

ДОНЕЦКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

МАСУД АМХЕМАД САЛАХ АЛЬРАГИГ

УДК 541.123.2

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИОКСИДОВ ТИТАНА И ОЛОВА
С ДВОЙНЫМИ ОКСИДАМИ $A^{III}B^{VO}_4$

(02.00.01 — неорганическая химия)

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

ДОНЕЦК 1992

ЛНБ України ім.В.Стефаника



00825693 (X)

ЛНБ України ім.В.Стефаника

МАТЕМАТИКА

УДК 517.51

ВЛИЯНИЕ ПЕРИОДА НА СВОЙСТВО
С ДВОИМЫМИ ПЕРИОДАМИ

(в журнале "Известия Академии наук СССР")

МАТЕМАТИКА

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ПОСРЕДСТВО
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ПОСРЕДСТВО

МАТЕМАТИКА

Работа выполнена на кафедре неорганической химии химического факультета Донецкого государственного университета.

Научные руководители: доктор хим. наук, профессор Гетьман Е. И.; канд. хим. наук, доцент Марченко В. И.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор Приседский В. В.; кандидат химических наук Волков В. И.

Ведущая организация — НИИРеактивэлектрон.

Защита состоится «18» февраля 1993 г. в 15⁰⁰ час. в ауд. № 313 на заседании специализированного совета К 068.06.02 при Донецком государственном университете по адресу: 340055, г. Донецк, ул. Щорса, 17а, 9 корпус ДонГУ, химический факультет.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Донецкого государственного университета.

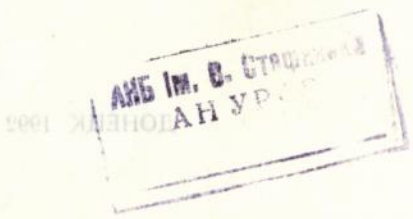
(химия неорганическая — 10.00.02)

Автореферат разослан «13» января 1993 г.

Ученый секретарь специализированного совета, кандидат химических наук, доцент Т. Т. ГОТЬМАНОВА

T. T. G.

ЛННБ України ім. В. Стефанива



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Известно, что закономерное и контролируемое изменение свойств наблюдается, преимущественно, в областях существования твердых растворов. Этим обусловлен значительный интерес к изучению возможности образования гомогенных областей на основе соединений, обладающих определенными ценными характеристиками. К таким соединениям относятся диоксиды титана и олова, которые проявляют повышенную коррозионную стойкость к воздействию различных агрессивных сред. Используя это свойство, путем модифицирования TiO_2 добавками оксидов металлов платиновой группы, созданы и применяются в промышленных масштабах электродные материалы для производства хлора, каустической соды и многих других продуктов.

Несмотря на практическое значение материалов на основе диоксидов титана и олова, в литературе содержатся, в основном сведения о влиянии однокомпонентных добавок. Сведения о влиянии сложнооксидных добавок малочисленны и носят несистематизированный характер несмотря на то, что возможности влияния на свойства TiO_2 или SnO_2 путем введения сложнооксидных добавок намного шире.

Цель работы. Определение областей изоморфных замещений в квазибинарных системах, состоящих из диоксидов титана или олова и двойных оксидов типа ABO_4 ($A - Al, Ga, In, Cr, Fe; B - V, Nb, Sb$) и предварительное изучение некоторых электрофизических образцов этих систем.

Научная новизна. Впервые изучено фазовое равновесие в 14 системах, образованных диоксидом титана или олова и двойными оксидами типа ABO_4 . Установлено, что в исследуемых системах реализуются три варианта фазовых соотношений: полная смесимость компонентов, ограниченная взаимная растворимость компонентов и ограниченная растворимость с образованием новой фазы переменного состава. Определено, что неограниченная смесимость наблюдается в системах с изоструктурными компонентами, причем различие в размерах замещающихся катионов в отдельных случаях достигает $\sim 24\%$. Для систем с ограниченной

растворимостью компонентов характерна асимметрия растворимости, причем большие области твердых растворов образуются на основе диоксида титана, то есть компонента с меньшим размером катиона. Показано, что в ряде систем, несмотря на изоструктурность компонентов и близость размеров замещающихся катионов, наряду с ограниченными твердыми растворами на основе компонентов образуются фазы переменного состава со структурой близкой к структуре рутила. Кроме того, сведения о наличии твердых растворов в системах диоксид титана (олова) — двойной оксид типа $A^{IV}B^{IV}O_4$ представляют значительный интерес с точки зрения теоретической кристаллохимии, поскольку в рассматриваемых объектах в эквивалентных позициях находятся катионы с существенно отличающимися формальными зарядами и размерами замещающихся частиц.

