку кривих виконували із застосуванням програми FFSAXS. Для проведення експериментів досліджували матеріали у вигляді дрібнодисперсних порошоків поміщали в кювети товщиною 0.1—0.2 мм з вікнами з лавсану товщиною 17 мкм.

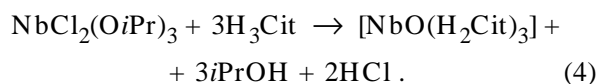
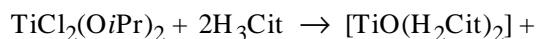
ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. При розчиненні хлоридів металів у *i*PrOH можливе утворення частково заміщеного алкоксиду титану згідно з реакцією [18]:



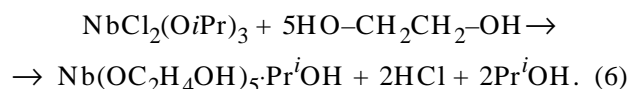
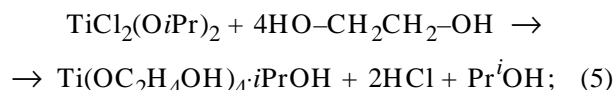
та, імовірно, частково заміщеного алкоксиду ніобію:



Додавання лимонної кислоти може сприяти утворенню цитратних комплексів згідно з [20]:



Додавання етиленгліколю супроводжувалось утворенням прозорих розчинів, при цьому можливе формування стійких комплексів [21]:



Суміш лимонної кислоти з етиленгліколем, очевидно, виступала агентом комплексоутворення для Ti⁺⁴ та Nb⁺⁵, що дало змогу стабілізувати отримані розчини.

Утворення цитратних комплексів Li₃[LaCit₂]·H₂O [20] могло мати місце при реакції лимонної кислоти з LiNO₃·3H₂O та La(NO₃)₃·6H₂O. При перемішуванні та нагріванні сумішей до температури 135 °С відбувались процеси поліестерифікації, що супроводжувались отриманням гелю світлового кольору.

Результати термічного аналізу ксерогелів титанового (LLTiO) та ніобієвого (LLNbO) прекурсорів наведені на рис. 1, *a, б*. Наявність екзоефекту на кривій ДТА LLTiO з максимумом при 390 °С, що супроводжувався, згідно з кривою ТГ, значною втратою маси (60 %) в інтервалі від 300 до 450 °С (рис. 1, *a*), пояснюється піролізом полімеру та процесами дегідратації (декарбонізації), що мають місце при цьому, відповідно. На відміну від LLTiO на кривій ДТА LLNbO (рис. 1, *б*) спостерігаються два екзоефекти, що також супроводжуються основною втратою маси наважки (80 %) в дещо ширшому, ніж у випадку LLTiO, інтервалі (від 300 до 550 °С). Перший з них, при 350 °С, пояснюється піролізом полімерного комплексу, а другий, при 450 °С, — кристалізацією проміжних фаз — LiNbO₃ та LaNbO₄ при утворенні перовскиту La_{0.5}Li_{0.5}Nb₂O₆ [10]. Рефлекси від цих проміжних фаз спостерігаємо на дифрактограмі прожареного при 600 °С прекурсорі LLNbO (рис. 2, *б*).

Результати рентгенофазового аналізу LLTiO після термообробки при різних температурах прожарювання (рис. 2, *a*) свідчать про кристалізацію перовскитної фази при 700 °С без проміжних сполук, в одну стадію, що не є характерним для ін-

