

УДК 541.11

ХИМИЯ

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) <sup>(1)</sup>,  $TiO_{1,49}-TiO_{1,51}$  при 1423 К <sup>(2)</sup> и  $TiO_{1,425}-TiO_{1,575}$  при 1673 К <sup>(3)</sup>. Фазовая диаграмма системы  $V_2O_3-Ti_2O_3$  исследовалась методом рентгенографии в работах <sup>(4-6)</sup>. 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 <sup>(1)</sup> 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 ( $\nu_i$ ) и характеристическая температура ( $\theta_i$ ), 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  $E_i$ ,  $E_{ii}$ ,  $\nu_i$  и  $\theta_i$  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:

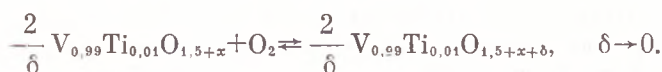


где  $x=0,008; 0,009; 0,010; 0,011; 0,017$ , Fe,  $Fe_{0,95}O$  — электрод сравнения <sup>(7)</sup>. Число переноса анионов электролита, определенное с помощью стандартной ячейки, было равно единице. Исследуемые препараты  $V_{0,99}Ti_{0,01}O_{1,5+x}$  синтезировались в Институте химии УНЦ АН СССР из рассчитанных количеств  $V_2O_3$  и  $Ti_2O_3$  <sup>(4)</sup>. Смеси тщательно растирались и отжигались в печи сопротивления ТВВ-4 в вакууме  $10^{-5}$  мм рт. ст. при  $1500^\circ\text{C}$  в течение 10 час. с последующим перемешиванием их и дополнительным отжигом при  $1600^\circ\text{C}$  в течение 5 час.  $V_2O_3$  синтезирован восстановлением  $V_2O_5$  (о.ч.) в токе сухого водорода при  $600-1200^\circ\text{C}$ .  $Ti_2O_3$  получен восстановлением  $TiO_2$  (о.ч.) углеродом при  $1500^\circ\text{C}$ . 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  $\text{Ti}$  и  $\text{V}$  в исследуемых твердых растворах до опыта определялось методом дифференциальной спектрофотометрии с точностью  $\pm 0,02$ . Общее содержание углерода определялось авторами <sup>(4)</sup> 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°С в  $\text{Pt}$  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%  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , образуются две фазы: рутил и орторомбическая фаза  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Для подтверждения того, что для препаратов, содержащих 1%  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , продуктами окисления являются также рутил и орторомбическая фаза  $\text{V}_2\text{O}_5$ , был поставлен дополнительный эксперимент. Окисление твердых растворов проводилось при 900—950°С в токе кислорода в пробирке из твердого электролита на основе двуокиси циркония, стабилизированной  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Пробирку из электролита располагали в печи в наклонном положении таким образом, что ее закрытый конец находился при 900—950°С, а открытый — при ~100°С. Ранее <sup>(2)</sup> установлено, что при 900—950°С  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  легко окисляется до  $\text{TiO}_2$ . Нами найдено, что в результате окисления твердых растворов образуется расплавленный  $\text{V}_2\text{O}_5$ , который осаждается на стенках пробирки, находящихся при более низкой температуре (~200°С). Анализ препаратов на содержание кислорода, проведенный в пробирке из твердого электролита при 900—950°С, полностью совпал с анализом, проведенным в  $\text{Pt}$  лодочках при 550°С. Это говорит о том, что при 550°С  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  полностью окисляется до  $\text{TiO}_2$ . В работе <sup>(8)</sup> исследовалось окисление твердого раствора полуторных 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°С образуются сложные растворы на основе  $\text{TiO}_2$  и  $\text{VO}_2$ , подобно  $\text{V}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_2$ . Действительно, нами при окислении препаратов, содержащих 15%  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , обнаружено образование такого твердого раствора. Однако для препаратов, содержащих от 1 до 5%  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , в продуктах окисления кроме рутиловой фазы найдена только орторомбическая фаза  $\text{V}_2\text{O}_5$ . 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 <sup>(9)</sup>. 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 <sup>(10)</sup>.

