

На правах рукописи

ШТИН Сергей Анатольевич

ПРОЦЕССЫ СИНТЕЗА И ЦЕЛЕВЫЕ СВОЙСТВА НИКЕЛЬ- И
СВИНЕЦСОДЕРЖАЩИХ НИОБАТОВ

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Екатеринбург

2002

Работа выполнена в Уральском государственном университете им. А.М. Горького на кафедре аналитической химии

Научные руководители: доктор химических наук,
профессор Жуковский В.М.
кандидат химических наук,
доцент Подкорытов А.Л.

Официальные оппоненты: доктор химических наук
Остроушко А.А.
кандидат физико-математических
наук Крашанинин В.А.

Ведущая организация: Институт химии твердого тела Уральского
отделения Российской академии наук

Защита состоится _____ 2002 г. в ____ ч. на заседании
диссертационного совета К 063.78.01 по присуждению ученой степени
кандидата химических и кандидата физико-математических наук в
Уральском государственном университете им. А.М. Горького по адресу:
620083, г. Екатеринбург, К-83, пр. Ленина, 51, комн. 248.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Уральского
государственного университета

Автореферат разослан «___» _____ 2002 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
к.х.н., доцент

Подкорытов А.Л.

Актуальность работы.

Интерес к сложным ниобатам обусловлен возможностью их применения во многих областях техники, где тугоплавкость, механическая и химическая стойкость сочетаются с электрическими, магнитными, оптическими и другими свойствами. Тройные фазы, содержащие тяжелые металлы, изучены явно недостаточно. В литературе отсутствуют надежные данные о закономерностях синтеза и особенностях физико-химических свойств свинец- и никельсодержащих ниобатов. В последние годы активно развивается новое, нетрадиционное направление применения таких соединений в качестве материалов мембран ионоселективных электродов (ИСЭ) для аналитического определения ионов никеля и свинца. Для этого необходимы кристаллохимическая и электрохимическая аттестация соединений и твердых растворов на их основе. Выполненная работа поддержана грантами РФФИ № 98-03-32538а «Создание новых полностью твердотельных ионоселективных электродов на основе материалов со структурным и примесным разупорядочением» и Р2002 УРАЛ № 02-03-96457 «Создание новых свинецселективных электродов на основе сложнооксидных материалов» и проектом Американского фонда поддержки и развития гражданских исследований для независимых государств бывшего Советского Союза (CRDF) (грант № REC-005).

Цели и задачи работы.

Цель работы состояла в систематическом физико-химическом изучении фазовых равновесий, режимов синтеза и свойств никель- и свинецсодержащих твердых растворов на основе ниобатов щелочноземельных металлов. В рамках этой общей проблемы в работе решались следующие задачи:

1. Теоретическое прогнозирование возможности существования двойных и тройных фаз и расчет их термодинамических свойств.
2. Экспериментальное исследование фазовых равновесий в системах MeO ($MeCO_3$) – MO – Nb_2O_5 , где Me – Sr , Ba ; M – Ni , Pb .
3. Изучение кинетики твердофазного синтеза и последовательности фазообразования в порошковых реакционных смесях.
4. Изучение особенностей электропереноса в керамических свинец- и никельсодержащих ниобатов.
5. Поиск наиболее перспективных композиций для применения в ионометрии.
6. Аттестация соединений и твердых растворов в качестве материалов мембран ионоселективных электродов.

Научная новизна.

Впервые получены новые никель- и свинецсодержащие твердые растворы на основе ниобатов щелочноземельных металлов и определены кинетические закономерности их образования. Оценены области

стабильности и термодинамические характеристики ниобатов. Установлены области существования свинец- и никельсодержащих твердых растворов.

Впервые исследованы свойства новых материалов. Выявлены, аттестованы и апробированы наиболее перспективные материалы для использования в качестве мембран ИСЭ.

Практическая значимость.

В работе рассчитаны термодинамические характеристики ниобатов щелочноземельных металлов, которые имеют справочный характер. Предложены, обоснованы и экспериментально подтверждены режимы синтеза твердых растворов и установлены наиболее перспективные соединения и твердые растворы. Ряд ниобатов предложен в качестве материалов мембран ИСЭ.

В диссертации защищаются:

- Результаты теоретических расчетов термодинамических характеристик и прогнозирования устойчивости твердых растворов $Me_{6-x}M_xNb_2O_{11}$ и $Me_{4-x}M_xNb_2O_9$ ($Me - Sr, Ba; M - Pb, Ni$).
- Новые экспериментальные данные по исследованию фазовых равновесий в тройных системах $MeO(MeCO_3) - MO - Nb_2O_5$.
- Экспериментальные данные по исследованию условий синтеза, кинетики и механизма взаимодействия в порошковых смесях.
- Новые экспериментальные данные о параметрах электропереноса в никель- и свинецзамещенных ниобатах.
- Результаты электрохимической аттестации новых ионоселективных электродов, созданных на основе ниобатов.

Апробация работы.

Результаты научной работы доложены и обсуждены на Российской научно-технической конференции «Новые материалы и технологии», Москва, 1997; Всероссийских конференциях «Физико-химические проблемы создания керамики специального и общего назначения на основе синтетических и природных материалов», Сыктывкар, 1997, 2001; XI конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов, Екатеринбург, 1998; IV и V Всероссийских научно-практических конференциях «Оксиды. Физико-химические свойства и технологии», Екатеринбург, 1998, 2000; IX и X Всероссийских конференциях «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов», Екатеринбург, 1998, 2001; научном семинаре «Современные проблемы физической химии», Екатеринбург, 1998; XVI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, Москва, 1998; VII Международной конференции «Высокотемпературная химия силикатов и оксидов», Санкт-Петербург, 1998; V Всероссийской конференции с участием стран СНГ

«Электрохимические методы анализа ЭМА-99», Москва, 1999; 5 и 6-ом Международных совещаниях «Фундаментальные проблемы ионика твердого тела», Черноголовка, 2000; 2002; Всероссийской конференции «Сенсор 2000. Сенсоры и микросистемы», Санкт-Петербург, 2000; Всероссийской конференции «Кинетика электродных процессов и ионно-электронный транспорт в твердых электролитах», Екатеринбург, 2000; III Уральской региональной школе-семинаре молодых ученых и студентов по физике конденсированного состояния, Екатеринбург, 1999; Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы», Екатеринбург, 2000; 6th International Symposium on System with Fast Ionic Transport ISSFIT 2001. Cracow, Poland; Всероссийской конференции «Актуальные проблемы аналитической химии». Москва, 2002; Всероссийских научных чтениях с международным участием. Улан-Удэ, 2002.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 4 статьи и 23 тезисов докладов и статей в сборниках .

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения, 7 глав, выводов, списка литературы из 93 наименований, приложений. Работа изложена на 138 страницах машинописного текста, содержит ____ рисунка(ов) и ____ таблиц(ы).

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы, сформулированы основные цели и задачи исследования.

В **первой главе**, являющейся литературным обзором, дано общее представление о современном состоянии проблемы фазовых равновесий в бинарных и тройных системах, содержащих оксиды ниобия, никеля (свинца) и стронция (бария). Рассмотрены известные литературные данные о кинетике и механизме синтеза бинарных и тройных фаз, проанализированы сведения о процессах массо- и электропереноса в ниобатах, рассмотрено применение оксидных соединений в ионометрии.

Из обзора литературных данных следует, что фазовые равновесия в тройных системах изучены крайне недостаточно. Нет описания областей гомогенности, кинетических закономерностей фазообразования и свойств твердых растворов. Основным недостатком большинства исследований является отсутствие систематизированных экспериментальных данных для твердых растворов, содержащих свинец и никель.

Исходя из этого в первой главе сформулированы конкретные задачи исследования.

Во **второй главе** приведены характеристика исходных препаратов, методики твердофазного синтеза, подготовки образцов для исследований и описание экспериментальных методов исследования.

Для синтеза образцов использовали оксиды ниобия, никеля (ос.ч), свинца (ч.д.а) и карбонаты стронция и бария (ос.ч). Синтез осуществляли по стандартной керамической технологии. Для изучения электрических характеристик полученные образцы прессовали в брикеты, спекали при максимальной температуре синтеза и покрывали торцевые поверхности платиной, используя суспензию гексахлороплатината аммония.

