

- 1995. -246, № 3–4. -Р. 271—276.
6. Бобылев И.Б., Зюзева Н.Л., Дерягина Л.Н. и др. // Неорган. материалы. -2000. -36, № 11. -С. 1362—1368.
 7. Antson O.K., Karlemo T.T., Karppinen M.J., Ullakko K.M. // Physica C. -1991. -173. -Р. 65—74.
 8. Черняев С.В., Кудра М.М., Можжев А.П. // Журн. неорган. химии. -1993. -38, № 4. -С. 571—576.
 9. Неділько С., Войтенко Т. // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. Хім. -2004. -Вип. 45. -С. 67—73.
 10. Шварценбах. Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. -М.: Химия, 1970.
 11. Захарчук Н.Ф., Федина Т.П., Борисова Н.С. // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. -1991. -4, № 7. -С. 1391—1399.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Поступила 23.06.2006

УДК 546.548.55

Д.В. Севрюков, М.Ю. Сабов, Є.Ю. Переш, І.В. Галаговець, І.Є. Барчій, В.В. Беца

ВПЛИВ УМОВ СИНТЕЗУ НА ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ Ti_4TiS_4

Запропоновано новий спосіб отримання синтезу Ti_4TiS_4 , вивчено вплив технологічних умов синтезу на термоелектричні властивості Ti_4TiS_4 . Встановлено, що оптимізація умов синтезу звужує інтервал максимальних додатних значень коефіцієнту термо-ЕРС на 60 градусів та зменшує температуру зміни знаку коефіцієнту термо-ЕРС. Негативний ефект зменшення робочого інтервалу температур компенсується вищими значеннями коефіцієнту термо-ЕРС у діапазоні температур 400—470 К.

Попередні дослідження термоелектричних властивостей монокристалічних зрізів Ti_4TiS_4 показали їх конкурентоспроможність за термоелектричними параметрами з матеріалами, що вже використовуються на практиці [1]. Запропонований авторами [1] метод вирощування монокристалів Ti_4TiS_4 (спрямована кристалізація за Бріджменом) та його технологічні умови (швидкість переміщення фронту кристалізації, температурний градієнт у точці кристалізації, форма ростової ампули) є близькими до оптимальних. Однак тривалість синтезу (більше 30 діб) вихідної шихти із бінарного Ti_2S та елементарних Ti і S ставить під сумнів економічну доцільність практичного використання Ti_4TiS_4 у робочих елементах термоелектричних пристроїв.

Метою даного дослідження було не тільки оптимізувати умови синтезу Ti_4TiS_4 , але і вивчити їх вплив на термоелектричні властивості Ti_4TiS_4 . Пов'язано це з тим, що фізичні властивості твердих речовин атомарної будови суттєво залежать від умов синтезу.

Удосконалити умови синтезу можна було зміною як зовнішніх умов (у нашому випадку це, в першу чергу, температура), так і внутрішніх — фізико-хімічної природи реакційної суміші шляхом використання інших вихідних компонентів. З огляду на те, що завдання полягало в оптимізації режиму синтезу при одночасному збереженні ви-

соких термоелектричних характеристик Ti_4TiS_4 , було вирішено здійснити це при мінімальних змінах умов, щоб не викликати погіршення термоелектричних властивостей.

У зв'язку з цим для вдосконалення температурних режимів синтезу Ti_4TiS_4 було проведено термографічне дослідження процесу взаємодії стехіометричних кількостей Ti_2S , елементарних титану та сірки.

Сульфід талію (I) синтезували у відкачаних кварцевих ампулах шляхом сплавлення талію марки ТІ-000 та сірки ос.ч. 16-3 у полум'ї газового пальника з наступною гомогенізацією продукту протягом трьох діб в електричній печі опору при температурі, що перевищувала плавлення Ti_2S на 50—70 К. Ідентифікацію синтезованого Ti_2S здійснювали методом диференційного термічного (ДТА) та рентгенівського фазового (РФА) аналізів. Термограма одержаної сполуки характеризується одним ендотермічним ефектом при 724 К. За даними РФА побудовано штрих-діаграму сполуки Ti_2S , яка добре узгоджується з дифрактограмою, розрахованою теоретично на основі літературних даних. Результати ДТА і РФА однозначно підтверджують утворення сполуки Ti_2S .