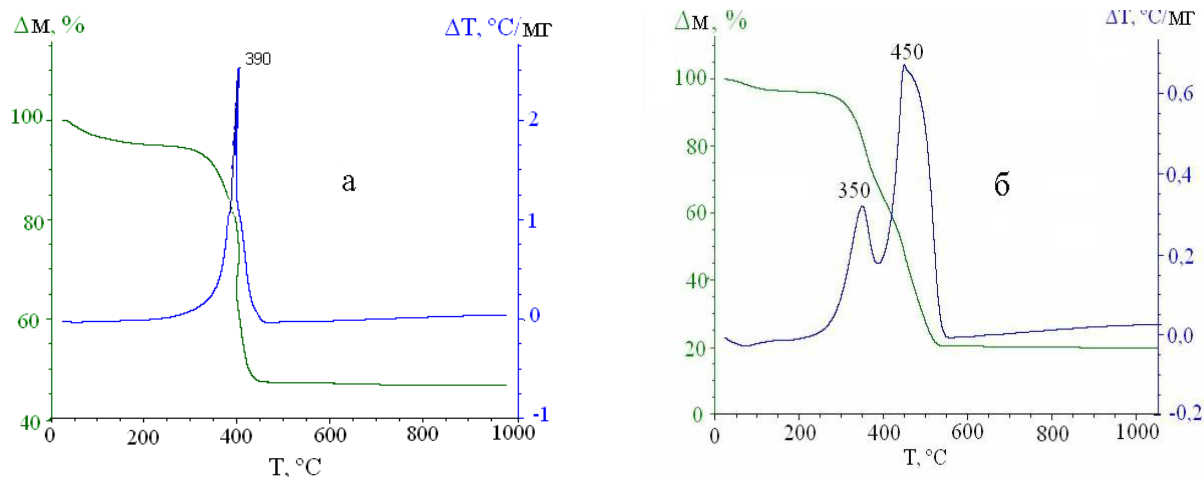


Рис. 1. Криві ДТА—ТГ для прекурсорів LLTiO (а) та LLNbO (б).

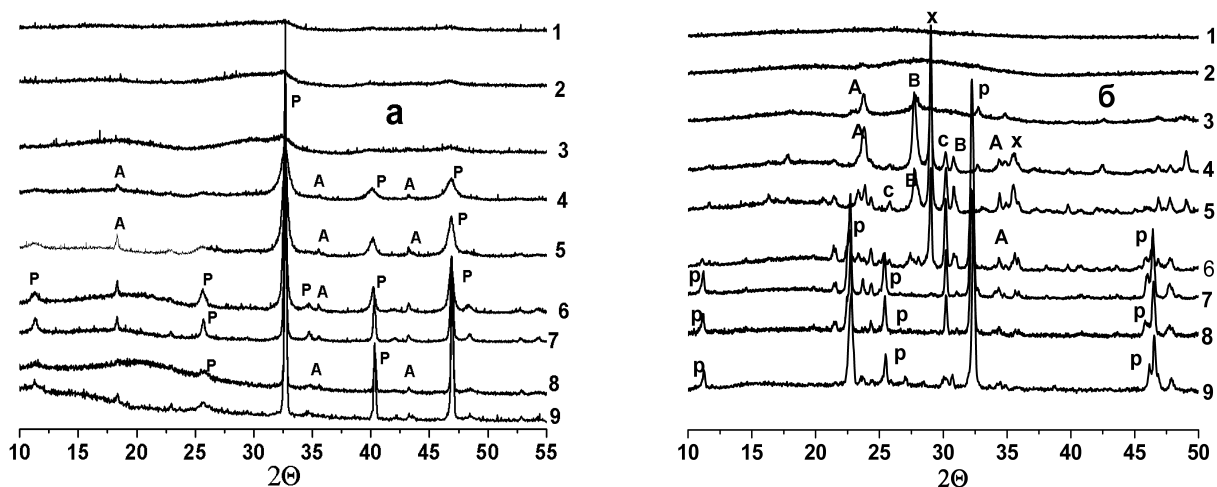


Рис. 2. Рентгенограми систем, отриманих золь-гель методом при різних температурах термообробки, та їх фазовий склад: а — LLTiO, б — LLNbO; 1 — 300; 2 — 500; 3 — 600; 4 — 700; 5 — 800; 6 — 900; 7 — 1000; 8 — 1100; 9 — 1200 °С. P — перовскит, А — $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ (а); P — перовскит, А — LiNbO_3 , В — LaNbO_4 , С — LiNb_3O_8 , X — невідома фаза (б).

ших методів синтезу (ТФР, методу осадження) [9]. У випадку LLNbO відмінність полягає в тому, що процес формування перовскитної фази починається при температурі 900 °С та є багатадійним (відбувається через утворення ряду проміжних сполук) (рис. 2, б), як і при інших методах синтезу літійвмісного ніобату лантану зі структурою дефектного перовскиту [10].

Результати електронної мікроскопії золь-гель порошоків після термообробки при температурах формування перовскитної фази 700 та 900 °С для LLTiO і LLNbO відповідно показані на рис. 3, а,б). Середній

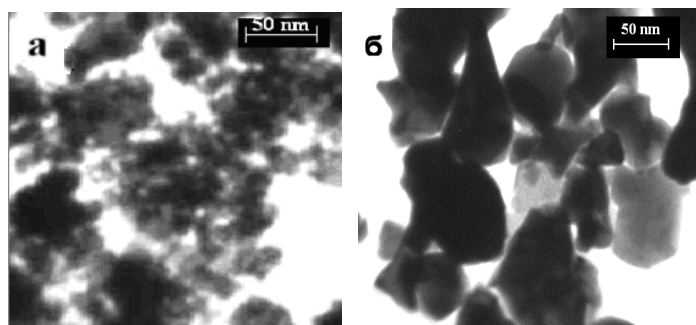


Рис. 3. Мікрофотографії порошоків LLTiO (а) та LLNbO (б), синтезованих золь-гель методом: а — $T = 700\text{ }^\circ\text{C}$, $d \sim 15\text{ нм}$; б — $T = 900\text{ }^\circ\text{C}$, $d \sim 200\text{ нм}$.

