

В. Н. ЧЕНЦОВ, В. А. ЛЕВИЦКИЙ, В. К. ТРУНОВ,  
член-корреспондент АН СССР Я. И. ГЕРАСИМОВ

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
ВОЛЬФРАМАТА СКАНДИЯ  $Sc_6WO_{12}$   
ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ  
И ЕГО РЕНТГЕНОМЕТРИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ**

Оксид скандия, нанесенная на вольфрам в смеси с окислами р.з.м. и  $Al_2O_3$ , используется в качестве активного вещества и изоляционных покрытий высокотемпературных оксидных катодов. Для проведения термодинамического анализа возможных реакций, протекающих при высоких температурах и различных  $P_{O_2}$  в системе  $Sc_2O_3+W$ , в настоящей работе определялись термодинамические и рентгенометрические параметры вольфрамата скандия, сосуществующего при высоких температурах с окисью скандия.

Диаграмма состояния системы  $Sc_2O_3-WO_3$  в литературе не описана, однако по аналогии с системами  $R_2O_3-WO_3$  (где  $R=In, Y, La, Nd, Dy, Sm$ ) (1) можно предположить, что  $Sc_2O_3$  сосуществует с оксидвольфрамом скандия состава  $3Sc_2O_3 \cdot WO_3$ . Для проверки фазовых соотношений в системе  $Sc_2O_3-O_2$ , в области, богатой  $Sc_2O_3$ , была изучена часть этой системы, содержащей от 100 до 75 мол. %  $Sc_2O_3$ . Образцы готовились из смеси  $Sc_2O_3$  (марки ОС-89) и  $WO_3$  (марки ч.д.а.) через 5 мол. %, а вблизи состава, отвечающего индивидуальному соединению  $3Sc_2O_3 \cdot WO_3$ , через 1 мол. %. Прокаливание таблеток проводилось на воздухе в две стадии с промежуточным перетиранием смеси окислов во избежание испарения трехоксида вольфрама. На первой стадии (1 сутки) температура обжига не превышала  $750^\circ C$ . На второй стадии температура постепенно повышалась до  $1100-1300^\circ C$  и поддерживалась постоянной в течение  $\sim 10$  суток. Полнота реакции контролировалась рентгенографически в фокусирующей камере-монокроматоре (2). Согласно данным рентгенофазового анализа, в интервале температур от 298 до  $1573^\circ K$  оксидвольфрамат состава  $3Sc_2O_3 \cdot WO_3$  сосуществует со  $Sc_2O_3$  без заметных областей твердых растворов  $Sc_2O_3$  в  $Sc_6WO_{12}$  и  $Sc_6WO_{12}$  в  $Sc_2O_3$ . Полученный оксидвольфрамат  $Sc_6WO_{12}$  кристаллизуется в ромбоэдрической сингонии и изоструктурен соединениям с общей формулой  $R_6WO_{12}$  ( $R=р.з.э. или In$ ). Параметры ячейки его в гексагональной установке  $a=(9,244 \pm 0,005) \text{ \AA}$  и  $c=(8,745 \pm 0,005) \text{ \AA}$ . Результаты индексирования линий рентгенограммы  $Sc_6WO_{12}$  приведены в табл. 1.

Термодинамические свойства оксидвольфрамата  $Sc_6WO_{12}$  определялись методом э.д.с. в концентрированной (относительно кислорода) электрохимической ячейке



с неразделенным газовым пространством. Для проверки отсутствия взаимодействия между потенциалообразующими фазами исследуемого электрода в процессе опыта предварительно проводилось длительное ( $\sim 300$  час.) прокаливание в двойных кварцевых ампулах в вакууме ( $\sim 10^{-6}$  мм.рт.ст.) при  $1100^\circ C$  таблеток смесей ( $Sc_6WO_{12}+W+Sc_2O_3$ ). На рентгенограммах прокаленных смесей были отчетливо видны линии,

принадлежащие только исходным фазам. Электрохимические измерения осуществлялись в вакууме  $\sim 5 \cdot 10^{-6}$  мм рт. ст. в интервале температур 1200—1575° К. В качестве твердого электролита использовали смешанные

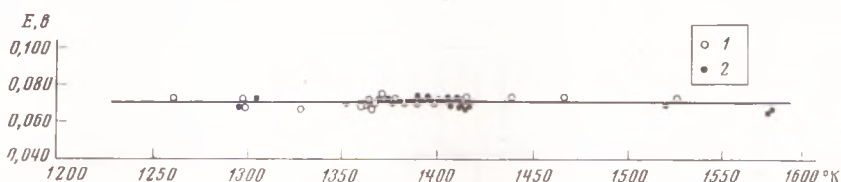


Рис. 1. Зависимость э.д.с. от температуры для ячейки Pt|Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, W, Sc<sub>6</sub>WO<sub>12</sub>|O<sup>2-</sup>|Fe<sub>0,95</sub>O, Fe|Pt. 1 — выдержанные во времени значения э.д.с. при T=const; 2 — значения э.д.с., измеренные при медленном повышении или понижении температуры