Практическое значение работы. Результаты экспериментального изучения фазовых равновесий в исследованных системах являются справочными данными, которые могут быть использованы при создании материалов заданного фазового состава. Полученные данные о зависимостях некоторых электрофизических характеристик от состава бинарных систем указывают на возможность их применения в различных областях. Так, например, в системах $TiO_2 - In(Cr, Fe)SbO_4$ при определенном соотношении компонентов образуются материалы, обладающие удельным электрическим сопротивлением на 3—5 порядков меньшим, чем в образцах системы $TiO_2 - RuO_4$ (с одинаковым количеством TiO_2), что открывает перспективу создания новых анодных материалов с гораздо большей электропроводностью и низкой стоимостью, чем наиболее эффективные современные материалы типа оксидных рутений — титановых анодов (ОРТА). В отдельных системах определены составы с высокими значениями диэлектрической проницаемости, что позволяет рекомендовать их для дальнейших исследований, направленных на выявление возможности применения их в качестве конденсаторных материалов.

Апробация работы. Основные результаты работы были доложены на научных конференциях Донецкого государственного университета в 1991 и 1992 гг., на XIII Украинской республиканской конференции по неорганической химии (г. Ужгород, 1992 г.).

Публикации. По результатам исследований опубликована 1 статья и 1 тезисы докладов, 1 статья — в печати.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, 4-х глав, выводов, списка использованной литературы (105 источников) и 1 приложения. Она изложена на 141 странице машинописного текста, включая 21 рисунок и 28 таблиц.

В работе защищаются: Результаты экспериментальных исследований фазовых равновесий в 17 системах (в 14 впервые изучае-

мых) с участием диоксидов титана (олова) и двойных оксидов ABO_4 ($A — Al, Ga, In, Cr, Fe; B — V, Nb, Sb$) и электрофизические свойства.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В обзоре литературы собраны, обобщены и проанализированы сведения о свойствах диоксидов титана и олова, о модифицировании их различными оксидными добавками, а также о возможностях их практического применения. Кроме того, приведены данные о свойствах и методах получения некоторых двойных оксидов типа ABO_4 (где $A=Al, Ga, In, Cr, Fe; B=V, Nb, Sb$). Показано также, что литературные сведения об изучении взаимодействия между диоксидами титана или олова с двойными оксидами приведенного выше состава весьма малочисленны и носят эпизодический характер.

1. Методы синтеза компонентов и методика исследования систем

Синтез компонентов (двойных оксидов типа ABO_4) проводили по керамической технологии с применением оксидов соответствующих металлов, а также методом осаждения с использованием растворимых солей необходимых металлов. Синтез керамическим методом проводили в несколько этапов, ступенчато, повышая температуру отжига от $800^\circ C$. Конечная температура не превышала $1200^\circ C$. Время отжига определяли исходя из экспериментальных данных о фазовом составе, который определяли при помощи рентгенофазового анализа (РФА). При получении компонентов совместным осаждением из растворов, полученные после осаждения осадки высушивали, измельчали и прокаливали при температурах, начиная с $400—600^\circ C$ и заканчивая при температуре не более $1000^\circ C$. Полноту синтеза определяли при помощи РФА. Для проверки состава соединений ABO_4 , получаемых керамическим методом, осуществляли постоянный контроль за изменением массы образцов, а при синтезе из растворов проводили химический анализ некоторых из них. Данные химического анализа (проведенного в НИИ реактивэлектрон) практически совпадали с теоретическими.

Изучение фазовых равновесий в системах проводили в несколько этапов на образцах, приготовленных: а) из заданных количеств индивидуальных оксидов; б) из оксидов титана или олова и предварительно синтезированных двойных оксидов ABO_4 . Кроме того, большинство систем с участием диоксида олова изучали на образцах, приготовленных методом совместного осаждения с применением тетрахлорида олова и растворимых солей требуемых трех- и пентавалентных металлов.

