

УДК 546.631'881'21

ХИМИЯ

Ю. Я. МИХАЙЛОВ, Б. И. ПОКРОВСКИЙ, Л. Н. КОМИССАРОВА

НОВЫЕ ФАЗЫ В СИСТЕМЕ Sc — V — O

(Представлено академиком В. И. Спицыным 17 VII 1970)

Сведения о взаимодействии окиси скандия с окислами ванадия V_2O_3 и VO_2 ограничиваются данными ⁽¹⁾ по получению и некоторым свойствам соединения $ScVO_3$ со структурой Mn_2O_3 . Между тем изучение системы Sc — V — O представляет несомненный интерес, так как с уменьшением различия в ионных радиусах скандия и металла ($Me = Ti, Zr, Hf$) возможно образование ряда новых фаз на основе окислов указанных элементов ⁽²⁾.

В настоящей работе представлены результаты изучения фазовых равновесий в части системы Sc — V — O, построенной на основе окислов скандия (3+) и ванадия (3+, 4+). Исходными препаратами служили Sc_2O_3 марки ОС-99, V_2O_3 марки х.ч. и V_2O_5 , полученный восстановлением водородом пентаоксида ванадия. Рентгенофазовый анализ образцов проводился по методу порошка на дифрактометре ДРОН-1 с применением фильтрованного $Co K_{\alpha}$ -излучения.

При изучении разреза $Sc_2O_3 - V_2O_3$ образцы готовили смешиванием окислов V_2O_3 и Sc_2O_3 в требуемом соотношении; для получения гомогенной смеси их прокаливали на воздухе при температурах 620—700° (50 час.), а затем отжигали в атмосфере водорода до установления равновесия. В процессе синтеза образцы неоднократно растирали, прессовали в таблетки и отжигали повторно. Фазовые равновесия изучались в интервале температур 1000—1500°.

В системе $Sc_2O_3 - V_2O_3$ образуются только твердые растворы на основе исходных окислов. Протяженность кубического твердого раствора на основе окиси скандия при 1000° составляет 46 мол. % Sc_2O_3 (от 100 до 54 мол. %). Параметр кристаллической решетки смешанных окислов при этом уменьшается от 9,844 для чистой Sc_2O_3 до 9,634 Å в области насыщения. Растворимость окиси скандия в V_2O_3 значительно меньше и при 1000° составляет 5 мол. % Sc_2O_3 . Параметры кристаллической решетки твердого раствора V_2O_3 в гексагональной установке изменяются от $a = 4,946$, $c = 13,976$ Å для чистой V_2O_3 до $a = 4,955$, $c = 14,003$ Å в области насыщения. Между твердыми растворами имеется двухфазная область, которая сокращается с повышением температуры: при 1500° она ограничена составами 44—14 мол. % Sc_2O_3 . Параметры решетки твердых растворов изменяются линейно в зависимости от состава. Таким образом, рассматриваемое в работе ⁽¹⁾ $ScVO_3$ не является индивидуальным соединением, а представляет собой твердый раствор V_2O_3 в окиси скандия, состав которого соответствует 50 мол. % Sc_2O_3 , параметр решетки $a = 9,613$ Å.

При исследовании системы $Sc_2O_3 - VO_2$ образцы готовили из окислов Sc_2O_3 , V_2O_3 и V_2O_5 . Отдельные составы были приготовлены с использованием двуокиси ванадия VO_2 . Последнюю получали из окислов в запаянной кварцевой ампуле при температуре 700—900° по реакции $V_2O_3 + V_2O_5 = 4VO_2$. Смеси окислов, взятых в необходимом соотношении, прессовали в таблетки и отжигали в вакуированных кварцевых ампулах при различных температурах до установления равновесия. После термической обработки образцы резко охлаждали на воздухе. Фазовые равновесия изучены в интервале температур 700—1200°.

В исследованной системе образуется соединение Sc_2VO_5 , которое не имеет структурных аналогов среди известных соединений типа Me_2O_5 . Его структура является производной от структуры флюорита. Рентгенограмма соединения с учетом основных (флюоритных) и сверхструктурных линий может быть проиндексирована в тетрагональной решетке с параметрами элементарной ячейки $a = a_0\sqrt{2} = 6,954$, $c = 3a_0 = 14,572 \text{ \AA}$ (a_0 — параметр исходной флюоритной матрицы) и $z = 8$ (см. табл. 1). Пикнометрическая плотность $4,10 \text{ г/см}^3$, рентгенографическая $4,17 \text{ г/см}^3$.