Структурні параметри, отримані підгонкою уніфікованих функцій кривих малокутового розсіювання досліджених зразків

Зразок	T, °C	Рівень агрегації	Тип фракталу	s	D	R _g , d		
						нм		
LLTiO	100	1	S	-3.70	2.30	4.19	11	
		2	S	-3.40	2.60	22	56	
		3	M	-2.00	2.00	157	405	
	300	1	S	-3.30	2.70	22	57	
		2	M	-2.17	2.17	157	405	
	500	1	S	-4.0	2.0	25	65	
		2	M	-1.8	1.8	157	405	
	700	1	S	-4.0	2.0	34	87	
		2	M	-2.63	2.63	273	704	
	LLNbO	100	1	M	-1.70	1.70	11	28
			2	M	-2.70	2.70	157	405
		300	1	M	-1.80	1.80	16	39
2			M	-2.80	2.80	209	504	
500		1	M	-2.8	2.8	16	39	
		2	M	-2.2	2.2	157	405	
600	1	S	-4.00	2.00	16	39		

Примітка. М — масовий фрактал, S — поверхневий; s — нахил скейлінгової ділянки кривої малокутового розсіювання; D — значення відповідної фрактальної розмірності; R_g — радіус обертання фрактального агрегату; d = R_g·2.58.

розмір кристалітів у титанаті складає 15 нм, тоді як у випадку ніобату — це крупні частинки біля 200 нм. Присутність значної кількості проміжних фаз при синтезі, очевидно, сповільнює одержання однофазного продукту та зумовлює ріст зерен у процесі термічної обробки LLNbO.

Відомо, що наночастинки при синтезі самоорганізуються і можуть при цьому утворювати фрактальні структури, природа яких, а також кількість рівнів упорядкування, можуть впливати на властивості нанопорошків [21]. Результати дослідження фрактальної самоорганізації в системах LLTiO та LLNbO методом малокутового рентгенівського розсіювання наведені у таблиці. У випадку титанату спостерігається трьох- та дворівнева поверхнево-масова фрактальна організація в залежності від температури, яка зберігається навіть при температурі утворення перовскитної фази. Для ніобату характерна дворівнева лише масово-фрактальна самоорганізація. Фрактальні властивості не притаманні LLNbO вже на стадії

кристалізації проміжних фаз (600 °C) (таблиця). Менші значення фрактальної розмірності (D) масових фракталів у титанаті порівняно з ніобатом зумовлюють різницю в механічних властивостях. Порошки титанату — більш пухкі, з меншою об'ємною вагою. Крім того, для обох систем мають місце порівняно менші значення фрактальної розмірності масових фракталів після піролізу полімерів, що пояснюється менш компактною структурою порошоків при цій температурі.

Таким чином, у роботі показано можливість синтезу наночасток літійвмісних титанату та ніобату лантану зі структурою дефектного перовскиту золь-гель методом з використанням хлоридів та нітратів металів. Утворення титанату літій-лантану (d~ 15 нм) відбувається при 700 °C та, на відміну від інших методів синтезу цього складного оксиду, проходить в одну стадію. Формування літійвмісного ніобату лантану при золь-гель синтезі є багатостадійним процесом, що характерно також для інших методів та спричиняє ріст зерен при термообробці.

РЕЗЮМЕ. Методом золь-гель с использованием хлоридов и нитратов металлов получены наночастицы литийсодержащих титаната и ниобата лантана со структурой дефектного перовскита. Показано, что титанат лития-лантана со средним размером частиц (d) приблизительно 15 нм образуется при температуре 700 °C. В отличие от ниобата формирование перовскита La_{0.5}Li_{0.5}TiO₃ происходит в одну стадию, без промежуточных соединений, что также нехарактерно для других методов синтеза данного сложного оксида.

SUMMARY. The method of sol-gel using chlorides and nitrates of metal nanoparticles have received lithium-containing lanthanum titanate and niobate the structure defective perovskite. Shown that the formation of lithium titanate-lanthanum with average particles size d ~ 15 nm occurs at 700 °C. Unlike niobate formation perovskite La_{0.5}Li_{0.5}TiO₃ runs at one stage, without intermediate compounds, which is also uncharacteristic for other methods of synthesis of the complex oxide.