На первом этапе исследований устанавливали условия термического отжига образцов (верхнюю границу температуры отжига). Отжиг проводили при ступенчатом повышении температуры (с шагом 50—100°C). После каждой температуры (длительность отжига 6—8 часов) образцы анализировали при помощи РФА и определяли массу. При помощи этих исследований оценивали температуру начала взаимодействия компонентов. Если после прокаливании при очередной температуре устанавливали, что образцы уменьшаются в массе на величину более 1 масс.% или, исходя из данных РФА, происходило хотя бы незначительное разложение соединений ABO_4 на исходные оксиды, то конечную температуру отжига снижали на 50°C и фазовое равновесие изучали на вновь приготовленных образцах.

На втором этапе проводили изучение фазового состава образцов систем, прокаленных при максимальных возможных высоких температурах. После отжига в таких условиях образцы закаливали на массивных металлических (никелевых) пластинах. Длительность отжига устанавливали исходя из аналогичности данных фазового анализа образцов, прокаленных в течение различного времени.

В качестве основного метода исследования фазовых равновесий в изученных системах был применен РФА. Обзорный рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометрах УРС-50ИМ и ДРОН-2,0 с использованием отфильтрованного $Su_{K\alpha}$ -излучения. В зависимости от поставленных задач, скорости вращения счетчиков дифрактометров составляли 2,0—0,125 град./мин. В качестве эталонов использовали NaCl и кремний. Расчет параметров элементарных ячеек проводили, как правило, с привлечением МНК, как по полному набору отражений (в диапазоне θ от 10 до 75°), так и по рентгенограммам только отдельных участков. Во втором случае для съемок выбирали участки, содержащие не менее 6—8 однозначно индицируемых отражений, как правило, в области дальних углов. Отдельные образцы систем анализировали в МИРЭА на фокусирующей камере-монокроматоре FR-552. $Su_{K\alpha}$ -излучение, эталон — германий).

В большинстве исследованных систем были изучены зависимости удельного электрического сопротивления и диэлектрической проницаемости от состава образцов. В некоторых системах были изучены зависимости электросопротивления образцов от температуры. По таким данным в области собственной проводимости определены зависимости энергий активации проводимости от состава. Изучение электрофизических свойств проводили на керамических изделиях с нанесенными электродами из графита или серебра. Измерение свойств проводили на Е7-4, Е7-8, Е7-15.

2. Системы типа $\text{AO}_2 - \text{A}'\text{O}_2$

Система $\text{TiO}_2 - \text{SnO}_2$. Изучение фазовых равновесий проводили на образцах, приготовленных керамическим методом и совместным осаждением из растворов. Конечная температура отжига составляла 1300°C . Как установлено, в исследуемом интервале температур в системе образуются ограниченные области твердых растворов на основе обоих компонентов, однако их области не одинаковы для образцов, полученных различными методами. В образцах, полученных совместным осаждением, установлены более широкие области растворимости, совпадающие с литературными данными [1]. Однако в обоих случаях растворимость на основе диоксида титана несколько больше, чем на основе диоксида олова, несмотря на то, что размер иона Ti^{4+} меньше размера Sn^{4+} .

Система $\text{TiO}_2 - \text{RuO}_2$. На образцах, приготовленных керамическим способом, заметного взаимодействия компонентов не установлено вплоть до температуры 1100°C , а нагревание при более высокой температуре приводит к убыли массы образцов. На образцах, синтезированных методом совместного осаждения установлено, что на основе диоксида титана образуется ограниченный твердый раствор с концентрацией не более 10 мол. % диоксида рутения. При изучении зависимости электрофизических свойств от состава установлено, что удельное электрическое сопротивление резко уменьшается в области составов от 0 до 10 мол. % RuO_2 , затем до содержания 40 мол. % RuO_2 — практически не изменяется (с большим содержанием диоксида рутения образцы не готовились).

Система $\text{SnO}_2 - \text{RuO}_2$. Изучение взаимодействия компонентов проводили на образцах, полученных как по керамической технологии, так и совместным осаждением. По данным фазового анализа (с учетом чувствительности к компонентам), а также на основании данных о зависимости параметров элементарных ячеек от состава, в системе заметных областей твердых растворов не образуется, электрофизические свойства образцов не исследованы вследствие их плохой спекаемости.