Для контроля однофазности образцов, определения границ существования твёрдых растворов, идентификации природы промежуточных и конечных продуктов использовали метод **рентгенофазового анализа (РФА)** на дифрактометре ДРОН-2.0 в Cu K_α - излучении в интервале брегговских углов $20 - 60^\circ$. Идентификацию фаз проводили по данным картотеки ICDD и оригинальной литературе.

Термический анализ реакционных смесей (ТГ, ДТА) осуществляли на дериватографе Q-1500D в режиме нагрева до 1050°C . Дериватограф подключен через плату сбора данных к ПЭВМ AMD K6-2-333, что позволяет проводить измерения в автоматическом режиме с последующей компьютерной обработкой полученных данных. По данному разделу опубликовано методическое руководство “Использование термического анализа в исследовании перспективных материалов”.

Термогравиметрический анализ при $T = \text{const}$ выполняли на сконструированной нами установке, состоящей из аналитических весов ВЛА-200М, нагревателя и систем питания, регулировки и контроля температуры. Степень превращения при взаимодействии определяли по убыли массы навески реакционных смесей, содержащих карбонаты щелочноземельных металлов, а лимитирующие стадии – методом “приведённых координат” [1].

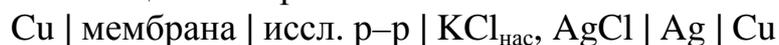
Межчастичные взаимодействия моделировали с помощью **контактных диффузионных отжигов**. Отшлифованные таблетированные образцы реагентов собирали в столбики, помещали в алундовые трубки и поджимом обеспечивали хороший контакт между поверхностями таблеток. Затем сборку помещали в предварительно разогретую печь ($T = \text{const}$). Анализ образцов после отжига проводили визуально, рентгенографическим, микроскопическим и весовым методами. Изменение массы таблеток и состояние поверхностей использовали для оценки преимущественного направления массопереноса.

Температурные зависимости электропроводности измеряли двухконтактным методом в ячейке с платиновыми токоотводами с помощью измерителя RLC ($f = 1$ кГц) в режиме охлаждения. Температуру контролировали с помощью термопары ПП-1 в комплекте с вольтметром Ф-295-4.

Импедансные измерения выполнены на автоматизированном комплексе Solatron 1174 и Zahner IM6 (ИВТЭ УрО РАН). Диапазон частот переменного тока составил 1 Гц – 1 МГц, интервал температур 500 – 1000°C с шагом 33°C. Измерения проводили в четырёх атмосферах: кислороде, воздухе, аргоне с давлением кислорода 10^{-3} атм. и аргоне с давлением кислорода 10^{-5} - 10^{-6} атм.

Для проверки химической устойчивости синтезированных ниобатов образцы выдерживали в течение недели в 2Н растворе азотной кислоты. Затем раствор анализировали на содержание никеля, свинца, стронция и бария.

Синтезированные материалы испытывали на наличие электродноактивных свойств. Для этого изготавливали полностью твердотельные пленочные ИСЭ: медный токоотвод/мембрана. Инертной матрицей служил полистирол (ПС). Содержание электродноактивного вещества в мембране составляло не менее 80 %. Отклик ИСЭ контролировали с помощью измерительной ячейки:

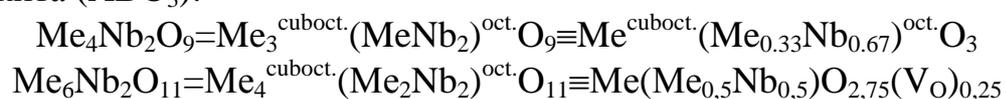


Электроды калибровали в интервале концентраций сульфата никеля $1 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л в области рН, где значения ЭДС не зависят от кислотности среды.

В **третьей главе** обсуждается методология теоретического прогнозирования областей устойчивости и свойств твердых растворов. Для этого применены два подхода: 1) оценка термодинамических характеристик исследуемых ниобатов; 2) построение фазовых полей устойчивости перовскитоподобных фаз с использованием фактора толерантности t (структурной возможности образования соединений) и относительной электроотрицательности катионов в А и В позициях структуры перовскита χ_A/χ_B .

Сравнительными методами подобия (Латимера, Кумока, Коппа-Неймана, энергетическим правилом линейной аппроксимации) оценены отсутствующие данные по термодинамическим свойствам ниобатов. Определены: энтропия в стандартных условиях (S_{298}^0), приращение энтальпии ($H_{298}^0 - H_0^0$), теплоёмкость (C_{p298}^0) и её температурная зависимость, изменение энтальпии ($\Delta H_{\text{ф.п.}}$) и энтропии ($\Delta S_{\text{ф.п.}}$) при плавлении, изменение энтальпии образования сложного оксида из простых оксидов ($\Delta H_{298}^0(\text{ox})$), а также стандартные энтальпии образования ниобатов стронция и никеля. Основные результаты расчетов приведены в табл. 1.

Второй вариант расчетов применим для соединений и твердых растворов на основе $\text{Me}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ и $\text{Me}_6\text{Nb}_2\text{O}_{11}$, принадлежащих к структурному типу перовскита (ABO_3):



Для них построены фазовые поля устойчивости в координатах $t - \chi_A/\chi_B$. При этом учитываются как размерные характеристики, так и особенности электронного строения атомов и частично ковалентного характера связей. Фактор толерантности (t) рассчитывали по формуле:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}, \quad [2] \quad (1)$$

где r_A , r_B и r_O – ионные радиусы катионов типа А, В и аниона кислорода [3]. Относительные электроотрицательности (ЭО) катионов в А и В позициях структуры перовскита χ_A/χ_B рассчитаны по Оллреду-Рохову [4].

Согласно [2], структура перовскита с кубической сингонией элементарной ячейки устойчива в интервале $0.72 \leq t \leq 1.06$, а величина χ_A/χ_B должна быть больше 0.7. Рассчитанные интервалы изменения t -фактора и χ_A/χ_B представлены в табл. 2.

Все исследуемые твёрдые растворы по фактору толерантности входят в область существования перовскитоподобных фаз, но по критерию электроотрицательности граничные составы, соответствующие полному замещению щелочноземельного металла в октаэдрических позициях, находятся за пределами области кубического перовскита. В целом, результаты расчётов не противоречат экспериментальным данным (глава 4), поэтому предложенная методология может быть рекомендована для прогнозирования изоморфной ёмкости твёрдых растворов и оптимизации экспериментальных исследований фазовых равновесий.

Таблица 1.

Термодинамические характеристики двойных ниобатов

		2SrO· 5Nb ₂ O ₅	SrO· Nb ₂ O ₅	2SrO· Nb ₂ O ₅	5SrO· 2Nb ₂ O ₅	4SrO· Nb ₂ O ₅	6SrO· Nb ₂ O ₅	NiO· Nb ₂ O ₅	4NiO· Nb ₂ O ₅
$S_{298}^0, \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}}$		874	207	260	575	367	474	176	300
$H_{298}^0 - H_0^0, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$		100.5	23.7	29.7	65.4	41.6	53.4	28.4	47.4
$C_{P298}^0, \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}}$		741	172	212	465	293	373	187	314
$C_p(T)$	а	1008.6	232.1	282.7	615.9	383.8	484.9	222.0	343.6
	б*10 ³	27.6	9.4	15.9	38.2	28.8	41.7	3.9	6.7
	в*10 ⁻⁵	582.3	123.0	133.9	278.7	155.7	177.6	118.3	136.8
$\Delta H_{\text{ф.л.}}^0, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$		654.0	172.7	242.6	555.0	382.3	522.0	740.0	127.2
$\Delta S_{\text{ф.л.}}^0, \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}}$		421.7	107.0	144.7	327.3	220.3	295.9	41.2	70.6
$\Delta H_{298}^0(\text{ок}), \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$		-1046	-225	-370	-840	-573	-779	-116	-117

Таблица 2.