Таблица 1

Индексирование рентгенограммы соединения Sc_2VO_5

№№ п.п.	hkl	I	$d, \text{ \AA}$	$1/d_{\text{эксп}}^2 \cdot 10^4$	$1/d_{\text{выч}}^2 \cdot 10^4$
1	002	<1	7,28	188	188
2	112	1	4,11	590	602
3	113	2	3,42	852	838
4	201	5	3,37	876	874
5	211	<1	3,03	1084	1081
6	203	100	2,826	1251	1251
7	220	4	2,458	1654	1654
8	006	3	2,4305	1693	1695
9	222	1	2,327	1846	1843
10	205	1	2,2358	2000	2004
11	223	3	2,1955	2075	2078
12	224	4	2,0382	2407	2408
13	320	2	1,9353	2670	2688
14	322	4	1,8699	2860	2877
15	008	<1	1,8211	3015	3014
16	207	1	1,7848	3139	3135
17	400	8	1,7384	3309	3309
18	226	20	1,7289	3345	3350
19	402	1	1,6910	3497	3497
20	403	1	1,6364	3734	3733
21	109	1	1,5823	3996	4020
22	421	1	1,5456	4186	4183
23	334	2	1,4956	4470	4476
24	423	10	1,4805	4562	4560
25	209	7	1,4683	4638	4642
26	219	2	1,4363	4847	4849
27	406	2	1,4135	5006	5006

Для приведения формулы соединения Sc_2VO_5 в соответствие со стехиометрией флюорита (MeO_2) в ее состав должны быть включены кислородные вакансии, и, таким образом, формула будет иметь вид $\text{Sc}_2\text{VO}_5 \square$, где \square — кислородная вакансия. В элементарной ячейке соединения содержится 8 формульных единиц Sc_2VO_5 , т. е. в ячейке находится 16 ионов скандия, 8 ионов ванадия и 40 ионов кислорода; 8 узлов анионной части решетки оказываются вакантными. Анионные вакансии, по всей вероятности, равномерно распределены вдоль вертикально расположенных кислородных слоев. На это указывает небольшое «проседание» решетки вдоль оси c ($\frac{c}{a} \frac{\sqrt{2}}{3} = 0,98$, т. е. меньше единицы).

Замещение части скандия на ванадий в Sc_2O_3 приводит к образованию твердого раствора на основе окиси скандия. Протяженность его при 1000° составляет 10 мол. % Sc_2O_3 . Параметр кристаллической решетки при этом меняется от 9,844 для чистой Sc_2O_3 до 9,820 \AA в области насыщения. С ростом температуры область твердого раствора увеличивается незначительно. Образование твердых растворов на основе VO_2 не установлено.

Таким образом, проведенное исследование позволило установить фазовые равновесия в псевдобинарных системах $\text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$ и $\text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{VO}_2$. Интересно отметить, что V_2O_5 в данном случае ведет себя аналогично полу-

торной окиси железа (Fe_2O_3), которая также образует с Sc_2O_3 широкие области ограниченных твердых растворов (¹). Структура образующегося соединения Sc_2VO_5 построена по флюоритному мотиву, характерному для соединений $n\text{Sc}_2\text{O}_3 \cdot m\text{MeO}_2$, где $\text{Me} = \text{Sn}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$. Однако в данном случае имеет место новый вариант анионного упорядочения, отличный от ранее установленных для соединений типа пирохлора (⁴) и гексагональных фаз Me_xO_2 ($x = 11-13$) (⁵).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
15 VII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. F. Reid, M. J. Sienko, *Inorg. Chem.*, **6**, 3, 521 (1967). ² Б. И. Покровский, Ю. Я. Михайлов, Л. Н. Комиссарова, *ДАН*, **190**, № 5, 1117 (1970).
³ J. Cossedanne, H. Foustier, *C. R.*, **250**, 2898 (1960). ⁴ O. Knop, F. Brisse, L. Costelir, *Canad. J. Chem.*, **43**, 2812 (1965). ⁵ M. R. Thornberg, D. I. M. Bevan, I. Graham, *Acta crystallogr.*, **24**, 1183 (1968).