3. Системы типа $\text{A}'\text{O}_2 - \text{ABO}_4$

Системы $\text{TiO}_2 - \text{ASbO}_4$ ($\text{A} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Cr}, \text{Fe}$). На рентгенограммах прокаленных образцов всех систем содержатся отражения только от одной фазы типа рутила. Величины углов скольжения при переходе от TiO_2 к соединениям ABO_4 постепенно изменяются. Эти изменения для каждой из исследуемых систем носят свои характерные особенности, что заметно проявляется на зависимостях параметров элементарных ячеек от составов. Так, в системе $\text{TiO}_2 - \text{AlSbO}_4$ на указанной зависимости наблюдается перегиб, отвечающий составу 70 мол. % диоксида титана. В системе

$\text{TiO}_2 - \text{GaSbO}_4$ на зависимостях параметров элементарных ячеек от состава наблюдаются, по меньшей мере, два перегиба, а в системах с участием InSbO_4 , CrSbO_4 и FeSbO_4 перегибов не наблюдается. Изменение происходит по кривым с положительным отклонением от правила Вегарда и только в системе $\text{TiO}_2 - \text{CrSbO}_4$ параметр «с» изменяется по зависимости, близкой к линейной. С изменением состава образцов, кроме смещения линий, происходит и их уширение в средних составах систем. В системе $\text{TiO}_2 - \text{AlSbO}_4$ происходило уширение линий с индексами $hk0$, а в системе $\text{TiO}_2 - \text{GaSbO}_4$ — с индексами 001 . Такое уширение могло свидетельствовать или о неоднородности образцов, или о появлении сверхструктурных отражений. Однако съемки рентгенограмм некоторых составов системы $\text{TiO}_2 - \text{GaSbO}_4$ на фокусирующей камере-монокроматоре показали, что образцы не содержат дополнительных отражений. Полученные экспериментальные данные указывают, что в системе $\text{TiO}_2 - \text{AlSbO}_4$ образуются ограниченные области твердых растворов на основе компонентов, а в системах $\text{TiO}_2 - \text{ASbO}_4$ ($A = \text{In}, \text{Cr}, \text{Fe}$) реализуется неограниченная смешимость. Для системы $\text{TiO}_2 - \text{GaSbO}_4$ однозначно интерпретировать данные фазового анализа не представилось возможным.

При изучении некоторых электрофизических характеристик образцов от состава установлено, что на кривых зависимостей диэлектрической проницаемости и удельного электросопротивления наблюдаются перегибы, которые коррелируют с данными фазового состава. Так, в системе $\text{TiO}_2 - \text{AlSbO}_4$ в области составов от 0 до 30 мол. % AlSbO_4 $\lg \rho$ заметно уменьшается, затем остается практически неизменным, что указывает на изменение свойств в области существования твердого раствора на основе TiO_2 . В системе $\text{TiO}_2 - \text{GaSbO}_4$ ε уменьшается при введении второго компонента в количестве до 10 мол. %, затем резко увеличивается и образец с 20 мол. % GaSbO_4 обладает значением ε сравнительно большей величины, чем образцы соседних составов. Такая зависимость воспроизводилась на образцах нескольких серий. Удельное электросопротивление образцов, измеренное как при комнатной температуре, так и в области собственной проводимости (выше 450°C) также изменяется не монотонно. В области составов от 0 до 10 мол. % GaSbO_4 возрастает, а затем резко снижается и при содержании более 20 мол. % GaSbO_4 снова растет. Величина энергии активации проводимости, рассчитанная для интервала температур $500-700^\circ\text{C}$ изменяется по сходной зависимости. На зависимостях параметров элементарных ячеек наблюдается перегиб, который отвечает составу с ~ 20 мол. % GaSbO_4 .

При изучении электрофизических свойств в других системах этой группы было установлено, что удельное электросопротивление диоксида титана резко уменьшается при введении определен-

ных количеств двойных оксидов. Самое существенное изменение удельного электросопротивления ($\Delta \lg \rho \sim 8$) наблюдается при добавлении к $\text{TiO}_2 \sim 20$ мол. % InSbO_4 или ~ 30 мол. % FeSbO_4 .

Системы $\text{TiO}_2 - \text{ANbO}_4$ ($A = \text{Cr, Fe}$). По данным РФА в системе $\text{TiO}_2 - \text{CrNbO}_4$ реализуется неограниченная смесимость компонентов. На зависимости параметров элементарных ячеек от состава наблюдается положительное отклонение от правила Вегарда. В системе $\text{TiO}_2 - \text{FeNbO}_4$ образуются ограниченные области твердых растворов, причём на основе диоксида титана с содержанием до 70 мол. % FeNbO_4 , а на основе двойного оксида ниобия-железа — до 5 мол. % диоксида титана. При изучении электрофизических свойств было показано, что в системе $\text{TiO}_2 - \text{CrNbO}_4$ $\lg \rho$ и ε изменяются без экстремумов, что может служить подтверждением образования в системе неограниченного твердого раствора. В системе $\text{TiO}_2 - \text{FeNbO}_4$ по мере удаления от компонентов $\lg \rho$ уменьшается, а ε увеличивается до составов с соотношением компонентов 1 : 1, после чего практически не изменяются. Необходимо отметить, что значение диэлектрической проницаемости достигает ~ 33000 при содержании ~ 50 мол. % FeNbO_4 .