Значения фактора толерантности и
относительной электроотрицательности

Состав	Интервал t-фактора	Интервал χ_A/χ_B
$Sr_{4-x}Pb_xNb_2O_9$	0.900-0.902	0.740-0.761
$Sr_{6-x}Pb_xNb_2O_{11}$	0.874-0.876	0.712-0.892
$Sr_{4-x}Ni_xNb_2O_9$	0.904-0.974	0.706-0.861
$Sr_{6-x}Ni_xNb_2O_{11}$	0.876-0.985	0.660-0.892
$Ba_{4-x}Pb_xNb_2O_9$	0.934-0.955	0.726-0.848
$Ba_{6-x}Pb_xNb_2O_{11}$	0.896-0.929	0.698-0.882
$Ba_{4-x}Ni_xNb_2O_9$	0.934-1.032	0.691-0.848
$Ba_{6-x}Ni_xNb_2O_{11}$	0.896-1.047	0.651-0.882
“ $Pb_{4-x}Ni_xNb_2O_9$ ”	0.917-0.991	1.104-1.160
“ $Pb_{6-x}Ni_xNb_2O_{11}$ ”	0.891-1.004	1.040-1.115
“ $Pb_{4-x}Ni_xTa_2O_9$ ”	0.917-0.991	1.054-1.104
“ $Pb_{6-x}Ni_xTa_2O_{11}$ ”	0.891-1.004	1.006-1.076

В четвертой главе обсуждаются результаты экспериментального исследования фазовых равновесий в тройных системах. Границы существования твердых растворов определяли методами РФА. Достижение равновесного состояния гарантировалось идентичностью рентгенограмм, полученных на заключительной стадии синтеза при высоких температурах. Результаты исследования фазовых соотношений приведены в таблице 3. Некоторые составы заслуживают отдельного обсуждения.

Соединение $Sr_4Ni_2Nb_2O_{11}$, хотя и однофазно, но неизоструктурно матричной фазе $Sr_6Nb_2O_{11}$. По-видимому, это фаза с набором собственных рентгенометрических характеристик. Образец состава $Sr_5NiNb_2O_{11}$ однофазным получить не удалось. После конечной стадии синтеза он представлял собой смесь фаз $Sr_6Nb_2O_{11}$ и $Sr_4Ni_2Nb_2O_{11}$.

В системе $Sr_{6-x}Pb_xNb_2O_{11}$ граничным составом твердого раствора является фаза $Sr_4Pb_2Nb_2O_{11}$. Различие изоморфной емкости для свинецсодержащих твердых растворов от аналогичных составов с никелем объясняется существенным различием радиусов ионов никеля и свинца. Известно, что структура криолита отличается от структуры перовскита наличием характерного чередования больших (SrO_6) и малых (NbO_6) октаэдров. При этом позиции атомов стронция кристаллографически не эквивалентны: часть из них находится в кубооктаэдрической координации (с.о.), а часть – в октаэдрической (о.) координации: $Sr^{c.o.}(Sr_{0.5}Nb_{0.5})^oO_{2.75}V_{0.25}^S$. При замещении стронция ($r = 1.18 \text{ \AA}$, к. ч. = 6) на никель ($r = 0.69 \text{ \AA}$) [5], в структуре криолита октаэдрические позиции оказываются занятыми ионами никеля и ниобия ($r = 0.64 \text{ \AA}$) с близкими радиусами согласно схеме [6]:



Размеры октаэдров двух различных типов сближаются, в результате чего структура криолита теряет устойчивость и стабилизируется перовскитная структура. При замещении стронция на свинец ($r = 1.19 \text{ \AA}$) размеры октаэдров не изменяются и образуется фаза, изоструктурная $\text{Sr}_6\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ (структура криолита).

Таблица 3.

Структура, состав и границы областей
существования твердых растворов

Структурный тип, сингония	Ниобат, твердый раствор (ss)	Химический состав исследуемой фазы	Область гомогенности (значения x)	T заключит. стадии синтеза, °C
криолит, кубическая	$\text{Me}_6\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ ($\text{M}_6\text{N} - \text{ss}$)	$\text{Sr}_{6-x}\text{Pb}_x\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ $\text{Ba}_{6-x}\text{Pb}_x\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ $\text{Sr}_{6-x}\text{Ni}_x\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ $\text{Ba}_{6-x}\text{Ni}_x\text{Nb}_2\text{O}_{11}$	$0 \leq x \leq 2$ $0 \leq x \leq 0.5$ $0 \leq x < 1$ $0 \leq x \leq 2$	1450
перовскит, кубическая	$\text{Pb}_3\text{NiNb}_2\text{O}_9$	$\text{Pb}_3\text{NiNb}_2\text{O}_9$		1400
	$\text{Ba}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$	$\text{Ba}_{3-x}\text{Pb}_x\text{Nb}_2\text{O}_8$	$0 \leq x < 0.1$	1200
	$\text{Me}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($\text{M}_4\text{N} - \text{ss}$)	$\text{Sr}_{4-x}\text{Pb}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ $\text{Ba}_{4-x}\text{Pb}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ $\text{Sr}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ $\text{Ba}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$	$0 \leq x \leq 1$ $0 \leq x \leq 0.5$ $0 \leq x \leq 1$ $0 \leq x \leq 1$	1400
слоистый перовскит (СПС), ромбическая	$\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ($\text{S}_2\text{N} - \text{ss}$)	$\text{Sr}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$ $\text{Sr}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$	$0 \leq x \leq 0.7$ $0 \leq x \leq 0.2$	1300
псевдобрукит, гексагональная	$\text{Me}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ ($\text{M}_5\text{N}_2 - \text{ss}$)	$\text{Sr}_{5-x}\text{Pb}_x\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ $\text{Ba}_{5-x}\text{Pb}_x\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ $\text{Sr}_{5-x}\text{Ni}_x\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ $\text{Ba}_{5-x}\text{Ni}_x\text{Nb}_4\text{O}_{15}$	$0 \leq x \leq 0.3$ $0 \leq x \leq 0.4$ $0 \leq x \leq 0.3$ $0 \leq x \leq 0.5$	1400
танталата кальция, ромбическая	MeNb_2O_6 ($\text{MN} - \text{ss}$)	$\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ $\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ $\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$	$0 \leq x \leq 0.2$ не сущ. $0 \leq x \leq 0.1$	1250
тетрагональной вольфрамовой бронзы (ТВБ), тетрагональная	$\text{Me}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{27}$ ($\text{M}_2\text{N}_5 - \text{ss}$)	$\text{Sr}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Nb}_{10}\text{O}_{27}$ $\text{Sr}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Nb}_{10}\text{O}_{27}$ $\text{Ba}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Nb}_{10}\text{O}_{27}$	$0 \leq x \leq 0.25$ $0 \leq x \leq 0.5$ $0 \leq x \leq 0.2$	1150
	$\text{Sr}_6\text{Nb}_{34}\text{O}_{91}$	$\text{Sr}_{6-x}\text{Pb}_x\text{Nb}_{34}\text{O}_{91}$	$0 \leq x \leq 1.55$	
	PbNb_2O_6	$\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$	$0 \leq x \leq 0.4$	
пирохлора, тетрагональная	$\text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$	$\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_8$	$0 \leq x \leq 0.5$	1200

Дополнительно уточнены фазовые равновесия в бинарных системах NiO – Nb₂O₅ и PbO – Nb₂O₅. В первой из них подтверждено существование двух описанных ранее соединений – Ni₄Nb₂O₉ и NiNb₂O₆, Во второй – вместо присутствующего на диаграмме состояния соединения Pb₅Nb₄O₁₅ [7], нами получен однофазный образец Pb₁₇Nb₁₇O_{59.5}, рентгенометрические характеристики которого имеются в картотеке ICDD.

В пятой главе обсуждаются результаты исследования условий и кинетических закономерностей синтеза тройных ниобатов.

В работе показано, что SrCO₃ не разлагается до температуры 930°C, а BaCO₃ – при нагреве до 1050°C. Поэтому любое уменьшения массы реакционной смеси с карбонатами до указанных температур связано с выделением углекислого газа за счет химического взаимодействия с компонентами реакционной смеси.

За температуру начала взаимодействия (ТНВ) принимали температуры начала убыли массы (ТГ) и появления теплового эффекта на кривых ДТА. Интервал интенсивного взаимодействия (ИИВ) определяли по температурам эффектов на кривых ТГ, ДТА. Результаты определения ТНВ и ИИВ приведены в табл. 4.

