

Кудакаева Светлана Рифовна

**НИОБАТЫ ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ:
ТЕРМОДИНАМИКА, КИНЕТИКА СИНТЕЗА, СВОЙСТВА**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург
2007

Работа выполнена на кафедре аналитической химии
ГОУ ВПО "Уральский государственный университет им. А.М. Горького"

Научный руководитель: кандидат химических наук,
доцент Подкорытов А.Л.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Слободин Борис Владимирович
институт химии твердого тела УрО РАН

кандидат химических наук, доцент
Анимица Ирина Евгеньевна
ГОУ ВПО "Уральский государственный
университет им. А.М. Горького"

Ведущая организация: Институт металлургии УрО РАН

Защита состоится 8 ноября 2007 г. в 13 часов на заседании диссертационного совета К 212.286.02 по присуждению ученой степени кандидата химических и кандидата физико-математических наук при Уральском государственном университете им. А.М. Горького (620083, Екатеринбург, К-83, пр. Ленина, 51, комн. 248).

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ГОУ ВПО "Уральский государственный университет им. А.М. Горького".

Автореферат разослан « 4 » октября 2007 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент

Подкорытов А.Л.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Важной задачей современного неорганического материаловедения является синтез новых соединений с заданными свойствами, прогнозирование их поведения, в т.ч., в экстремальных условиях. В связи с этим возникает необходимость проведения теоретических и экспериментальных физико-химических исследований, разработки оптимальных путей синтеза и оценки перспектив применения полученных материалов в различных областях техники.

Сложные оксиды на основе ниобатов двухвалентных металлов представляют обширный класс материалов, интерес к которым не ослабевает в связи с возможностью их применения в качестве сегнето- и пьезоэлектриков, лазерных кристаллов, кислородно-ионных проводников.

Особенности кристаллической структуры, в сочетании с ионно-электронной проводимостью и устойчивостью к кислым средам, не исключают возможности практического применения некоторых ниобатов в качестве электрохимических сенсоров, в частности, для количественного определения ионов тяжелых металлов в объектах окружающей среды и технологических растворах. Разработка новых ионоселективных электродов (ИСЭ) является одним из приоритетных направлений современной потенциометрии, а поиск нетрадиционных электродноактивных материалов для создания мембран ИСЭ приобретает все большее значение.

Сложные ниобаты, содержащие катионы тяжелых металлов (свинца, меди, цинка), изучены фрагментарно. Сведения о термодинамических свойствах ниобатов двухвалентных металлов ограничены, закономерности твердофазного синтеза и особенности физико-химических свойств ниобатов некоторых структурных типов в литературе не описаны. Восполнение недостающих данных позволит получить новую информацию, что может значительно облегчить решение задач, связанных с твердофазным синтезом и применением данных материалов.

Настоящая работа направлена на комплексное изучение сложнооксидных ниобатных систем и твердых растворов на их основе.

Диссертационная работа поддержана грантом РФФИ–Урал № 02–03–96457, совместным грантом CRDF – Минобразования и науки РФ НОЦ “Перспективные материалы” ЕК-005-ХI, грантом “Поддержка научно-исследовательской работы аспирантов высших учебных заведений Минобразования России” № А04–2.11–706.

Цели и задачи работы

Целью работы явилось получение и аттестация индивидуальных соединений и новых твердых растворов на основе ниобатов двухвалентных металлов, исследование их физико-химических свойств и апробация этих материалов в аналитической практике в качестве ионоактивных веществ мембран ИСЭ.

Для достижения поставленной цели было проведено:

- Теоретическое прогнозирование существования сложнооксидных фаз на основе ниобатов, предсказание наиболее вероятных перспективных составов; в частности, анализ возможности изоморфизма и свойств твердых растворов, образующихся при замещении катионов щелочноземельных металлов на катионы свинца (+2), цинка (+2), меди (+2) и замещении свинца катионами щелочноземельных металлов.
- Расчет отсутствующих в литературе термодинамических свойств ниобатов свинца методом термодинамического моделирования в варианте идеального раствора продуктов взаимодействия (ИРПВ).
- Изучение кинетических закономерностей твердофазного синтеза ниобатов различных структурных типов в порошковых реакционных смесях и оптимизация режимов получения однофазных образцов.

- Экспериментальное установление фазовых соотношений в системах MeO (MeCO_3) – MO – Nb_2O_5 , где $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{M} = \text{Pb}, \text{Cu}, \text{Zn}$.
- Рентгенографическая, химическая и электрохимическая аттестация полученных материалов.
- Изучение электропроводности ниобатов. Поиск наиболее перспективных составов для применения в ионометрии.
- Конструирование пленочных электродов и апробация новых ИСЭ на основе полученных ниобатов в титриметрических методах определения содержания ионов свинца(+2), цинка(+2) и меди(+2) в растворах с потенциометрической индикацией конечной точки титрования.