Системы $\text{SnO}_2 - \text{ASbO}_4$ ($A = \text{Al, Ga, In, Cr, Fe}$). При изучении фазовых равновесий на образцах, приготовленных по керамической технологии было показано, что в системе $\text{SnO}_2 - \text{GaSbO}_4$ полной смесимости компонентов не наблюдается. По данным РФА в области составов, прилегающих к SnO_2 , гомогенная область обнаружена в составах, содержащих не более 4 мол. % GaSbO_4 . При содержании от 96 до 80 мол. % SnO_2 на рентгенограммах наблюдаются отражения от диоксида олова с практически неизменяющимися значениями межплоскостных расстояний. Наряду с ними присутствуют отражения от новой фазы со структурой, весьма сходной со структурой рутила. В области, прилегающей к GaSbO_4 , наблюдали отражения только от GaSbO_4 , а на рентгенограммах образцов с содержанием от 30 до 60 мол. % SnO_2 на пиках наблюдаются перегибы, которые свидетельствуют о двухфазности образцов. Съёмки на FR-552 также подтвердили неоднородность образцов в этой области составов. Таким образом, исходя из данных фазового анализа, следовало, что в системе $\text{SnO}_2 - \text{GaSbO}_4$ наряду с ограниченными областями твердых растворов на основе компонентов, образуется еще и новая фаза со структурой, близкой к структуре компонентов. Причем, обнаруженная фаза имеет переменный состав, поскольку параметры ее элементарной ячейки (достаточно надежно индицируемые в тетрагочальной установке) изменяются с изменением состава. Частичным подтверждением образования в системе новой фазы переменного состава является характер зависимости ε от состава. В областях, прилегающих к компонентам системы, диэлектрическая проницаемость очень ма-

ло изменяется, а в середине системы возрастает, достигая значения на порядок выше, чем для GaSbO_4 . Очень близкий фазовый состав и сходные зависимости параметров элементарных ячеек и электрофизических свойств от состава установлены и для системы $\text{SnO}_2 - \text{FeSbO}_4$ на образцах, полученных по керамической технологии. Изучение фазовых соотношений в системах $\text{SnO}_2 - \text{ASbO}_4$ ($A = \text{Al}, \text{Cr}$) на образцах, полученных керамическим методом, затруднено, поскольку при температурах выше 1200°C происходит разложение AlSbO_4 и CrSbO_4 на оксиды, а отжиг смесей ниже указанной температуры не позволяет достичь равновесного состояния за время прокаливания, не превышающее 50—100 часов, о чем свидетельствует одновременное присутствие на рентгенограммах образцов средних составов систем отражений, по меньшей мере, от трех фаз (двух компонентов и новой фазы со структурой, близкой к структуре компонентов). Исходя из этого, указанные системы, а также и системы с участием GaSbO_4 , InSbO_4 и FeSbO_4 были изучены на образцах, полученных совместным осаждением. На рентгенограммах образцов всех систем наблюдаются отражения только от одной фазы, кристаллизующейся в структурном типе рутила. Зависимости параметров элементарных ячеек от состава всех систем, за исключением системы $\text{SnO}_2 - \text{AlSbO}_4$, имеют сходный характер (на кривой зависимости наблюдается излом, приходящийся на состав, содержащий ~ 80 мол. % диоксида олова). В системе $\text{SnO}_2 - \text{InSbO}_4$ параметр «а» в средних составах системы увеличивается и достигает значений, превышающих значения для компонентов на величину, большую 3σ . В системе $\text{SnO}_2 - \text{AlSbO}_4$ установлено существование двухфазной области в составах с содержанием 20—30 мол. % AlSbO_4 . Однако общий вид зависимости параметров от состава сходный с аналогичными зависимостями для других систем.

Измерением удельного электрического сопротивления образцов этих систем установлено, что с введением второго компонента $\lg \rho$ диоксида олова увеличивается (лишь для системы $\text{SnO}_2 - \text{InSbO}_4$ практически не изменяется).