В условиях опыта в смесях происходит образование первичных продуктов – твердых растворов на основе Me₅Nb₄O₁₅ (Me – Sr, Ba).

Как правило, введение добавок оксидов никеля и свинца в реакционную смесь, содержащую оксид ниобия и карбонат щелочноземельного металла, приводит к снижению ТНВ. Влияние допантов на температуры ИИВ неоднозначно. При высоком содержании карбоната стронция при увеличении добавок оксидов ИИВ сужается, то есть происходит увеличение начальной температуры и уменьшение конечной. Для смеси с соотношением SrCO₃:Nb₂O₅ равным 2:1 замещение на никель снижает температуры ИИВ, а на свинец - увеличивает. В смесях 1:1 при небольших добавках замещающих оксидов наблюдается расширение ИИВ. Необычное поведение смесей 1:1 при замещении стронция на большие количества никеля объясняется образованием твердых растворов на базе метаниобата никеля Ni_{1-x}Sr_xNb₂O₆. В смеси 2:5 ИИВ практически не меняется. В смесях, содержащих карбонат бария, наблюдается понижение температур ИИВ при увеличении оксидов никеля и свинца.

Методом изотермической термогравиметрии изучены основные кинетические закономерности синтеза тройных ниобатов. Установлено, что введение добавок PbO и NiO в реакционные смеси MeCO₃ – Nb₂O₅ (Me – Sr, Ba) заметно интенсифицирует твердофазные взаимодействия. Методом приведенных координат установлена природа лимитирующей стадии на различных этапах реакции. Показано, что для всех смесей при различных степенях превращения (α) наблюдается переход от непосредственного химического взаимодействия к диффузионно-контролируемому режиму.

Таблица 4.

Результаты комплексного термического анализа

Состав	ТНВ, °С	ИИВ, °С
SrCO_3	930*	—
$4\text{SrCO}_3 + 2\text{PbO} + \text{Nb}_2\text{O}_5$	690	780 – 990
$4\text{SrCO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5$	710	740 – 1020
$3.9\text{SrCO}_3 + 0.1\text{NiO} + \text{Nb}_2\text{O}_5$	680	770 – 1030
$3.5\text{SrCO}_3 + 0.5\text{NiO} + \text{Nb}_2\text{O}_5$	660	770 – 970
$3\text{SrCO}_3 + \text{NiO} + \text{Nb}_2\text{O}_5$	670	770 – 1020
$3\text{SrCO}_3 + \text{PbO} + \text{Nb}_2\text{O}_5$	700	800 – 1000
$2\text{SrCO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5$	560	750 – 1000
$1.8\text{SrCO}_3 + 0.2\text{NiO} + \text{Nb}_2\text{O}_5$	520	680 – 1000
$1.4\text{SrCO}_3 + 0.6\text{NiO} + \text{Nb}_2\text{O}_5$	500	640 – 1000
$1.8\text{SrCO}_3 + 0.2\text{PbO} + \text{Nb}_2\text{O}_5$	720	810 – 1030
$\text{SrCO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5$	680	810 – 860
$0.8\text{SrCO}_3 + 0.2\text{PbO} + \text{Nb}_2\text{O}_5$	630	750 – 960
$0.9\text{SrCO}_3 + 0.1\text{NiO} + \text{Nb}_2\text{O}_5$	600	710 – 1000
$0.7\text{SrCO}_3 + 0.3\text{NiO} + \text{Nb}_2\text{O}_5$	660	830 – 1000
$0.5\text{SrCO}_3 + 0.5\text{NiO} + \text{Nb}_2\text{O}_5$	660	840 – 1000
$0.1\text{SrCO}_3 + 0.9\text{NiO} + \text{Nb}_2\text{O}_5$	650	880 – 940
$2\text{SrCO}_3 + 5\text{Nb}_2\text{O}_5$	550	750 – 950
$1.75\text{SrCO}_3 + 0.25\text{NiO} + 5\text{Nb}_2\text{O}_5$	620	760 – 960
BaCO_3	> 1050*	—
$4\text{BaCO}_3 + 2\text{PbO} + \text{Nb}_2\text{O}_5$	745	820 – 1050
$5\text{BaCO}_3 + \text{PbO} + \text{Nb}_2\text{O}_5$	810	970 – 1050
$4.8\text{BaCO}_3 + 0.2\text{PbO} + 2\text{Nb}_2\text{O}_5$	845	950 – 1050
$0.8\text{BaCO}_3 + 0.2\text{PbO} + \text{Nb}_2\text{O}_5$	890	945 – 1050
$2\text{BaCO}_3 + 5\text{Nb}_2\text{O}_5$	900	990 – 1050
$1.95\text{BaCO}_3 + 0.05\text{NiO} + 5\text{Nb}_2\text{O}_5$	910	1010 – 1050
$1.9\text{BaCO}_3 + 0.1\text{NiO} + 5\text{Nb}_2\text{O}_5$	880	900 – 1050
$1.8\text{BaCO}_3 + 0.2\text{NiO} + 5\text{Nb}_2\text{O}_5$	850	920 – 1050
$1.8\text{BaCO}_3 + 0.2\text{PbO} + 5\text{Nb}_2\text{O}_5$	760	880 – 1050

* температура начала термолитиза

В шестой главе обсуждаются электротранспортные характеристики исследуемых соединений.

Исследованы температурные зависимости электропроводности замещенных ниобатов. Для всех образцов определены значения удельной электропроводности при различных температурах и построены политермы проводимости, характер которых аналогичен описанным ранее политермам матричных фаз, которые обладают смешанным характером проводимости [6].

Рис. 1, 2 и 3 иллюстрируют изотермические зависимости электропроводности граничных твердых растворов от состава матричных ниобатов стронция и бария. Здесь же для сравнения приведены данные для двойных ниобатов стронция и бария. Сравнение параметров проводимости ниобатов выше и ниже точки перегиба, положение последней для ниобатов стронция представлены в табл. 5.

Таблица 5.

Основные электротранспортные характеристики соединений

Состав	$-\lg\sigma, \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$		$\varepsilon, \text{ эВ}$		$T_{\text{перег}}, \text{ }^\circ\text{C. } (\pm 5^\circ)$
	1150 $^\circ\text{C}$	650 $^\circ\text{C}$	$T > T_{\text{п}}$	$T < T_{\text{п}}$	
$\text{Sr}_6\text{Nb}_2\text{O}_{11}$	1.09	2.52	1.30	1.20	620
$\text{Ba}_6\text{Nb}_2\text{O}_{11}$	2.70	4.32	0.80	1.00	640
$\text{Sr}_4\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$	4.31	5.86	1.70	1.56	980
$\text{Sr}_4\text{Ni}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$	1.44	1.64	0.32	0.41	570
$\text{Ba}_4\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$	3.75	6.05	1.26	1.00	640
$\text{Pb}_3\text{NiNb}_2\text{O}_9$	1.78	3.08	1.38	1.16	700
$\text{Sr}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$	3.95	5.49	1.32	0.94	830
$\text{Ba}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$	3.45	4.90	0.90	0.90	—
$\text{Sr}_3\text{PbNb}_2\text{O}_9$	4.71	6.16	1.93	1.45	1020
$\text{Sr}_3\text{NiNb}_2\text{O}_9$	4.76	6.18	1.36	1.10	950
$\text{Ba}_3\text{NiNb}_2\text{O}_9$	4.55	6.60	1.58	1.25	1150
$\text{Ba}_{3.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$	4.45	5.86	1.85	0.34	880
$\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$	3.78	5.05	1.25	1.03	970
$\text{Sr}_{1.3}\text{Pb}_{0.7}\text{Nb}_2\text{O}_7$	4.28	5.34	1.26	0.91	930
$\text{Sr}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Nb}_2\text{O}_7$	2.92	4.58	1.53	0.96	790
$\text{Sr}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$	4.42	6.00	2.00	1.14	950
$\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$	3.90	6.30	1.92	1.19	1020
$\text{Sr}_{4.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Nb}_4\text{O}_{15}$	4.13	5.14	1.43	1.25	860
$\text{Sr}_{4.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Nb}_4\text{O}_{15}$	4.19	5.68	1.33	0.97	880
$\text{Ba}_{4.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Nb}_4\text{O}_{15}$	4.37	6.68	1.33	0.49	650
$\text{Ba}_{4.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Nb}_4\text{O}_{15}$	3.62	5.84	1.86	0.78	800
SrNb_2O_6	3.50	5.30	2.10	1.20	850
BaNb_2O_6	2.60	5.60	2.78	0.72	960
$\text{Sr}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Nb}_2\text{O}_6$	4.16	6.59	1.28	0.99	680
$\text{Ba}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{Nb}_2\text{O}_6$	3.82	—	2.37	1.45	930
$\text{Sr}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{27}$	3.61	5.28	1.64	0.60	810
$\text{Ba}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{27}$	3.91	6.86	1.90	0.74	750
$\text{Sr}_{1.75}\text{Pb}_{0.25}\text{Nb}_{10}\text{O}_{27}$	2.90	4.58	1.54	0.66	780
$\text{Sr}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Nb}_{10}\text{O}_{27}$	2.68	4.40	1.57	0.60	810
$\text{Ba}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Nb}_{10}\text{O}_{27}$	3.99	6.08	2.87	0.80	750
PbNb_2O_6	4.02	5.75	1.73	1.18	760
$\text{Pb}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$	3.50	5.39	1.96	0.73	790
$\text{Pb}_{2.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_8$	2.77	4.26	1.20	0.70	1110