кристаллы 85 мол. % ThO<sub>2</sub>+15 мол. % La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 99 мол. % ThO<sub>2</sub>+1 мол. % CaO. Приготовление и проверка электролита, электрода сравнения, конструкция прибора и методика проведения опытов описаны в (3, 4). Из приведенных в табл. 2 результатов видно, что при каждой постоянной темпера-

Таблица 1

Рентгенограмма электрода 3Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+W+Sc<sub>6</sub>WO<sub>12</sub> и индцирование линий рентгенограммы оксидвольфрамата скандия Sc<sub>6</sub>WO<sub>12</sub>

Sc <sub>6</sub> WO <sub>12</sub>					Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		W		Электрод	
I/I <sub>0</sub>	d, А	10 <sup>4</sup> /d <sup>2</sup> опытн.	hkl	10 <sup>4</sup> /d <sup>2</sup> выч.	I/I <sub>0</sub>	d, А	I/I <sub>0</sub>	d, А	I/I <sub>0</sub>	d, А
90	5,92	285	101	287					25	5,91
80	4,62	468	110	468					15	4,62
					30	4,021			5	4,02
90	3,837	679	102	679					40	3,834
90	3,642	754	201	755					35	3,642
30	2,953	1147	202	1147					5	2,951
50	2,915	1177	003	1177					15	2,912
100	2,859	1223	211	1223					90	2,861
					10	2,841			40	2,843
30	2,668	1405	300	1404					3	2,668
50	2,487	1617	212	1615					50	2,485
25	2,466	1644	113	1645	15	2,461			7	2,462
							100	2,238	100	2,267
30	2,151	2161	311	2159					3	2,151
					26	2,099			3	2,099
40	1,979	2553	312	2551					10	1,979
			114	2560						
40	1,967	2585	303	2581					15	1,967
					20	1,930			3	1,930
30	1,918	2718	204	2716					7	1,916
10	1,810	3052	223	3049					3	1,810
20	1,797	3097	321	3095	9	1,7977			5	1,797
90	1,772	3185	214	3184					60	1,770
90	1,748	3273	410	3277					25	1,746
					78	1,7406			10	1,740
20	1,7078	3428	105	3425					3	1,707
30	1,6926	3489	322	3488					3	1,693
					10	1,5968			3	1,596
							15	1,582	30	1,583
10	1,5570	4125	314	4121	4	1,5573			3	1,558
			215	4361						
20	1,5132	4368	420	4369					5	1,513
60	1,4977	4456	413	4454					25	1,497
30	1,4903	4504	421	4500					3	1,491
					33	1,4839			3	1,484
					12	1,4517			3	1,452

Значения э.д.с. ячейки  $Pt|Sc_2O_3, W, Sc_6WO_{12}|O^{2-}|Fe_{0,95}O, Fe|Pt$ 

T, °K	E, В	Выдержка, час		T, °K	E, В	Выдержка, час		T, °K	E, В	Выдержка, час		T, °K	E, В	Выдержка, час	
		T=const	E=const			T=const	E=const			T=const	E=const			T=const	E=const
1194	0,0671	18	4,5	1353	0,0690	--	--	1381	0,0703	--	--	1407	0,0685	--	--
1230	0,0624	1	1	1359	0,0692	--	--	1383	0,0702	3,5	3,5	1410	0,0728	--	--
1243	0,0620	13	4	1363	0,0684	6,5	4	1384	0,0704	--	--	1411	0,0678	--	--
1245	0,0630	13	4	1363	0,0676	4,5	4,5	1387	0,0708	--	--	1412	0,0686	--	--
1262	0,0633	1	1	1364	0,0660	3,5	3,5	1389	0,0703	4,5	4,5	1413	0,0719	2,5	2,5
1262	0,0726	20	11	1365	0,0713	3	3	1389	0,0738	--	--	1414	0,0724	3,5	3,5
1286	0,0637	3	3	1366	0,0694	5	5	1391	0,0712	--	--	1414	0,0667	--	--
1289	0,0650	--	--	1367	0,0696	5	5	1395	0,0727	--	--	1416	0,0674	--	--
1294	0,0645	4	4	1369	0,0713	--	--	1396	0,0715	--	--	1439	0,0726	6	4
1296	0,0648	21	17	1369	0,0704	6	3	1397	0,0707	--	--	1467	0,0648	--	--
1298	0,0670	30	20	1371	0,0748	10	3	1398	0,0700	1	1	1467	0,0732	5	4
1298	0,0677	--	--	1374	0,0719	--	--	1400	0,0716	--	--	1521	0,0699	--	--
1299	0,0716	19	10	1377	0,0694	--	--	1403	0,0713	--	--	1526	0,0731	1	0,5
1305	0,0643	--	--	1378	0,0724	--	--	1405	0,0720	--	--	1572	0,0629	--	--
1329	0,0664	7	4,5	1379	0,0702	--	--	1405	0,0716	--	--	1574	0,0654	--	--