Системы $\text{SnO}_2 - \text{InVO}_4$ ($V = \text{V}, \text{Nb}$). На основании результатов фазового анализа установлены ориентировочные области твердых растворов на основе компонентов, которые составляют не более 4 и 2 мол. % InVO_4 и InNbO_4 соответственно на основе диоксида олова и не более 1 и 2 мол. % SnO_2 на основе соответственно InVO_4 и InNbO_4 . При изучении электрофизических свойств было установлено, что удельное электросопротивление диоксида олова резко увеличивается при добавлении к нему нескольких мол. % InVO_4 или InNbO_4 , а при дальнейшем увеличении содержания второго компонента $\lg \rho$ изменяется незначительно.

4. Обсуждение результатов

Анализ полученных экспериментальных данных показал, что изученные системы можно разделить на три группы:

1. Системы с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии.

2. Системы с ограниченными областями твердых растворов на основе компонентов.

3. Системы, в которых кроме твердых растворов на основе компонентов обнаружено или предполагается существование новых фаз со структурой, сходной со структурой рутила.

К первой группе систем относятся системы $TiO_2 - ASbO_4$ ($A = In, Cr, Fe$) и $TiO_2 - CrNbO_4$. Для них характерно образование однофазных образцов во всем интервале составов и постепенное изменение параметров элементарных ячеек при переходе от одного компонента к другому.

Ко второй группе систем отнесены: $TiO_2 - SnO_2$; $TiO_2 - RuO_2$, $SnO_2 - RuO_2$, $SnO_2 - InVO_4$, $SnO_2 - InNbO_4$, $TiO_2 - AlSbO_4$ и $TiO_2 - FeNbO_4$ (таблица). В системах с участием только диоксидов титана, олова и рутения образуются узкие области твердых растворов (несколько большая растворимость в системе $TiO_2 - SnO_2$ объясняется более высокой температурой отжига образцов). В системах с участием двойных оксидов на пределы смесимости заметное влияние оказывают тип структуры и размерный факторы. Меньшие области твердых растворов в системах $SnO_2 - InVO_4$ ($B = V, Nb$) по сравнению с системой $TiO_2 - AlSbO_4$ объясняется тем, что $InVO_4$ не изоструктурен со SnO_2 , а также и тем, что относительные различия в размерах замещающихся частиц в первых двух системах составляют 6 и 18%, а в системе с участием TiO_2 — только 1 и 3%.

Таблица

Области растворимости в системах с ограниченной смесимостью компонентов

Системы	Области растворимости (мол.%) на основе		Конечная температура отжига, °C	Относительное различие радиусов замещающ. ионов, %
	I компон.	II компон.		
$TiO_2 - SnO_2$	30	20	1300	11
$TiO_2 - RuO_2$	12	—	1100	1
$SnO_2 - RuO_2$	<3	<2	1100	9
$SnO_2 - InVO_4$	<4	<1	1150	13 и 18
$SnO_2 - InNbO_4$	<2	<2	1200	13 и 6
$TiO_2 - AlSbO_4$	50	<5	1175	3 и 1
$TiO_2 - FeNbO_4$	70	<5	1200	3 и 3

К третьей группе отнесены системы $\text{SnO}_2 - \text{ASbO}_4$ ($A = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Cr}, \text{Fe}$) и $\text{TiO}_2 - \text{GaSbO}_4$. При изучении фазовых равновесий в системах $\text{SnO}_2 - \text{ASbO}_4$ ($A = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Cr}, \text{Fe}$) на образцах, полученных керамическим способом, в средних составах систем обнаружены фазы со структурой рутила, параметры элементарных ячеек которых близки к параметрам компонентов. Вследствие этого, большинство линий новых фаз и компонентов накладываются, что затрудняет фазовый анализ систем. Все эти новые фазы имеют переменный состав, так как величины их межплоскостных расстояний изменяются с изменением состава образцов. Кроме того, для этих новых фаз характерна большая ширина отражений (и меньшая интенсивность) на рентгенограммах в сравнении с компонентами и твердыми растворами на основе компонентов.