Для вивчення процесу взаємодії вихідних компонентів при синтезі Ti_4TiS_4 дрібнодисперсну і ретельно перемішану суміш Ti_2S , S і Ti (йодидний, 99.999 % мас. Ti), взяту у стехіометричному

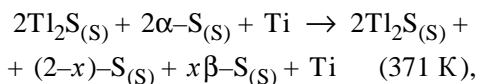
© Д.В. Севрюков, М.Ю. Сабов, Є.Ю. Переш, І.В. Галаговець, І.Є. Барчій, В.В. Беца, 2007

співвідношенні загальною наважкою 1 г, поміщали у кварцевий контейнер спеціальної форми, який вакуумували до 0.13 Па і запаювали.

ДТА проводили за стандартною методикою [2]. Використовували хромель-алюмелеву термопару, реєструючим пристроєм слугував двокоординатний самописець-потенціостат ПДА-0001. Ефекти реєстрували за методом Ле-Шательє-Саладена в координатах $\Delta T=f(T)$. Як еталон у процесі термографування використовували прожарений оксид алюмінію Al_2O_3 . Швидкість нагріву становила 4 К/хв.

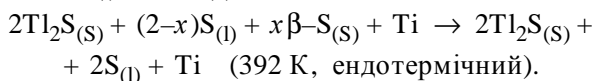
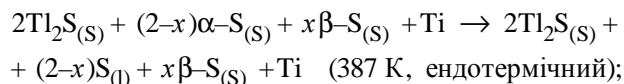
На термограмі процесу взаємодії реакційної суміші $2Ti_2S + Ti + 2S$ (рис. 1) спостерігали 8 ендотермічних і 3 екзотермічних ефекти.

Аналіз термограми показує, що перший ендотермічний ефект відповідає поліморфному перетворенню ромбічної сірки у моноклінну:



де $\alpha-S$ — ромбічна модифікація сірки; $\beta-S$ — моноклінна модифікація сірки; (s) , (l) — індекси, що показують агрегатний стан, твердий і рідкий відповідно; x — стехіометричний коефіцієнт, $0 < x < 2$.

Наявність ефектів плавлення обох модифікацій сірки засвідчує, що поліморфне перетворення (за умов проведення експерименту) реалізується не для всієї сірки:



Далі відбувається процес взаємодії сірки і Ti_2S

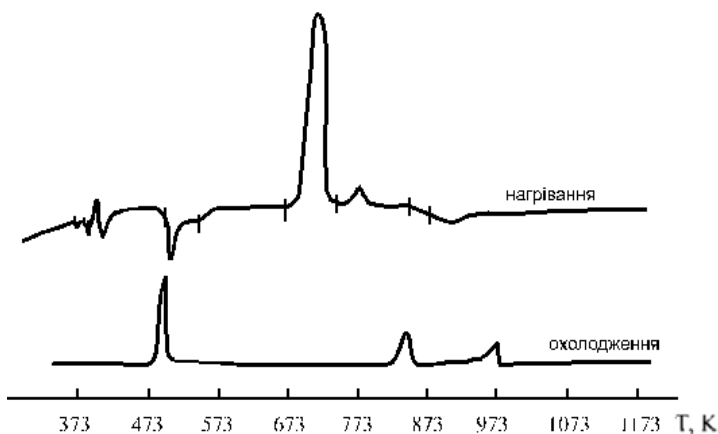


Рис. 1. Термограма процесу взаємодії суміші $2Ti_2S + Ti + 2S$.