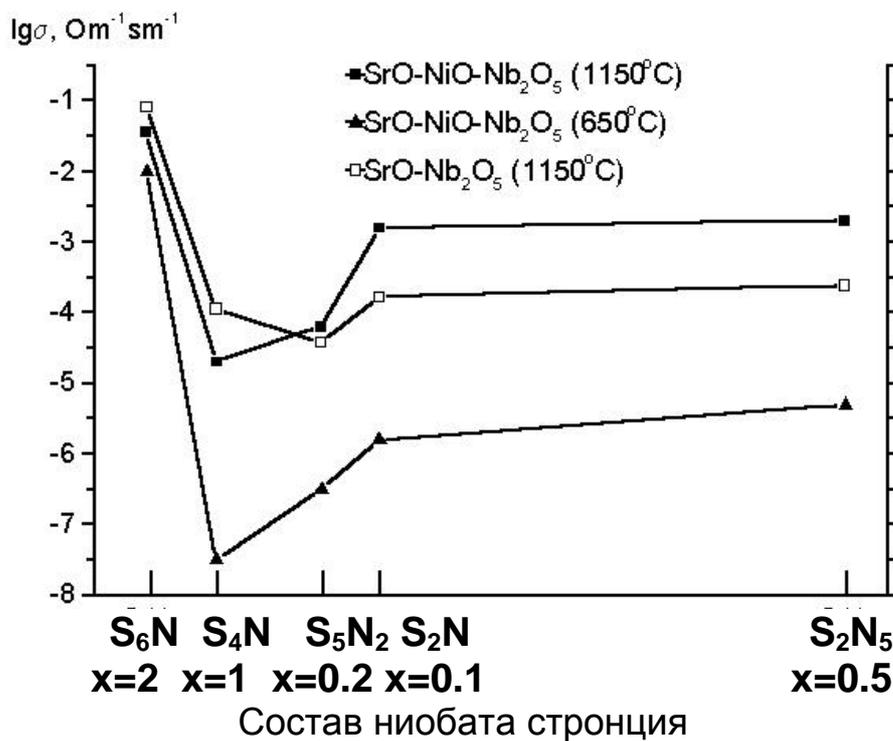


Рис. 1. Изотермические зависимости электропроводности от состава ниобата стронция для никельсодержащих твердых растворов из области гомогенности.

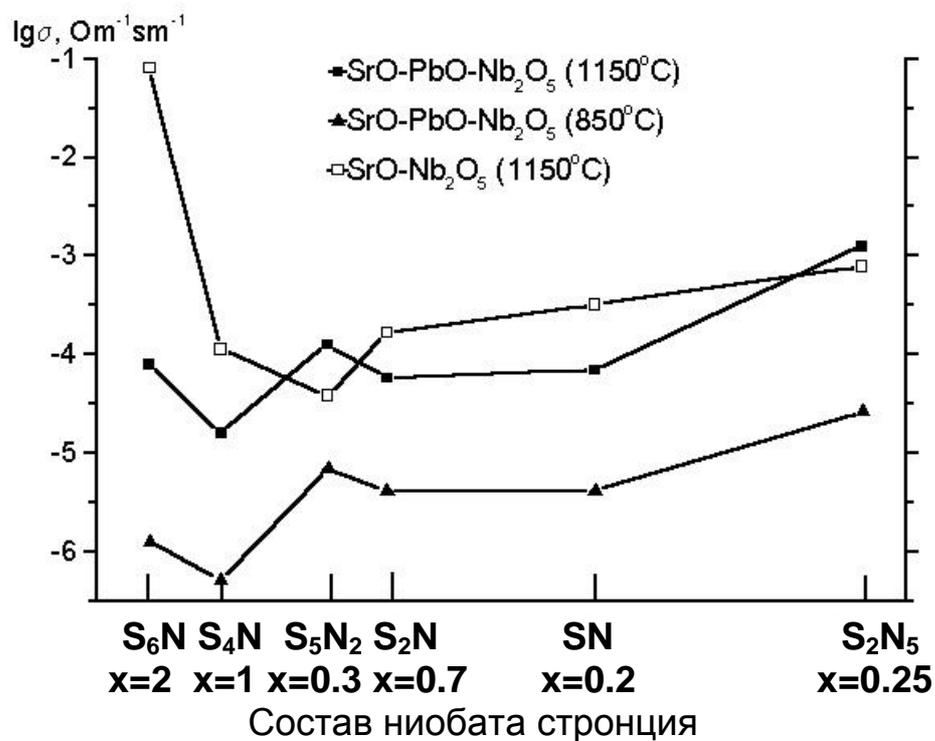


Рис. 2. Изотермические зависимости электропроводности от состава ниобата стронция для свинецсодержащих твердых растворов из области гомогенности.

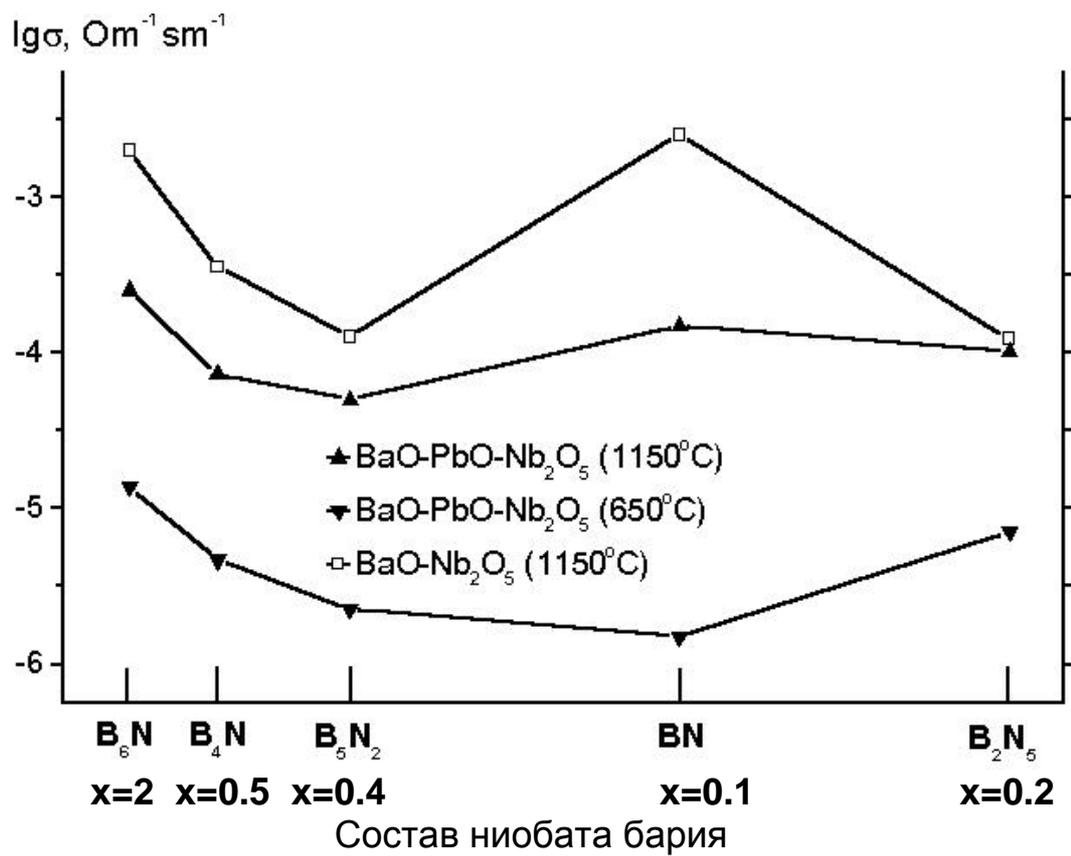


Рис. 3. Изотермические зависимости электропроводности от состава ниобата бария для свинецсодержащих твердых растворов из области гомогенности

Анализ экспериментальных данных позволяет сделать ряд выводов.

