

Р. Ф. БАЛАБАЕВА, И. А. ВАСИЛЬЕВА,
член-корреспондент АН СССР Я. И. ГЕРАСИМОВ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ДЕФЕКТНАЯ СТРУКТУРА
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $V_{0,99}Ti_{0,01}O_{1,5+x}$ ПРИ ВЫСОКИХ
ТЕМПЕРАТУРАХ

Полутораокиси ванадия и титана, кристаллизующиеся в структуре корунда, имеют заметные области гомогенности: $VO_{1,500}$ — $VO_{1,5+y}$ (при 1273 К и 1373 К $y=0,020$ и 0,028 соответственно) ⁽¹⁾, $TiO_{1,49}$ — $TiO_{1,51}$ при 1423 К ⁽²⁾ и $TiO_{1,425}$ — $TiO_{1,575}$ при 1673 К ⁽³⁾. Фазовая диаграмма системы V_2O_3 — Ti_2O_3 исследовалась методом рентгенографии в работах ⁽⁴⁻⁶⁾. Было установлено, что в этой системе при высоких температурах образуется непрерывный ряд твердых растворов на основе структуры корунда, периоды решеток которых плавно изменяются с составом. Термодинамические свойства твердых растворов $V_{1-y}Ti_yO_{1,5+x}$ в зависимости от x и y до настоящего времени не определялись. Ранее ⁽¹⁾ нами определены парциальные термодинамические свойства нестехиометрической $VO_{1,5+x}$ ($x=0,008$ —0,021) в интервале температур 1190—1360 К и было показано, что наиболее вероятной дефектной структурой $VO_{1,5+x}$ является кислород в междоузлиях. Исходя из этого, были рассчитаны энергии образования (E_i) и взаимодействия (E_{ii}) дефектов, частота колебаний ионов кислорода в решетке (v_i) и характеристическая температура (θ_i), усредненные по составу и температуре.

Целью данной работы было определение зависимостей $\overline{\Delta G_{O_2}}(x)$, $\overline{\Delta H_{O_2}}(x)$ и $\overline{\Delta S_{O_2}}(x)$ твердого раствора $V_{0,99}Ti_{0,01}O_{1,5+x}$ в интервале температур 1223—1323 К и $x=0,008$ —0,017. В предположении, что добавление 1% $TiO_{1,5}$ не изменяет дефектную структуру нестехиометрической $VO_{1,5+x}$ (кислород в междоузлиях), рассчитаны E_i , E_{ii} , v_i и θ_i указанного твердого раствора.

Для исследования был выбран метод э.д.с. с твердым электролитом и разделенным газовым пространством электродов. Измерялись э.д.с. следующих ячеек:

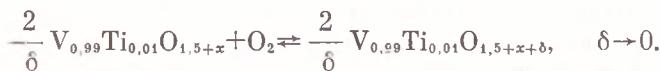


где $x=0,008$; 0,009; 0,010; 0,011; 0,017, $Fe, Fe_{0,95}O$ — электрод сравнения ⁽⁷⁾. Число переноса анионов электролита, определенное с помощью стандартной ячейки, было равно единице. Исследуемые препараты $V_{0,99}Ti_{0,01}O_{1,5+x}$ синтезировались в Институте химии УНЦ АН СССР из рассчитанных количеств V_2O_3 и Ti_2O_3 ⁽⁴⁾. Смеси тщательно растирались и отжигались в печи сопротивления ТВВ-4 в вакууме 10^{-5} мм рт. ст. при 1500° С в течение 10 час. с последующим перемешиванием их и дополнительным отжигом при 1600° С в течение 5 час. V_2O_3 синтезирован восстановлением V_2O_5 (о.ч.) в токе сухого водорода при 600—1200° С. Ti_2O_3 получен восстановлением TiO_2 (о.ч.) углеродом при 1500° С. Идентичность фазового состава и параметров решетки твердых растворов до и после вторичного отжига свидетельствовали о гомогенности препаратов. Рентгенографический анализ и определение параметров решетки проводились в камере ВРС-3 по методу порошка Дебая и на дифрактометре УРС-50И