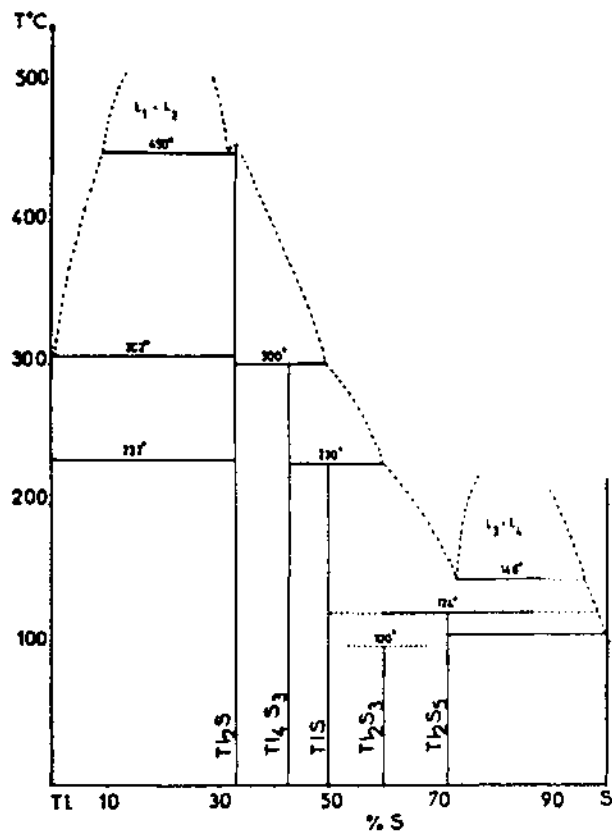
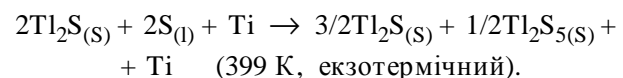
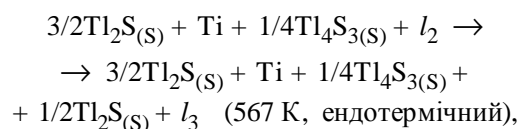
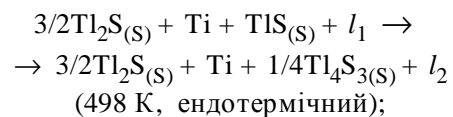
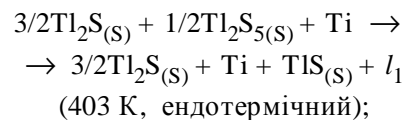


Рис. 2. Діаграма стану системи $Ti-S$ [3].

з утворенням полісульфідної фази Ti_2S_5 (найбільш збагачений сіркою сульфід талію):



Наступні три ендотермічні ефекти відповідають температурам перитектичного розкладу різних сульфідних фаз талію, що добре узгоджується з фазовою діаграмою стану системи $Ti-S$ (рис. 2):



де l_1-l_3 — розплави невизначеного складу.

Ще до плавлення сульфїду талїю (I) спостерїгається значний екзотермічний ефект при 673 К. Скорїше за все, при цїй температурї починається взаємодїя компонентів сумїші із залученням титану, а оскїльки Ti_2S знаходиться ще у твердому станї, то, мабуть, титан реагує із перітектичним розплавом невизначеного складу. Зауважимо, що стехіометричні коефіцієнти у вищенаведених рївняннях деякою мїрою умовні, оскїльки рївноважний стан при термографуванні навряд чи досягається і ступїнь перітектичних перетворень не обов'язково є стовідсотковим. При 748 К спостерїгається ще один екзотермічний ефект. Імовїрно, що до хїмічної взаємодїї долучається вже розплавлений при цїй температурї Ti_2S . Щодо ендотермічних ефектів при 890 і 910 К, то вони можуть вїдповїдати як фазовому перетворенню, так і плавленню евтектичних сумїшей продуктів взаємодїї. При подальшому нагрїваннї до 1273 К термічні ефекти не спостерїгаються, що, мабуть, є свїдченням вїдсутності непрореагованого тита-

ну (температура фазового переходу 1156 К).