1. Бурмакин Е.И. Твердые электролиты с проводимостью по катионам щелочных металлов. -М.: Наука, 1992.

2. Белоус А.Г., Новицкая Г.Н., Полянецкая С.В., Горников Ю.И. // Неорган. материалы. -1987. -**23**. -С. 470—472.
3. Белоус А.Г., Новицкая Г.Н., Полянецкая С.В., Горников Ю.И. // Журн. неорган. химии. -1987. -**32**, № 2. -С. 283—286.
4. Sanz J., Alonso J.A., Varez A. et al. The Institute laue Langevin Annual Report. -2002. -P. 34—35.
5. Gavrilenko O.N., Belous A.G., Kovalenko L.L., Pashkova Ye.V. // Materials and Manufacturing Processes. -2008. -**23**. -P. 607—610.
6. Белоус А.Г., Новосадова Е.Б., Дидух И.Р. и др. Ионные расплавы и электролиты. -1986. -№ 4. -С. 68—73.
7. Bohnke O. // Solid State Ionics. -2008. -**179**. -P. 9—15.
8. Вест А. Химия твердого тела / Пер. с англ. -М.: Мир, 1988. -С. 440—441.
9. Belous A., Yanchevskiy O., V'yunov O. // Chem. Mater. -2004. -**16**. -P. 407—417.
10. Belous A., Gavrilenko O., Pashkova O. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. -2008. -P. 4792—4796.
11. Kakihana M.J. // Sol-Gel Sci. Technol. -1996. -**6**. -P. 4.
12. Jamnikab J., Maier J. // Phys. Chem. Chem. Phys. -2003. - № 5. -P. 5215—5220.
13. Zhu J., Yang X., Xu X., Wei K. // Chinese Science Bull. -2006. -**51**, № 3. -P. 374—376.
14. Jasinski G., Jasinski P., Chachulski B., Nowakowski A. // Materials Science Poland. -2006. -**24**, № 1. -P. 261—268.
15. Ramamoorthy R., Dutta P., Akbar S. // J. Materials Science. -2003. -№ 38. -P. 4271—4282.
16. Roffat M., Nol O., Soppera O., Bohnke O. // Sensors and Actuators B. -2009. -**138**. -P. 193—200.
17. Maier J. // Solid State Ionics. -2002. -**148**. -P. 367.
18. Pat. U.S. -Publ. July, 1967.
19. Bradley D.C., Hancock D.C., Wardlow W. // J. Chem. Soc. -1952. -P. 2773—2785.
20. Bradley D.C. // Ibid. -1952. -P. 4204—4212.
21. Спицын В.И., Мартыненко Л.И. Неорганическая химия. -М.: Изд-во МГУ, 1994. -Ч. II.
22. Marek I. Titanium and zirconium in organic synthesis. -Weinheim: Wiley-VCH, 2002. -P. 512—519.
23. Иванов В.К., Баранов А.Н., Капустин Д.В., Третьяков Ю.Д. // Неорган. материалы. -1997. -**33**, № 7. -С. 830—834.

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

Надійшла 04.12.2009

УДК 541.123

В.Г. Матвиенко, Л.С. Нифантова

РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ—ПАР В СИСТЕМЕ ДИОКСИД УГЛЕРОДА—ТРИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ

Исследована растворимость диоксида углерода в триэтиленгликоле при температурах 0—50 °С и давлениях до 9 МПа. Установлено расслоение в жидкой фазе этой системы при концентрации CO₂ 43—46 % мол. и температуре ниже критической для CO₂, причем вторая жидкая фаза представляет собой диоксид углерода с малой примесью триэтиленглиголя.

ВВЕДЕНИЕ. Триэтиленгликоль (ТЭГ) наряду с диэтиленгликолем (ДЭГ) широко применяется в качестве абсорбента для удаления влаги из природного газа. В процессе осушки в нем растворяются также другие компоненты этого газа, в частности, диоксид углерода, парциальное давление которого в некоторых случаях может достигать нескольких МПа. Кроме того, диоксид углерода является одним из компонентов многих технологических газов. В литературе имеются немногочисленные экспериментальные данные по рас-

творимости диоксида углерода в ТЭГ [1—3], которые, однако, существенно различаются между собой. Ранее [4] нами была изучена растворимость диоксида углерода в ДЭГ в интервале температур 0—50 °С и давлениях до 9 МПа. При этом было отмечено появление второй жидкой фазы при температурах ниже критической температуры CO₂ (+31.04 °С), когда его концентрация в растворе превышала 33 % мол.. Вторая жидкая фаза является практически чистым диоксидом углерода.

В настоящей работе приведены результаты

© В.Г. Матвиенко, Л.С. Нифантова, 2010