с излучением $\text{CuK}\alpha$. Содержание Ti и V в исследуемых твердых растворах до опыта определялось методом дифференциальной спектрофотометрии с точностью $\pm 0,02$. Общее содержание углерода определялось авторами (⁴) объемным методом с точностью 0,2 отн. %. Как показали результаты анализов, углерод во всех пробах отсутствовал. Содержание кислорода в исследуемых твердых растворах определялось нами после опыта окислением их в токе кислорода при $550-600^\circ\text{C}$ в Pt лодочках в течение двух суток до весовой формы ($\text{V}_2\text{O}_5 + \text{TiO}_2$). Рентгенофазовый анализ продуктов окисления, проведенный в камере Гинье на медном аноде, показал, что в результате окисления препаратов, содержащих 5 % Ti_2O_3 , образуются две фазы: рутил и орторомбическая фаза V_2O_5 . Для подтверждения того, что для препаратов, содержащих 1 % Ti_2O_3 , продуктами окисления являются также рутил и орторомбическая фаза V_2O_5 , был поставлен дополнительный эксперимент. Окисление твердых растворов проводилось при $900-950^\circ\text{C}$ в токе кислорода в пробирке из твердого электролита на основе двуокиси циркония, стабилизированной $\text{YO}_{1.5}$. Пробирку из электролита располагали в печи в наклонном положении таким образом, что ее закрытый конец находился при $900-950^\circ\text{C}$, а открытый — при $\sim 100^\circ\text{C}$. Ранее (²) установлено, что при $900-950^\circ\text{C}$ Ti_2O_3 легко окисляется до TiO_2 . Нами найдено, что в результате окисления твердых растворов образуется расплавленный V_2O_5 , который осаждается на стенках пробирки, находящихся при более низкой температуре ($\sim 200^\circ\text{C}$). Анализ препаратов на содержание кислорода, проведенный в пробирке из твердого электролита при $900-950^\circ\text{C}$, полностью совпал с анализом, проведенным в Pt лодочках при 550°C . Это говорит о том, что при 550°C Ti_2O_3 полностью окисляется до TiO_2 . В работе (⁸) исследовалось окисление твердого раствора полутонких окислов титана и ванадия на воздухе при повышенных температурах при содержании $\text{Ti}_2\text{O}_3 \geq 10\%$. Было найдено, что при $500-900^\circ\text{C}$ образуются сложные растворы на основе TiO_2 и VO_2 , подобно $\text{V}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_2$. Действительно, нами при окислении препаратов, содержащих 15 % Ti_2O_3 , обнаружено образование такого твердого раствора. Однако для препаратов, содержащих от 1 до 5 % Ti_2O_3 , в продуктах окисления кроме рутиловой фазы найдена только орторомбическая фаза V_2O_5 . Несмотря на то, что образование ограниченного ($y=0,25$) твердого раствора $\text{V}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_2$ возможно, ошибка в определении индекса по кислороду, связанная с возможным образованием такого твердого раствора, мала и лежит в пределах погрешности анализа $\pm 3 \cdot 10^{-3}x$ в $\text{V}_{0.99}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_x$.

Опыты проводились в спектрально чистом гелии. Техника проведения эксперимента и конструкция электрохимической ячейки подобны описанным ранее (⁹). Рентгенофазовый анализ препаратов после опыта показал, что препараты однофазны и имеют структуру корунда.

В результате исследований для всех изученных препаратов были получены зависимости $\overline{\Delta G}_{\text{O}_2}(T)$, $\overline{\Delta H}_{\text{O}_2}$ и $\overline{\Delta S}_{\text{O}_2}$ для реакций типа:



приведенные в табл. 1. Там же для каждого изученного окисла приводятся исследованные интервалы температур, число экспериментальных точек n . Экспериментальные зависимости обрабатывались с помощью метода наименьших квадратов, предложенным в (¹⁰).

Анализируя полученные значения $\overline{\Delta H}_{\text{O}_2}(x)$ и $\overline{\Delta S}_{\text{O}_2}(x)$, можно сделать вывод, что в пределах погрешности экспериментальных данных для $0,009 \leq x \leq 0,017$ $\overline{\Delta H}_{\text{O}_2}$ и $\overline{\Delta S}_{\text{O}_2}$ практически не зависят от x . Это говорит о том, что в данной области составов преобладает один тип дефектов. Предполагая, что основным типом дефектов в твердых растворах $\text{V}_{0.99}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_{1.5+x}$ в области составов $0,009 \leq x \leq 0,017$ будут ионы кислорода в междоузлиях,