РФА синтезованого взїрця показав, що нами отримано сумїш, у якїй присутні як Ti_4TiS_4 , так і TiS (рис. 3), що пїдтверджується наявнїстю вїдповїдних термічних ефектів (перітектичного утворення або розкладу TiS і плавлення Ti_4TiS_4) на термограмї охолодження (рис. 1) та повторних термограмах нагрїв—охолодження. Встановлення інших продуктів взаємодїї ускладнюється тим, що згїдно з лїтературними даними їснує значна кїлькїсть як сульфїдів титану [4], так і тернарних талїївмісних сполук [5—7], що могли утворитися у процесї взаємодїї. Тому за даними РФА не вдалося їх ідентифїкувати.

Одержаний продукт додатково вїдпалювали протягом 240 год при 533 К, але РФА показав, що суттєвих змін у фазовому складї не спостерїгається. Була спроба збїльшити вихїд Ti_4TiS_4 шляхом тривалої (до 72 год) гомогенїзацїї при температурї 1173 К, але це не вплинуло на загальне проходження процесу. Бїльш тривала витрим-

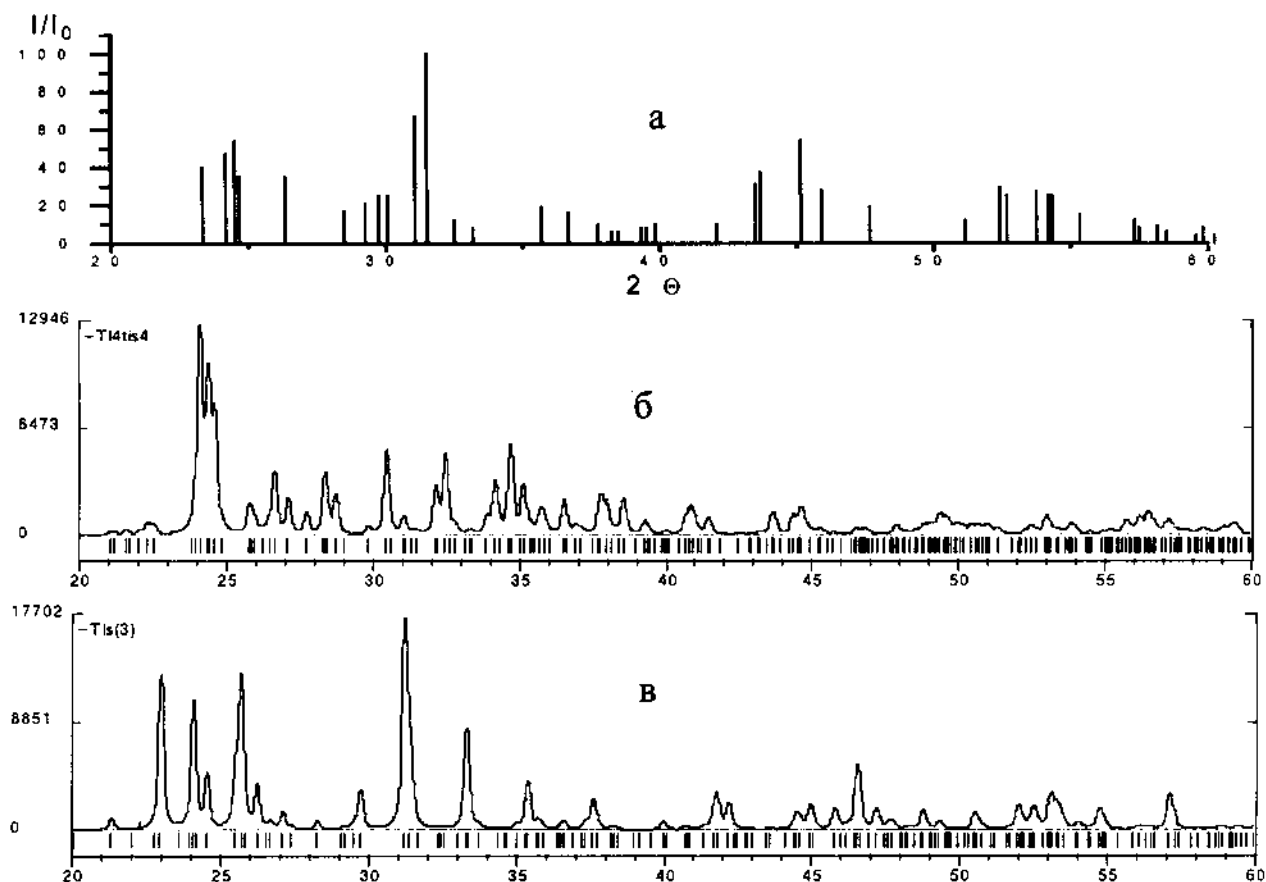


Рис.3. Штрих-діаграма взїрця, одержаного при термографїчному вивченнї взаємодїї сумїші $2Ti_2S+Ti+2S$ (а) та порошкограми Ti_4TiS_4 (б) і TiS (в), розрахованї за лїтературними даними.

ка за даної температури не бажана внаслідок можливого ізоморфного заміщення титану і силіцію, що може привести до розгерметизації кварцевої ампули [8].

Таким чином, нами встановлено складний процес утворення сполуки Ti_4TiS_4 із стехіометричних кількостей Ti_2S , Ti і S , який кінетично уповільнений, що викликано гетерогенністю даного процесу, і його швидкість, імовірно, визначається як дифузійними процесами, так і фізико-хімічною природою проміжних сполук, що утворюються на різних стадіях синтезу. Тому для повноти проходження синтезу необхідно проводити тривалий гомогенізуючий відпал, бо оптимізація умов синтезу неможлива лише шляхом зміни термічних умов. Внаслідок цього виникла потреба пошуку принципово нового способу одержання однорідних взірців сполуки Ti_4TiS_4 .