Полученные результаты можно объяснить двояким образом: либо в системах по кинетическим причинам твердые растворы первоначально образуются в средней части систем, а не в областях, прилегающих к компонентам; либо в системах образуются новые соединения со структурой рутила. Для уменьшения влияния кинетических параметров, образцы были приготовлены методом совместного осаждения. Фазовые отношения при этом во всех системах стали несколько иными, что действительно подтвердило большую неравновесность образцов, полученных керамическим методом. В образцах, полученных из растворов, области твердых растворов заметно расширились, вследствие чего практически во всех составах систем обнаружена только одна рутильная фаза. Однако и этот факт может быть интерпретирован таким образом: либо в системах образовались неограниченные ряды твердых растворов; либо области морфотропных переходов между компонентами и новыми фазами стали узкими и не поддаются экспериментальному обнаружению. Следовательно, по данным только фазового анализа, однозначные выводы сделать невозможно. Привлечение данных о зависимостях некоторых электрофизических свойств от состава этих систем позволяет с большей вероятностью рассматривать вариант об образовании новых фаз. Так, в системе $\text{SnO}_2 - \text{GaSbO}_4$ в области существования только новой фазы (вблизи состава с соотношением компонентов 1:1) величина диэлектрической проницаемости на порядок выше, чем в областях, прилегающих к компонентам. Кроме того, в составах с высокими значениями ϵ на рентгенограммах, полученных на камере-монокроматоре обнаружено расщепление линий с индексами 001 и 211, что может свидетельствовать об упорядочении атомов и появлении сверхструктурных отражений.

Важно отметить, что зависимости параметров элементарных ячеек образцов, полученных совместным осаждением, почти во

всех случаях имеют перегиб в области ~ 80 мол. % диоксида олова, а в системе $\text{SnO}_2 - \text{InSbO}_4$ имеется максимум параметра «а». Подобные явления ранее были обнаружены при изучении систем $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$, $\text{V}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$, $\text{Ba}_6\text{Ti}_{2-x}\text{Nb}_x\text{Nb}_8\text{O}_{30}$, $\text{TiO}_2 - \text{FeTaO}_4/2$. Наличие перегибов авторы объясняли либо атомным упорядочением, либо изменением электронной конфигурации замещающихся частиц.

Известно, что структурный тип рутила склонен к образованию гомологических рядов типа $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ (где $n=15-50$), для части членов которого (при больших значениях n) «очень трудно добиться равновесных условий и интерпретация дифракционных данных для очень большой косоугольной элементарной ячейки ограничена сравнительно слабой разрешающей способностью даже наиболее точных рентгеновских камер с фокусирующим устройством» /3/. Поэтому можно предположить, что в третьей группе систем происходит такого рода упорядочение, приводящее к расщеплению линий на дифрактограммах, то есть образуются соединения со структурой сдвига или гомологических рядов оксидов.

В заключение необходимо отметить, что исследование электрофизических свойств оказалось полезным не только с точки зрения дополнения результатов рентгенографического исследования, но позволило предположить, что некоторые составы изученных систем могут оказаться полезными и с точки зрения их практического применения. Так, в системе $\text{TiO}_2 - \text{FeNbO}_4$ в средней части диэлектрическая проницаемость образцов составляет ~ 30000 , что указывает на возможность дальнейшего изучения на предмет использования в качестве конденсаторного материала. В системах $\text{TiO}_2 - \text{ASbO}_4$ ($A=\text{In, Cr, Fe}$) установлено существенное снижение удельного электросопротивления диоксида титана (на 3—8 порядков) при введении в него определенных количеств двойных оксидов, что открывает перспективу применения составов на основе этих систем в качестве анодных или электродных материалов.

ВЫВОДЫ

1. Методами рентгенофазового анализа с привлечением методов исследования электрофизических свойств установлены фазовые соотношения в субсолидусной области систем: $\text{AO}_2 - \text{A}'\text{O}_2$, где $A, A'=\text{Ti, Sn, Ru}$ и $\text{AO}_2 - \text{A}''\text{BO}_4$, где $A=\text{Ti, Sn}$; $A''=\text{Al, Ga, In, Fe, Cr}$; $B=\text{V, Nb, Sb}$) в интервале температур 1100—1300°C.

2. Установлено, что в системах $\text{TiO}_2 - \text{SnO}_2$, $\text{TiO}_2 - \text{RuO}_2$, $\text{SnO}_2 - \text{RuO}_2$, $\text{SnO}_2 - \text{InVO}_4$, $\text{SnO}_2 - \text{InNbO}_4$, $\text{TiO}_2 - \text{AlSbO}_4$ и $\text{TiO}_2 - \text{FeNbO}_4$ в исследуемом интервале температур образуются только ограниченные области твердых растворов различной про-

тяженности. Показано, что для этих систем характерна асимметрия растворимости — большие области твердых растворов образуют соединения с меньшими размерами катионов (TiO_2), а в области растворимости в системах определяются размерным фактором.