туре ячейка выдерживалась в течение 1–6 час., а в некоторых случаях — до 10–20 час. За это время колебания в значениях э.д.с. не превышали  $\pm 0,5$  мв. Как видно из рис. 1, значения э.д.с., полученные в каждом опыте при медленном повышении и понижении температуры, практически не отличались друг от друга, а также от выдержанных значений э.д.с. Такое поведение электрохимической ячейки позволило использовать для обработки экспериментальных данных, помимо выдержанных значений э.д.с., значения отдельных измерений  $E$ , полученных при медленном изменении температуры.

В интервале 1260–1530° К экспериментальные значения э.д.с. табл. 2 описываются уравнением \*

$$E(\pm 0,0027), \quad b = 0,0634(\pm 0,0139) + 0,53(\pm 1,00) \cdot 10^{-5} T.$$

Откуда для токообразующей реакции



в том же интервале температур находим:

$$\Delta G_1^0(\pm 380) \text{ (кал/моль)} = -8770(\pm 1920) - 0,74(\pm 1,38) T.$$

Используя рекомендованную в (5) для реакции



зависимость

$$\Delta G_2^0(\pm 40) \text{ (кал/моль)} = -63\,290(\pm 260) + 15,75(\pm 0,19) T,$$

для реакции



в исследуемом интервале температур находим:

$$\Delta G_3^0(\pm 380) \text{ (кал/моль)} = -198\,640(\pm 1940) + 46,51(\pm 1,39) T.$$

\* Данные обрабатывались методом наименьших квадратов в линейном приближении  $E(\pm t_{0,05} s_0) = a(\pm t_{0,05} \alpha) + b(\pm t_{0,05} \beta) T$ . Погрешности охарактеризованы 95% доверительным интервалом, где  $s_0$  — среднеквадратичная ошибка рассчитанного значения  $E$ ;  $\alpha$  и  $\beta$  — погрешности в членах  $a$  и  $b$ ,  $t_{0,05}$  — критерий Стьюдента, равный 2 при числе экспериментальных точек  $\sim 20$ .

Используя это выражение и зависимость

$$\Delta G_f^0(\pm 520) \text{ (кал/моль)} = -452\,770(\pm 500) + 67,46(\pm 0,12) T,$$

найденную нами для реакции образования окиси скандия из простых веществ из данных (<sup>6-8</sup>), для реакции



в том же интервале температур получим

$$\Delta G_s^0(\pm 1610) \text{ (кал/моль)} = -1\,556\,950(\pm 2450) + 248,89(\pm 1,44) T.$$

Из-за отсутствия зависимости  $C_p = f(T)$  при высоких температурах и  $S_{298}^0$  для оксидвольфрамата  $\text{Sc}_6\text{WO}_{12}$  стандартные термодинамические свойства этого соединения оценивались при допущении, что значение  $\Delta C_p$  для реакции образования  $\text{Sc}_6\text{WO}_{12}$  из окислов равно нулю. В таком приближении для реакции (4) при 298° К находим:

$$\Delta H_{f298}^0 = -1571,7 \text{ ккал/моль}; \quad \Delta G_{f298}^0 = -1491,8 \text{ ккал/моль}.$$

Значение энтропии  $\text{Sc}_6\text{WO}_{12}$   $S_{298}^0 = 83,8$  э.е.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
29 III 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Н. А. Торопов, В. П. Барзаковский и др., Диаграммы состояния силикатных систем, «Наука», 1969. <sup>2</sup> Ю. П. Симанов, В. К. Трунов и др., Сборн. Новые машины и приборы для испытания металлов, 1963. <sup>3</sup> В. А. Левицкий, Электронная техника, сер. 1, Электроника, СВЧ, в. 2, 1968, стр. 133. <sup>4</sup> В. А. Левицкий, Т. Н. Резухина, В. Г. Днепровы, Электрохимия, т. 1, 933 (1965). <sup>5</sup> И. А. Васильева, С. Н. Мудрецова и др., ЖФХ, т. 43, 3070 (1969). <sup>6</sup> Д. Ш. Пагарейшвили, Т. С. Яшвили, Г. Г. Гвелесиани, Сообщ. АН ГрузССР, т. 49, № 1, 175 (1968). <sup>7</sup> Термические константы веществ, в. 9, под ред. В. П. Глушко, В. А. Медведева и др., 1974. <sup>8</sup> O. Kubashewski, E. Evans, C. B. Alcock, Metallurgical Thermochemistry, London, 1967.