З огляду на сказане, нами був розроблений новий спосіб одержання сполуки Ti_4TiS_4 , який базується на синтезі останнього з елементарної сірки, металічних талію та титану у вакуумованих до тиску 0.13 Па і запаяних кварцевих ампулах. Елементарні компоненти були тієї ж самої класифікації, як і при попередніх дослідженнях. Режим синтезу включав ступінчастий нагрів до 1073 K, витримку при цій же температурі протягом 24 год і подальший відпал при 650 K протягом 168 год [9].

Одержаний продукт досліджували методами ДТА і РФА. Термограма цього продукту характеризувалась лише одним ендотермічним ефектом при 783 K, який відповідає плавленню Ti_4TiS_4 і добре узгоджується з літературними даними [5]. Штрих-діаграма одержаного продукту, побудована на основі РФА, виявилася ідентичною до дифрактограми Ti_4TiS_4 , яка була розрахована на основі літературних даних.

Для встановлення впливу умов синтезу на термоелектричні властивості Ti_4TiS_4 були вирощені монокристали (за аналогічними до наведених в роботі [1] умовами: метод спрямованої кристалізації за Бріджменом у двохзонній печі опору, конусоподібні ампули без перетяжок, швидкість переміщення фронту кристалізації — 1 мм/добу, температурний градієнт у точці кристалізації — 1–2 K/мм). Методом Хармана [10] досліджено термоелектричні властивості монокристалів (рис. 4).

Співставлення температурних залежностей коефіцієнту термо-ЕРС засвідчує, що оптимізація умов синтезу вихідної шихти Ti_4TiS_4 звужує температурний інтервал максимальних додатних значень