3. Показано, что в системах $\text{TiO}_2 - \text{InSbO}_4$, $\text{TiO}_2 - \text{CrSbO}_4$, $\text{TiO}_2 - \text{FeSbO}_4$ и $\text{TiO}_2 - \text{CrNbO}_4$ образуются непрерывные ряды твердых растворов, для которых характерно положительное отклонение от правила Вегарда, кроме системы $\text{TiO}_2 - \text{CrSbO}_4$, в которой параметр «с» изменяется линейно с изменением состава.

4. На основе анализа фазового состава, ширины линий на рентгенограммах, характера изменения параметров элементарных ячеек от состава, расщепления отражений от некоторых плоскостей, а также изменения электрофизических свойств керамики от состава, высказано предположение, что в системах $\text{SnO}_2 - \text{AlSbO}_4$, $\text{SnO}_2 - \text{GaSbO}_4$, $\text{SnO}_2 - \text{CrSbO}_4$, $\text{SnO}_2 - \text{InSbO}_4$, $\text{SnO}_2 - \text{FeSbO}_4$ и $\text{TiO}_2 - \text{GaSbO}_4$ наряду с твердыми растворами на основе компонентов образуются фазы переменного состава со структурой, близкой к структуре рутила (типа гомологических рядов оксидов титана).

5. Установлено, что удельное электросопротивление керамики на основе диоксида титана в большинстве систем с увеличением содержания второго компонента существенно (на 3—8 порядков) уменьшается, на основе диоксида олова — возрастает. Лишь в системе $\text{TiO}_2 - \text{AlSbO}_4$ величина удельного электросопротивления практически постоянна во всем интервале составов.

6. Показано, что керамика на основе систем $\text{TiO}_2 - \text{FeSbO}_4$, $\text{TiO}_2 - \text{CrSbO}_4$ и $\text{TiO}_2 - \text{InSbO}_4$ обладает удельным электросопротивлением на 4—5 порядков меньшим, чем керамика системы $\text{TiO}_2 - \text{RuO}_2$. Это открывает перспективу создания новых материалов с гораздо большей электропроводностью и низкой стоимостью, чем наиболее эффективные современные анодные материалы типа ОРТА, создаваемые на составах системы $\text{TiO}_2 - \text{RuO}_2$.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Галахов Ф. Я., Косулина Г. И., Полякова, И. Г. Метастабильность и нестабильность твердых растворов на примере модельной системы $\text{TiO}_2 - \text{SnO}_2$ // Изв. АН СССР. Неорг. материалы.— 1991.— Т. 27, № 6.— С. 1269.
2. Базуев Г. В., Швейкин Г. П. Сложные оксиды элементов с доэвтектическими d- и f-оболочками.— М.: Наука, 1985.— 238 с.
3. Уэдсли А. Д. Неорганические нестехиометрические соединения. В сб.: Нестехиометрические соединения.— М.: Химия. 1971.— С. 114.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

1. Гетьман Е. И., Альрагиг Салах М. М., Марченко В. И. Взаимодействие в системе $\text{SnO}_2 - \text{GaSbO}_4$ // Журн. неорган. химии.— 1992.— Т. 37, № 4.— С. 894.

2. Гетьман Е. И., Марченко В. И., Альрагиг Салах М. М. Твердые растворы в системах $\text{GaSbO}_4 - \text{TiO}_2$ (SnO_2) // XIII Украинская конференция по неорганической химии.— Ужгород, 1992 г.: Тез. докладов.— Т. 1, С. 24.

3. Гетьман Е. И., Альрагиг Салах М. М., Марченко В. И. Взаимодействие в системе $\text{TiO}_2 - \text{GaSbO}_4$ // Журн. неорган. химии (в печати).

Подп. в печать 21.12.92. Формат 60x84^{1/8}. Бумага типограф. Высокая печать.
Лит. № 16. Заказ № 103. Тираж 120 экз. Заказ 9-7352.
Издательство ДОНГУ, г. Донецк, ул. Шахтёрская, 172. Контактный факс: 2-7352.

АН УРСР
И. В. Стефанюк

ДМДПД 340050, Донецк, ул. Артёма, 98

26977

469717

AB 26.416

AB 26.416

UNIVERSITY OF MICHIGAN LIBRARY