Таблица 1

x в $V_{0,99}Ti_{0,01}O_{1,5+x}$	Интервал температур, $^{\circ}K$	$\overline{\Delta G}_{O_2} = \overline{\Delta G}_{O_2}(T) \pm \delta \overline{\Delta G}_{O_2}$, ккал·моль $^{-1}$
0,008	1232—1323	$\Delta G_{O_2} = -138,81 + 39,71 \cdot 10^{-3}T \pm [3,1 \cdot 10^{-2} + 3,8 \cdot 10^{-6}(T = 1286)^2]^{1/2}$
0,009	1251—1342	$\overline{\Delta H}_{O_2} = -138,8 \pm 2,3; \overline{\Delta S}_{O_2} = -39,7 \pm 1,8; n = 10$ $\Delta G_{O_2} = -129,94 + 33,83 \cdot 10^{-3}T \pm [2,8 \cdot 10^{-2} + 1,7 \cdot 10^{-6}(T = 1307)^2]^{1/2}$
0,010	1251—1336	$\overline{\Delta H}_{O_2} = -129,9 \pm 1,4; \overline{\Delta S}_{O_2} = -33,8 \pm 1,3; n = 12$ $\overline{\Delta G}_{O_2} = -128,01 + 32,59 \cdot 10^{-3}T \pm [2,8 \cdot 10^{-2} + 1,5 \cdot 10^{-6}(T = 1305)^2]^{1/2}$
0,011	1212—1334	$\overline{\Delta H}_{O_2} = -128,0 \pm 1,3; \overline{\Delta S}_{O_2} = -32,6 \pm 1,0; n = 8$ $\overline{\Delta G}_{O_2} = -130,36 + 35,03 \cdot 10^{-3}T \pm [3,1 \cdot 10^{-2} + 2,7 \cdot 10^{-6}(T = 1287)^2]^{1/2}$
0,017	1223—1305	$\overline{\Delta H}_{O_2} = -130,4 \pm 1,9; \overline{\Delta S}_{O_2} = -35,0 \pm 1,5; n = 21$ $\overline{\Delta G}_{O_2} = -129,73 + 36,24 \cdot 10^{-3}T \pm [2,9 \cdot 10^{-2} + 1,8 \cdot 10^{-6}(T = 1289)^2]^{1/2}$ $\overline{\Delta H}_{O_2} = -129,7 \pm 1,4; \overline{\Delta S}_{O_2} = -36,2 \pm 1,1; n = 7$

экспериментальные данные были обработаны по методу Андерсона (11), усовершенствованному в работе Торна и Уинслоу (12), которыми было показано, что

$$y = -\overline{\Delta G}_{O_2} + 2RT \{ \ln [x/(\alpha-x)] - \ln q_i \} + RT \ln (kTQ) + D_{O_2} = 2E_i + 4x/\alpha E_{ii}, \quad (1)$$

где $RT \ln (kTQ)$, D_{O_2} , $\ln q_i$, α определены так же, как в (1).

Ниже представлены вычисленные и усредненные в интервале температур 1223—1323 К через 50° значения $\ln q_i$. Там же представлены значения θ_i и $v_i = \theta_i \cdot k/h$.

x	0,009	0,010	0,011	0,017
$\ln q_i$	0,776	1,199	0,687	0,857
$\ln q_{i, \text{ср}}$	0,880	$\theta_i = 950$	K	$v_i = 2,0 \cdot 10^{13}$ сек $^{-1}$

Значения E_i и E_{ii} были определены из линейных изотерм $y = y(x)_T$ в интервале 1223—1323 К, где y — левая часть уравнения (1). Средние значения E_i и E_{ii} составляют соответственно $E_i = -126$

и $E_{ii} = -0,8$ ккал·моль $^{-1}$.

В табл. 2 представлены рассчитанные с использованием полученных значений $\ln q_{i, \text{ср}}$, E_i и E_{ii} значения $\overline{\Delta G}_{O_2}$ и $\overline{\Delta S}_{O_2}$. Для сравнения приведены экспериментальные данные.

Как видно из данных табл. 2, сходимость экспериментальных данных с рассчитанными вполне удовлетворительная. В табл. 3 представлены значения θ_i , E_i , E_{ii} и v_i для пестехиометрической $VO_{1,5+x}$ и для твердого раствора $V_{0,99}Ti_{0,01}O_{1,5+x}$ в области значений $x = 0,008—0,017$ и интервале температур 1223—1323 К.