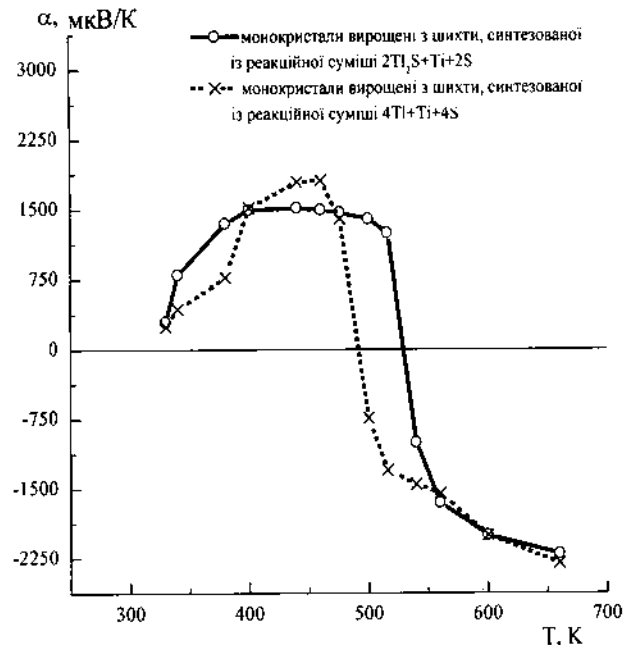


Рис. 4. Температурна залежність коефіцієнту термо-ЕРС Ti_4TiS_4 .

коефіцієнту термо-ЕРС на 60 градусів. Спостерігається також зменшення температури зміни знаку коефіцієнту термо-ЕРС. Однак негативний ефект зменшення робочого інтервалу температур компенсується вищими значеннями коефіцієнту термо-ЕРС у діапазоні температур 400–470 K.

Таким чином, за результатами проведених досліджень запропоновано спосіб синтезу однорідної вихідної шихти Ti_4TiS_4 без погіршення термоелектричних параметрів вирощених із неї монокристалічних взірців. Запропонований спосіб синтезу Ti_4TiS_4 робить цей матеріал конкурентноспроможним як за високими термоелектричними показниками, так і з технологічної точки зору.

РЕЗЮМЕ. Предложен новый способ синтеза Ti_4TiS_4 , изучено влияние технологических условий синтеза на термоэлектрические свойства Ti_4TiS_4 . Установлено, что оптимизация условий синтеза сужает температурный интервал максимальных позитивных значений коэффициента термо-ЭДС на 60 градусов, уменьшает температуру изменения знака термо-ЭДС. Негативный эффект уменьшения рабочего интервала температур компенсируется более высокими значениями коэффициента термо-ЭДС в диапазоне температур 400–470 K.

SUMMARY. It is offered a new way of synthesis of Ti_4TiS_4 and influence of technological conditions of synthesis on thermoelectric properties is studied. It is established, that optimisation of conditions of synthesis nar-

rows a temperature interval of the maximal positive values of factor thermo-EMF on 60 degrees, reduces temperature of change of a sign on factor thermo-EMF. The negative effect of reduction of a working interval of temperatures is compensated by great values of factor thermo-EMF in a range of temperatures 400—470 K.

1. *Сабов М.Ю., Беца В.В., Севрюков Д.В. та ін.* // Наук. вісн. УжНУ. Сер. Хім. -2003. -Вип. 9. -С. 74—76.
2. *Берг Л.Г.* Введение в термографию. -М.: Наука, 1969.
3. *Kabre S., Guillard M., Fhahaut S.* // C.R. Acad. Sci. Paris. -1974. -C278, № 16. -P. 1043—1046.

4. *Сабов М.Ю., Переш Є.Ю., Севрюков Д.В.* // Наук. вісн. УжНУ. Сер. Хім. -2002. -Вип. 7. -С. 19—21.
5. *Klepp K.O., Eulenberger G.* // Z. Naturforsch. -1984. -39b. -S. 705—712.
6. *Klepp K.O.* // Zeitschrift fuer Naturforschung, Teil B. Anorganische Chem. -1985. -40. -S. 229—234.
7. *Quint R., Boller H.* // Materials Res. Bull. -1987. -22. -P. 1499—1504.
8. *Горощенко Я.Г.* Химия титана. -Киев: Наук. думка, 1970.
9. *Декларац. пат. України № 70185-А 7С01G23/00, С01G15/00.* -Опубл. 15.09.2004; Бюл. № 9.
10. *Harman T.C., Cahn I.H., Logan M.I.* // J. Appl. Phys. -1959. -30, № 9. -P. 1351—1359.