Замещение стронция или бария на свинец, как правило, приводит к уменьшению проводимости, либо к незначительному ее увеличению. При введении никеля электропроводность обычно повышается, либо практически не изменяется.

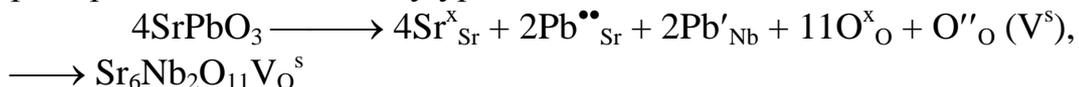
Для никельсодержащих твердых растворов наибольшей проводимостью обладают фазы на основе $\text{Sr}_6\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ со структурой криолита (рис. 1). Для них характерна преимущественная ионная проводимость за счет структурного разупорядочения подрешетки кислорода [6]. Это способствует быстрому кислородному транспорту и проявлению высокой общей и ионной проводимости.

Из полученных данных следует, что соединение $\text{Sr}_4\text{Ni}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ имеет характер проводимости, отличный от $\text{Sr}_6\text{Nb}_2\text{O}_{11}$, так как энергия активации при переходе от ниобата стронция к никельсодержащему ниобату резко уменьшается (табл. 5). Это согласуется с выводами главы 4 о том, что $\text{Sr}_4\text{Ni}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ неизоструктурен матричной фазе.

Вторыми по величине общей проводимости являются твердые растворы на основе ниобата стронция состава $\text{Sr}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{27}$ со структурой ТВБ (рис. 1). Фазы, имеющие структуру ТВБ, обладают преимущественной электронной проводимостью, что и реализуется в твердых растворах на их основе.

Достаточно высокие значения электропроводности имеют твердые растворы на основе фазы $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ со структурой слоистого перовскита (СПС), что, вероятно, связано с образованием твердых растворов внедрения малых по размеру ионов никеля в межслоевое пространство структуры СПС и увеличением доли ионного переноса.

Для свинецсодержащих твердых растворов закономерности электропереноса несколько иные. Твердые растворы на основе $\text{Sr}_6\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ обладают далеко не самой высокой проводимостью (рис. 2). Замещение стронция на свинец может приводить к стабилизации кислородной подрешетки. Кроме того, можно предположить, что при высокотемпературном синтезе на воздухе часть вводимого свинца (в виде PbO) переходит в степень окисления +4. Тогда возможно заполнение структурных вакансий (V_{O}^{S}) в кислородной подрешетке $\text{Sr}_6\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ согласно, например, квазихимическому уравнению:



что и приводит к уменьшению ионной составляющей проводимости. Возможность такого превращения подтверждается выводами [8].

Составы со структурой ТВБ имеют наиболее высокую проводимость среди свинецсодержащих ниобатов стронция (рис. 2), которая практически не зависит от содержания свинца в твердых растворах.

Твердые растворы на основе остальных структурных типов не выделяются высокой проводимостью. Наименьшую проводимость имеют свинецсодержащие ниобаты на основе $\text{Sr}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ (структура перовскита).

Для свинецсодержащих ниобатов бария наблюдается уменьшение проводимости с ростом концентрации добавки. Большой проводимостью обладают твердые растворы $\text{Ba}_{6-x}\text{Pb}_x\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$. Несколько меньшей – $\text{Ba}_{4-x}\text{Pb}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ и $\text{Ba}_{5-x}\text{Pb}_x\text{Nb}_4\text{O}_{15}$. Аналогичная закономерность наблюдается и для матричных фаз – ниобатов бария.

При сравнении свойств твердых растворов, содержащих ионы свинца и никеля, следует вывод о заметно большей проводимости никельсодержащих композиций. Эта закономерность объясняется введением ионов меньшего размера (Ni), что, возможно, приводит к увеличению подвижности катионов и общей электропроводности. Большая подвижность никеля подтверждается большими значениями коэффициентов диффузии для ионов никеля по сравнению с ионами стронция и бария [9], а также результатами контактных диффузионных отжигов. Напротив, ионы свинца имеют примерно одинаковый радиус (1.19 \AA , к. ч. б) с ионами стронция и твердые растворы по электропроводности мало отличаются от двойных ниобатов стронция (табл. 5). Исключение составляют твердые растворы на основе структуры ТВБ, проводимость которых практически не зависит от того, какой металл (никель или свинец) замещает стронций, что подтверждает преимущественно электронный характер проводимости данных соединений.

Отметим, что характер концентрационных зависимостей электропроводности согласуется с установленными границами областей существования твердых растворов (табл. 2).

Наибольший интерес среди двойных ниобатов никеля вызывает фаза $\text{Ni}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, структура которой характеризуется наличием больших скоплений октаэдров, сочленение которых в трёхмерный каркас сопровождается возникновением пустот, часть из которых занята октаэдрами NbO_6 . Образование подобных “октаэдроблоков” и наличие в них туннельных мест способствует большей подвижности ионов никеля в отличие от других ниобатов. В работе сняты импеданс-спектры исследуемого образца в диапазоне частот от 1 Гц до 1 МГц, при температурах от 500 до 1000 °С с шагом в 33 °С, на воздухе, в чистом кислороде и аргоне с давлением кислорода 10^{-3} и 10^{-5} атм. Показано, что атмосфера практически не влияет на вид годографа импеданса. Температура же наоборот, оказывает значительное влияние. Характерный вид частотной зависимости сопротивления (действительной части) показан на рис. 4, из которого следует, что наиболее корректно проводить измерения при частоте переменного тока 1 кГц. При этой частоте сопротивление ячейки практически равно активному сопротивлению образца, мала аппаратная погрешность, незначительное влияние оказывают погрешности, вызванные электродными процессами и внешними шумами.

В интервале частот от 10 до 300 Гц измерения невозможны из-за слишком сильных помех при измерениях. При частотах меньше 10 Гц на сопротивление образца влияет сопротивление электродных процессов.

На рис. 5 приведены зависимости величины $T \cdot \sigma$ от парциального давления кислорода для $Ni_4Nb_2O_9$ при различных температурах. Оказалось, что проводимость образца слабо зависит от P_{O_2} . В интервале давлений кислорода от 10^{-3} до 1 атм. при различных температурах характер зависимости не изменяется. При давлении кислорода 10^{-5} атм наблюдаются незначительные изменения характера зависимости, т.е. происходит смещение минимума проводимости в область более низких давлений кислорода.

Аналогичные исследования проведены для ниобата состава $Pb_3NiNb_2O_9$. Принципиальные отличия проявились только при изучении проводимости от давления кислорода. На рис. 6 приведены зависимости величины $T \cdot \sigma$ от парциального давления кислорода для $Pb_3NiNb_2O_9$ при различных температурах. Видно, что проводимость не зависит от парциального давления кислорода.