Таблица 2

x в $V_{0,99}Ti_{0,01}O_{1,5+x}$	Найдено, $-\overline{\Delta G}_{O_2} \pm$ $\pm \delta \overline{\Delta G}_{O_2}$, ккал моль (1273 К)	Вычисле- но, $-\overline{\Delta G}_{O_2}$, ккал моль (1273 К)	Найдено, $-\overline{\Delta S}_{O_2} \pm$ $\pm \delta \overline{\Delta S}_{O_2}$, з.е.	Вычисле- но, $-\overline{\Delta S}_{O_2}$, з.е.
0,009	86,9 ± 0,2	86,9	33,8 ± 1,3	33,4
0,010	86,5 ± 0,2	86,3	32,6 ± 1,0	33,9
0,011	85,8 ± 0,2	85,8	35,0 ± 1,5	34,3
0,017	83,6 ± 0,2	83,5	36,2 ± 1,1	36,2

Анализируя полученные данные, можно сделать следующие выводы. 1) Добавление 1% Ti_2O_3 к V_2O_3 уменьшает равновесное давление кислорода над твердым раствором $V_{0.99}Ti_{0.01}O_{1.5+x}(p_{O_2})$ по сравнению с $VO_{1.5+x}(p_{O_2})$. При $x=0.008$ и $T=1273$ К $p_{O_2}'=10^{-15}$ и $p_{O_2}''=10^{-11}$ (с увеличением $x p_{O_2}'$ так же, как и p_{O_2}'' , повышается). 2) Добавление Ti_2O_3 увеличивает энергию связей в решетке $VO_{1.5+x}$. $-\Delta H_{O_2}$ для $VO_{1.5+x}$ лежит в пределах 87–91 ккал·моль⁻¹⁽¹⁾, а для $V_{0.99}Ti_{0.01}O_{1.5+x}$ составляет 128–138 ккал·моль⁻¹ в изученном интервале составов. При этом E_i и E_{ii} соответственно

Таблица 3

	θ_i К	E_i , ккал·моль ⁻¹	E_{ii} , ккал·моль ⁻¹	v_i , сек ⁻¹
$VO_{1.5+x}$	306 *	–105	–7,8	$0,6 \cdot 10^{13}*$
$V_{0.99}Ti_{0.01}O_{1.5+x}$	950	–126	–0,8	$2,0 \cdot 10^{13}$

* В расчете θ_i и v_i для $VO_{1.5+x}$ ⁽¹⁾ допущена ошибка.

$VO_{1.5+x}$. Ионы кислорода в междоузлиях (O_i) в твердом растворе притягиваются друг к другу с меньшей силой, чем в $VO_{1.5+x}$, поскольку происходит частичная замена связей $V-O_i$ на более прочные связи $Ti-O_i$. 3) При замещении атомов ванадия более легкими атомами титана в решетке $VO_{1.5+x}$ θ_i и v_i увеличиваются в соответствии с теоремой Рэлея⁽¹³⁾.

Авторы приносят глубокую благодарность В. А. Переляеву, любезно предоставившему для исследования образцы твердых растворов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
13 II 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Я. И. Герасимов, И. А. Васильева, Р. Ф. Балабаева, ДАН, т. 211, № 1, 98 (1973).
- ² S. Andersson, B. Collen et al., Acta chem. scand., v. 11, 1641 (1957). ³ M. E. Straumanis, T. Egita, Acta crystallogr., v. 15, 404 (1962). ⁴ В. А. Переляев, Г. И. Швейкин, С. И. Алямовский, Неорганические материалы, т. 4, 1372 (1968). ⁵ R. E. Loehman, C. N. R. Rao, J. M. Honing, J. Phys. Chem., v. 73, 1781 (1969). ⁶ C. Nordmark, Acta crystallogr., v. 13, 1023 (1960). ⁷ И. С. Сухушина, Термодинамические свойства окислов ванадия. Кандидатская диссертация, М., 1973. ⁸ В. А. Переляев, Физико-химические исследования твердых растворов на основе полуторных окислов Sc, Ti, V и Cr. Кандидатская диссертация, Свердловск, 1971. ⁹ И. А. Васильева, Э. Ю. Шаурова, ЖФХ, т. 43, 3047 (1969). ¹⁰ A. H. Kornilov, ЖФХ, т. 41, 3096 (1967). ¹¹ J. S. Anderson, Proc. Roy. Soc. A, v. 185, 69 (1946). ¹² R. J. Thorn, G. H. Winslow, J. Chem. Phys., v. 44, № 7, 2632 (1966). ¹³ Рэлей, Теория звука, т. 1, М., 1955.