Ужгородський національний університет

Надійшла 19.09.2006

УДК 546.185:542.91.712'47

Н.М. Антрапцева, Н.В. Ткачова, С.Г. Неділько, В.В. Бойко, О.В. Гоменюк

ВЗАЄМОДІЯ В СИСТЕМІ $\text{MnSO}_4\text{—ZnSO}_4\text{—K}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{—H}_2\text{O}$

Взаємодією в системі $\text{ZnSO}_4\text{—MnSO}_4\text{—K}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{—H}_2\text{O}$ вперше одержано неперервний твердий розчин гідратованих дифосфатів складу $\text{Mn}_{2-x}\text{Zn}_x\text{P}_2\text{O}_7\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, область гомогенності якого змінюється в межах $0 < x < 2.00$. Для синтезованих дифосфатів визначено кристалографічні, ІЧ-спектроскопічні та спектрально-люмінесцентні характеристики. Встановлено кореляції між їх змінами та складом твердого розчину. Розкрито особливості основних фрагментів кристалічної структури, що обумовлюють їх фізико-хімічні властивості.

Дифосфати мангану і цинку широко використовують як основу для створення різноманітних неорганічних матеріалів — люмінофорів, каталізаторів, інгібіторів корозії, мастильних матеріалів тощо [1, 2]. Застосування з цією метою твердих розчинів дифосфатів мангану і цинку, які у своєму складі містять обидва ці катіони, дозволить створювати матеріали з прогнозованим комплексом покращених фізико-хімічних та експлуатаційних характеристик.

Для практичної реалізації синтезу твердого розчину гідратованих дифосфатів мангану і цинку заданого складу необхідне знання кореляцій між умовами його одержання, складом і властивостями. Індивідуальні гідратовані дифосфати мангану (II) і цинку одержані як один з продуктів взаємодії в системах $\text{MnCl}_2\text{—K}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{—H}_2\text{O}$ [3] і $\text{ZnSO}_4\text{—K}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{—H}_2\text{O}$ [4, 5]. Будь-які дані про тверді розчини гідратованих дифосфатів мангану (II) і цинку в літературі відсутні.

Мета даної роботи — встановити склад та хімічну природу продуктів взаємодії в системі $\text{MnSO}_4\text{—ZnSO}_4\text{—K}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{—H}_2\text{O}$.

В якості вихідних реагентів використовували водні розчини сульфатів $\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ і $\text{MnSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ та дифосфату $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ марки ч.д.а. Взаємодію в системі $\text{MnSO}_4\text{—ZnSO}_4\text{—K}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{—H}_2\text{O}$ вивчали з використанням методу залишкових концентрацій [6]. Співвідношення осаджувача та йонів Mn^{2+} і Zn^{2+} ($n = \text{P}/\text{M}^{\text{II}}$) на відміну від класичного застосування даного методу фіксували, змінювали лише співвідношення між катіонами, що осаджуються, зберігаючи постійною їх сумарну концентрацію.

З урахуванням даних, одержаних під час конкретизації умов взаємодії у системах $\text{MnSO}_4\text{—K}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{—H}_2\text{O}$ і $\text{ZnSO}_4\text{—K}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{—H}_2\text{O}$ [7], параметрами, що забезпечують спільне осадження катіонів Mn^{2+} і Zn^{2+} в системі $\text{MnSO}_4\text{—ZnSO}_4\text{—K}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{—H}_2\text{O}$ визначено такі: співвідношення у складі вихідних розчинів ($n = \text{P}_2\text{O}_7^{4-}/\Sigma\text{Mn}^{2+}, \text{Zn}^{2+} = 0.2$; $K = \text{Mn}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ в межах $0.05 \leq K \leq 19.00$), початкова концентрація вихідних розчинів — 0.1 моль/л, тривалість контакту твердої фази з маточним розчином — за досягнення рівноваги, температурний інтервал взаємодії — 293—298 К.

© Н.М. Антрапцева, Н.В. Ткачова, С.Г. Неділько, В.В. Бойко, О.В. Гоменюк, 2007