По результатам изучения электротранспортных характеристик можно сделать вывод о том, что характер проводимости в твердых растворах аналогичен типу проводимости в бинарных матричных фазах, для которых ранее был установлен смешанный электронно-ионный характер проводимости. По результатам исследований для дальнейшей апробации в качестве материалов мембран ИСЭ были выбраны наиболее перспективные ниобаты составов $Ni_4Nb_2O_9$ и $Sr_4Ni_2Nb_2O_{11}$, так как они обладают большей электропроводностью, получены однофазными, не растворяются в водных растворах кислот, что показали результаты химического анализа.

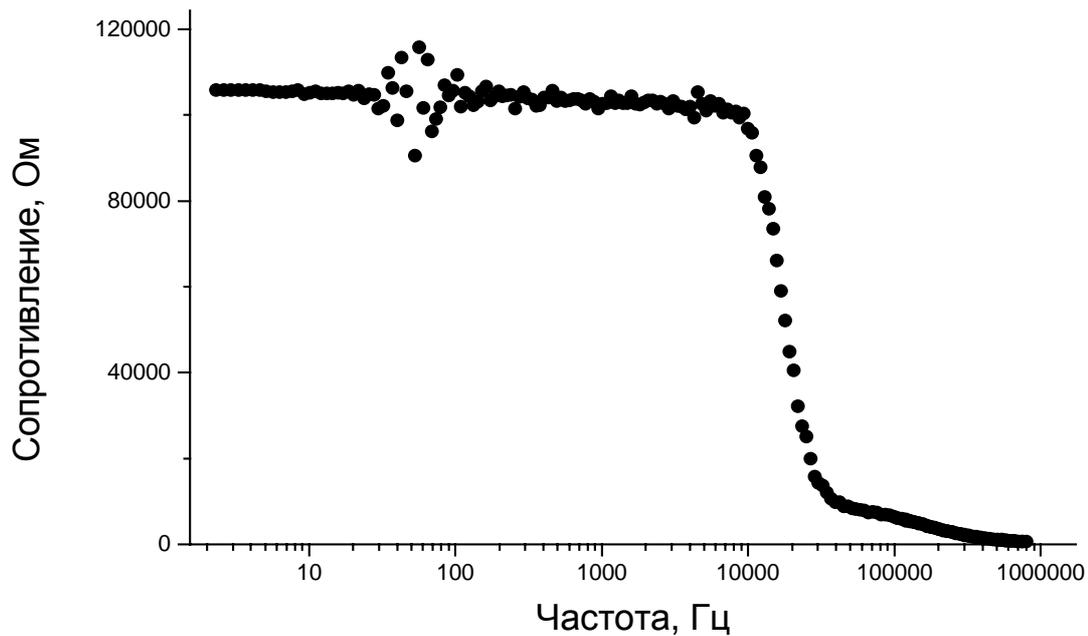


Рис. 4. Частотная зависимость сопротивления для $\text{Ni}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ в аргоне ($P_{\text{O}_2} = 10^{-5}$ атм) при температуре 500 °С.

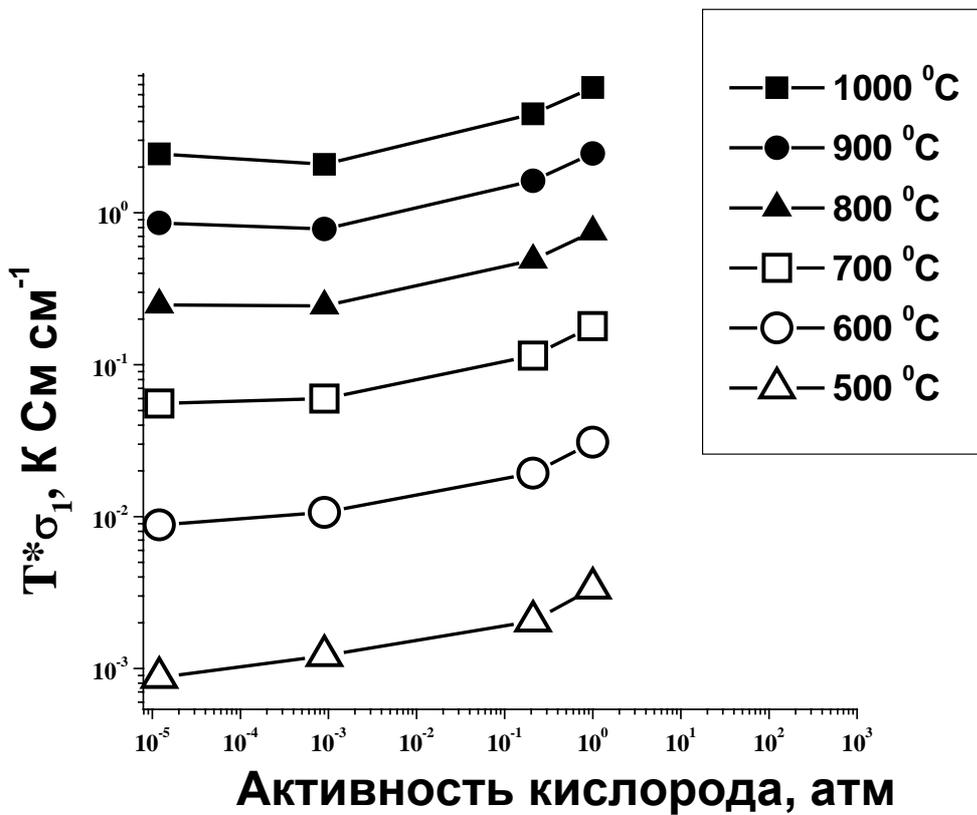


Рис. 5. Зависимость проводимости $\text{Ni}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ от активности кислорода при различных температурах.

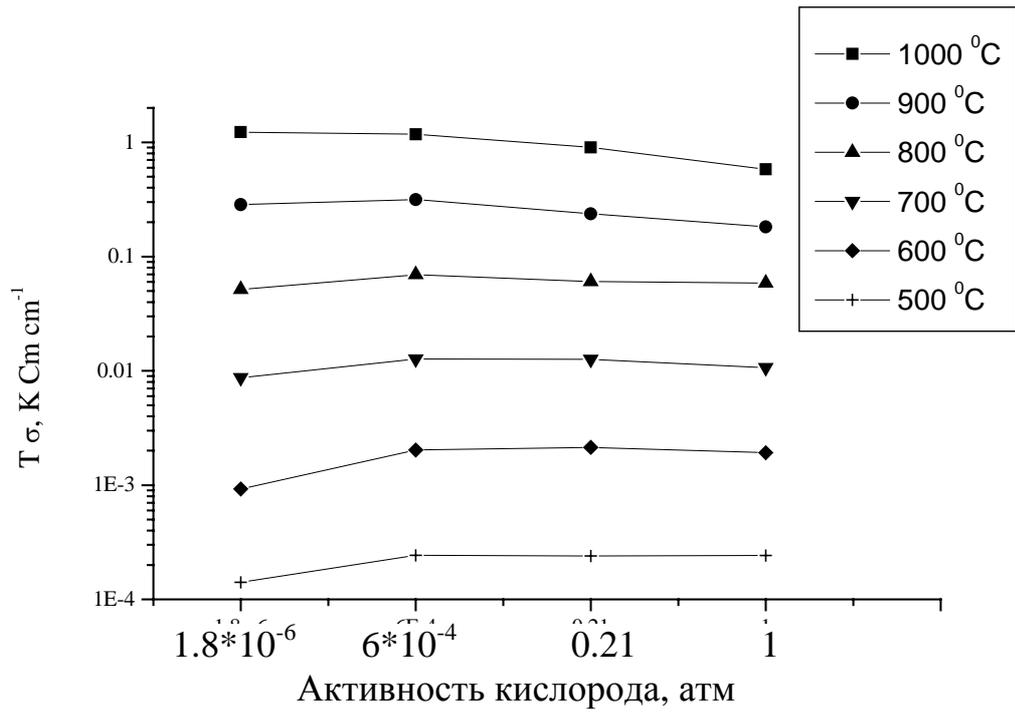


Рис. 6. Зависимости величины $T \cdot \sigma$ от активности кислорода для $Pb_3NiNb_2O_9$ при различных температурах.

В **седьмой главе** рассматриваются вопросы, связанные с аттестацией полученных соединений в качестве материалов мембран ионоселективных электродов для количественного определения никеля в растворах.