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,

$x$ в $V_{0,99}Ti_{0,01}O_{1,5+x}$	Интервал температур, °K	$\overline{\Delta G}_{O_2} = \overline{\Delta G}_{O_2}(T) \pm \delta \overline{\Delta G}_{O_2}$ , ккал·моль <sup>-1</sup>
0,008	1232—1323	$\Delta G_{O_2} = -138,81 + 39,71 \cdot 10^{-3}T \pm [3,1 \cdot 10^{-2} + 3,8 \cdot 10^{-6}(T - 1286)^2]^{1/2}$ $\overline{\Delta H}_{O_2} = -138,8 \pm 2,3$ ; $\overline{\Delta S}_{O_2} = -39,7 \pm 1,8$ ; $n = 10$
0,009	1251—1342	$\Delta G_{O_2} = -129,94 + 33,83 \cdot 10^{-3}T \pm [2,8 \cdot 10^{-2} + 1,7 \cdot 10^{-6}(T - 1307)^2]^{1/2}$ $\overline{\Delta H}_{O_2} = -129,9 \pm 1,4$ ; $\overline{\Delta S}_{O_2} = -33,8 \pm 1,3$ ; $n = 12$
0,010	1251—1336	$\overline{\Delta G}_{O_2} = -128,01 + 32,59 \cdot 10^{-3}T \pm [2,8 \cdot 10^{-2} + 1,5 \cdot 10^{-6}(T - 1305)^2]^{1/2}$ $\overline{\Delta H}_{O_2} = -128,0 \pm 1,3$ ; $\overline{\Delta S}_{O_2} = -32,6 \pm 1,0$ ; $n = 8$
0,011	1212—1331	$\overline{\Delta G}_{O_2} = -130,36 + 35,03 \cdot 10^{-3}T \pm [3,1 \cdot 10^{-2} + 2,7 \cdot 10^{-6}(T - 1287)^2]^{1/2}$ $\overline{\Delta H}_{O_2} = -130,4 \pm 1,9$ ; $\overline{\Delta S}_{O_2} = -35,0 \pm 1,5$ ; $n = 21$
0,017	1223—1305	$\overline{\Delta G}_{O_2} = -129,73 + 36,24 \cdot 10^{-3}T \pm [2,9 \cdot 10^{-2} + 1,8 \cdot 10^{-6}(T - 1289)^2]^{1/2}$ $\overline{\Delta H}_{O_2} = -129,7 \pm 1,4$ ; $\overline{\Delta S}_{O_2} = -36,2 \pm 1,1$ ; $n = 7$

экспериментальные данные были обработаны по методу Андерсона (<sup>11</sup>), усовершенствованному в работе Торна и Уинслоу (<sup>12</sup>), 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  $RT \ln (kTQ)$ ,  $D_{O_2}$ ,  $\ln q_i$ ,  $\alpha$  определены так же, как в (<sup>1</sup>).

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

$x$	0,009	0,010	0,011	0,017
$\ln q_i$	0,776	1,199	0,687	0,857
$\ln q_i$ ср	0,880	$\theta_i = 950$	K	$\nu_i = 2,0 \cdot 10^{13}$ сек <sup>-1</sup>

Значения  $E_i$  и  $E_{ii}$  были определены из линейных изотерм  $y = y(x)_T$  в интервале 1223—1323 K, 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<sup>-1</sup>.

В табл. 2 представлены рассчитанные с использованием полученных значений  $\ln q_i$  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  $\theta_i$ ,  $E_i$ ,  $E_{ii}$  и  $\nu_i$  для нестехиометрической  $VO_{1,5+x}$  и для твердого раствора  $V_{0,99}Ti_{0,01}O_{1,5+x}$  в области значений  $x = 0,008 - 0,017$  в интервале температур 1223—1323 K.

Таблица 2

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

Анализируя полученные данные, можно сделать следующие выводы. 1) Добавление 1%  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  к  $\text{V}_2\text{O}_5$  уменьшает равновесное давление кислорода над твердым раствором  $\text{V}_{0,99}\text{Ti}_{0,01}\text{O}_{1,5+x}$  ( $p_{\text{O}_2}'$ ) по сравнению с  $\text{VO}_{1,5+x}$  ( $p_{\text{O}_2}''$ ). При  $x=0,008$  и  $T=1273$  К  $p_{\text{O}_2}'=10^{-15}$  и  $p_{\text{O}_2}''=10^{-14}$  (с увеличением  $x p_{\text{O}_2}'$  так же, как и  $p_{\text{O}_2}''$ , повышается). 2) Добавление  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  увеличивает энергию связей в решетке  $\text{VO}_{1,5+x}$ .  $-\Delta H_{\text{O}_2}$  для  $\text{VO}_{1,5+x}$  лежит в пределах 87–91 ккал·моль<sup>-1</sup> (1), а для  $\text{V}_{0,99}\text{Ti}_{0,01}\text{O}_{1,5+x}$  составляет 128–138 ккал·моль<sup>-1</sup> в изученном интервале составов. При этом  $E_i$  и  $E_{ii}$  соответственно

Таблица 3

	$\theta_i$ , К	$E_i$ , ккал·моль <sup>-1</sup>	$E_{ii}$ , ккал·моль <sup>-1</sup>	$v_i$ , сек <sup>-1</sup>
$\text{VO}_{1,5+x}$	306 *	—105	—7,8	$0,6 \cdot 10^{13}$ *
$\text{V}_{0,99}\text{Ti}_{0,01}\text{O}_{1,5+x}$	950	—126	—0,8	$2,0 \cdot 10^{13}$

\* В расчете  $\theta_i$  и  $v_i$  для  $\text{VO}_{1,5+x}$  (1) допущена ошибка.

изменяются от —105 и —7,8 для  $\text{VO}_{1,5+x}$  до —126 и —0,8 ккал·моль<sup>-1</sup> для твердого раствора. Это означает, что для удаления моля кислорода из решетки твердого раствора затрачивается большая энергия по сравнению с  $\text{VO}_{1,5+x}$ . Ионы кислорода в междоузлиях ( $\text{O}_i$ ) в твердом растворе притягиваются друг к другу с меньшей силой, чем в  $\text{VO}_{1,5+x}$ , поскольку происходит частичная замена связей  $\text{V}-\text{O}_i$  на более прочные связи  $\text{Ti}-\text{O}_i$ . 3) При замещении атомов ванадия более легкими атомами титана в решетке  $\text{VO}_{1,5+x}$   $\theta_i$  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

Получено  
13 IX 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

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