Основные характеристики электродов приведены в табл. 6.

Для пленочного электрода на основе $\text{Ni}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ получены удовлетворительные концентрационные зависимости ЭДС, которые при повторных измерениях практически не изменяются. Этот электрод внедрен в лабораторный практикум Уральского государственного университета им. А.М. Горького и Уральского государственного колледжа им. И.И. Ползунова.

Изучение электродов на основе других никель- и свинецсодержащих фаз в настоящее время продолжается в самостоятельной диссертационной работе.

Таблица 6.

Основные характеристики электродов

тип электрода	активная фаза	область линейности	крутизна мВ/рС	область рН
пленочный (ПС)	$\text{Ni}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$	10^{-5} - 10^{-1} М	30 ± 2	3.0-5.0
полностью твердотельный	$\text{Ni}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$	$2 \cdot 10^{-4}$ - 10^{-1} М	21 ± 3	2.0-5.0
пленочный (ПС)	$\text{Sr}_4\text{Ni}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$	$5 \cdot 10^{-4}$ - 10^{-1} М	33 ± 3	4.0-5.5
полностью твердотельный	$\text{Sr}_4\text{Ni}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$	$5 \cdot 10^{-4}$ - 10^{-1} М	14 ± 1	4.0-6.0
пленочный (ПС)	$\text{Pb}_3\text{NiNb}_2\text{O}_9$	10^{-4} – 10^{-1}	18 ± 2	3.0-5.5

ВЫВОДЫ

1. Расчитаны отсутствующие в литературе термодинамические характеристики двойных ниобатов никеля и стронция. Построены фазовые поля устойчивости перовскитоподобных фаз на основании расчета фактора толерантности и относительной электроотрицательности катионов в А и В позициях структуры перовскита ABO_3 . Экспериментально для ниобатов и танталатов подтверждена справедливость теоретических прогнозов.
2. Установлены кинетические закономерности твердофазного синтеза никель- и свинецсодержащих ниобатов стронция и бария. Показано, что влияние никеля и свинца на условия взаимодействия в тройных смесях зависит от состава и структуры образующихся фаз.
3. Осуществлён твердофазный синтез тройных ниобатов. Оценена изоморфная ёмкость (границы области гомогенности) для всех твёрдых растворов. Синтезированы ниобат и танталат свинца-никеля состава $\text{Pb}_3\text{NiM}_2\text{O}_9$ со структурой перовскита. Экспериментальные данные сопоставлены с результатами прогнозирования изоморфной ёмкости для перовскитоподобных соединений. Все синтезированные соединения

- аттестованы рентгенографически. Проверена устойчивость синтезированных ниобатов к действию кислых сред.
4. По результатам экспериментальных измерений установлены электротранспортные свойства двойных и тройных никельсодержащих ниобатов. Определены и сопоставлены их удельные электропроводности, энергии активации, температуры переходов. Для ниобатов $\text{Ni}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ и $\text{Pb}_3\text{NiNb}_2\text{O}_9$ выполнены измерения электропроводности в газовых средах с переменным значением P_{O_2} (10^{-6} – 1 атм), исследованы частотные характеристики электропереноса. Проанализирована взаимосвязь “состав – структура – свойства”.
 5. С учётом фазовых равновесий, химической устойчивости, электрических свойств выделены наиболее перспективные структурные типы (криолит, СПС) и составы для испытания в качестве ионоактивных материалов. Ниобаты никеля составов $\text{Ni}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, $\text{Pb}_3\text{NiNb}_2\text{O}_9$ и $\text{Sr}_4\text{Ni}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ испытаны в качестве материалов для мембран никельселективных электродов. Один из электродов ($\text{Ni}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, плёночный на основе полистирола) предложен в качестве ИСЭ на никель (II).

Список литературы

1. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. М.: Мир. 1972. 554 с.
2. Воробьев Ю.П., Мень А.Н., Фетисов В.Б. Расчет и прогнозирование свойств оксидов//М.: Наука. - 1983. - 287 с.
3. Shennon R.D., Prewitt C.T. Effective ionic radii in oxides and fluorides. // Acta Crystallogr. 1969. V. 25. P. 925-946.
4. Шретер В., Лаутеншлегер К.-Х. и др. Химия: Справ. изд.// Пер. с нем. М.: Химия.– 1979.– 139с.
5. Филатов С.К. Высокотемпературная кристаллохимия. Л.: Недра. 1990. 287 с.
6. Нейман А.Я., Подкорытов А.Л., Юрковская Н.Ю., Жуковский В.М. Твёрдые электролиты $\text{Sr}(\text{Ba})_6\text{Nb}(\text{Ta})_2\text{O}_{11}$ со структурным разупорядочением подрешётки кислорода.// Неорган. материалы.– 1986.– Т. 22, №7.– С. 1182-1185.
7. Горощенко Я.Г. Химия ниобия и тантала. Киев: Наукова Думка. 1965. 483 с.
8. Клындюк А.И., Петров Г.С., Башкиров Л.А. Аномальные свойства твердых растворов на основе BaPbO_3 при высоких температурах.//Неорган. материалы.-2001.-Т.37, №4.-С.482-488.
9. Подкорытов А.Л., Пантюхина М.И., Жуковский В.М., Штин С.А. Синтез и свойства никельсодержащих ниобатов// Журнал Неорган. Химии.- 1999.- Т. 44, № 5. С. 855-858.

Материалы диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Подкорытов А.Л., Пантюхина М.И., Жуковский В.М., Штин С.А. Синтез и свойства никельсодержащих ниобатов// Журнал Неорган. Химии.- 1999.- Т. 44, № 5. С. 855-858.
2. Подкорытов А.Л., Пантюхина М.И., Жуковский В.М., Штин С.А. Синтез и свойства твёрдых растворов $(\text{Sr}_{1-x}\text{Me}_x)_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (Me = Cu, Ni)// Неорган. материалы.- 2000. –Т. 36, № 12.- С. 1282-1285.
3. Подкорытов А.Л., Соколова Е.В., Шилова Ю.А., Жуковский В.М., Штин С.А. Процессы синтеза сложных ниобатов со структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы// Журнал Неорган. Химии. 2001. Т. 46, № 1. С. 150-153.
4. Подкорытов А.Л., Штин С.А., Жуковский В.М., Соколова Е.В., Шилова Ю.А. Электротранспортные свойства никель- и свинецсодержащих ниобатов стронция// Журнал Неорган. Химии, в печати.
5. Пантюхина М.И., Подкорытов А.Л., Жуковский В.М., Штин С.А. Исследование процессов синтеза и целевых свойств ниобатов двухвалентных металлов// Материалы XVI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. М., 1998.- С. 139-140.
6. Соколова Е.В., Шилова Ю.А., Штин С.А., Подкорытов А.Л. Процессы синтеза сложных ниобатов со структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы// Труды V Всероссийской научной конференции «Оксиды. Физико-химические свойства». Екатеринбург, 2000.-С. 430-432.
7. Штин С.А., Подкорытов А.Л., Жуковский В.М. Никельсодержащие твердые оксиды с перовскитоподобной структурой// Труды V Всероссийской научной конференции «Оксиды. Физико-химические свойства». Екатеринбург, 2000.-С. 509-511.
8. Подкорытов А.Л., Штин С.А., Жуковский В.М., Соколова Е.В., Шилова Ю.А. Процессы электропереноса и электродная активность двойных и тройных ниобатов// Материалы 5-ого Международного совещания «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела». Черногловка, 2000.-С. 150-154.
9. Podkorytov A.L., Zhukovskii V.M., Shtin S.A., Sokolova E.V., Leonidiv I.A., Samigullina R.F. The ionic-electronic conductivity of double and triple niobates// 6th International Symposium on System with Fast Ionic Transport ISSFIT 2001. Cracow, Poland.

В дополнение к напечатанному содержание диссертации изложено в тезисах соответствующих совещаний и конференций (еще 18 наименований)

Подписано в печать . Формат 60x84 1/16
Бумага типографская. Усл. печ. л. 1
Тираж 100 экз. Заказ № . Печать офсетная.
Екатеринбург, К-83, пр. Ленина, 51. Типолаборатория УрГУ.