Научная новизна

- Впервые синтезированы новые фазы на основе ниобатов двухвалентных металлов и определены области существования твердых растворов $\text{Pb}_{2-x}\text{Me}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$, $\text{Pb}_{5-x}\text{Me}_x\text{Nb}_4\text{O}_{15}$, $\text{Pb}_{3-x}\text{Me}_x\text{Nb}_2\text{O}_8$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$); получены и аттестованы ниобаты составов $\text{Ba}_3\text{CuNb}_2\text{O}_9$, $\text{Ba}_3\text{ZnNb}_2\text{O}_9$ и $\text{Pb}_3\text{ZnNb}_2\text{O}_9$.
- Впервые оценена термодинамическая стабильность и рассчитаны отсутствующие в литературе термодинамические свойства ниобатов.
- Установлены кинетические закономерности образования твердых растворов. Показано, что от природы, концентрации добавки, дисперсности реакционных смесей существенно зависят кинетические параметры и механизм твердофазных взаимодействий.
- Впервые получены температурные зависимости электропроводности синтезированных твердых растворов.
- На основе ниобатов структурных типов перовскита, слоистого перовскита и пироклора сконструированы пленочные электроды и проведена их электрохимическая аттестация. Показана принципиальная применимость новых ИСЭ в комплексонометрическом и осадительном титровании при определении содержания ионов свинца, меди и цинка в растворах.

Практическая значимость

Рассчитанные термодинамические характеристики ниобатов двухвалентных металлов имеют справочный характер. На основе кинетических исследований обоснованы и предложены температурно-временные режимы синтеза твердых растворов, позволяющие воспроизводимо получать однофазные образцы заданного состава.

Индивидуальные соединения и твердые растворы на основе некоторых ниобатов рекомендованы к использованию в качестве электродноактивных веществ мембран ИСЭ.

Полученные в диссертационной работе результаты могут быть использованы при чтении курсов лекций по химии твердого тела и аналитической химии.

Положения, выносимые на защиту:

1. Данные о термодинамической стабильности и результаты расчета термодинамических характеристик ниобатов свинца (ΔH_a^0 , ΔH_{298}^0 , $\Delta H_{298, \text{окс}}^0$, S_{298}^0 , $C_p^0_{298}$).
2. Результаты теоретического прогнозирования возможности изоморфного замещения в ниобатах независимыми расчетными методами (кристаллоэнергетическая теория Урусова и расчет фазовых полей устойчивости).
3. Экспериментальные результаты определения областей существования твердых растворов, образующихся в системах $\text{MeO}(\text{MeCO}_3) - \text{MO} - \text{Nb}_2\text{O}_5$, где $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{M} = \text{Pb}, \text{Cu}, \text{Zn}$, и их сопоставление с расчетными данными.
4. Особенности твердофазных взаимодействий в порошковых смесях и оптимальные условия синтеза ниобатов и твердых растворов на их основе. Результаты исследования влияния природы и концентрации добавок на основные кинетические параметры твердофазных процессов.

5. Новые экспериментальные данные о параметрах электропереноса в индивидуальных и замещенных ниобатах двухвалентных металлов.

6. Результаты электрохимической аттестации и апробации новых ионоселективных электродов с мембранами на основе ниобатов со структурами перовскита, слоистого перовскита и пирохлора.

Апробация работы

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на II семинаре СО РАН–УрО РАН “Новые неорганические материалы и химическая термодинамика”, Екатеринбург, 2002; III семинаре СО РАН–УрО РАН “Термодинамика и материаловедение”, Новосибирск, 2003; Всероссийской конференции “Химия твердого тела и функциональные материалы”, Екатеринбург, 2004; IV семинаре СО РАН–УрО РАН “Термодинамика и материаловедение”, Екатеринбург, 2004; V семинаре СО РАН–УрО РАН “Термодинамика и материаловедение”, Новосибирск, 2005; VIII Международном совещании “Фундаментальные проблемы ионики твердого тела”, Черногоровка, 2006; VI Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды “Экоаналитика-2006”, Самара, 2006; VI семинаре СО РАН–УрО РАН “Термодинамика и материаловедение”, Екатеринбург, 2006.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 12 работ, в том числе 4 статьи в центральных российских изданиях и 8 тезисов докладов всероссийских и международных конференций и совещаний.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, восьми глав, выводов и списка литературы, включающего 166 библиографических ссылок. Работа изложена на 163 страницах машинописного текста, содержит 46 таблиц и 62 рисунка.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы, новизна, практическая значимость работы и сформулированы основные цели.

В **первой главе** проанализированы литературные данные по фазовым равновесиям, термодинамическим характеристикам, кинетике синтеза и физико-химическим свойствам ниобатов двухвалентных металлов, образующихся в системах $MeO(MeCO_3) - MO - Nb_2O_5$, где $Me = Ca, Sr, Ba$; $M = Pb, Cu, Zn$. Отмечено, что сведения о некоторых тройных системах отсутствуют или требуют уточнений.

Во **второй главе** описаны экспериментальные методы исследования, характеристики исходных материалов и условия подготовки образцов.

Синтез образцов проводили по стандартной керамической технологии. В качестве исходных веществ использовали предварительно прокаленные оксиды: Nb_2O_5 (ос.ч), PbO (ч.д.а), CuO (ч.д.а), ZnO (х.ч) и карбонаты: $CaCO_3$, $SrCO_3$, $BaCO_3$ (все ос.ч). Твердофазный синтез осуществляли при ступенчатом повышении температуры и многократных перетираниях для лучшей гомогенизации реакционных смесей. Отжиг образцов проводили в алундовых тиглях в силитовых печах на воздухе.

Рентгенофазовый анализ (РФА) для установления однофазности полученных образцов и границ областей существования твердых растворов проводили на дифрактометре ДРОН-2.0 в $Cu_{K\alpha}$ -излучении (Институт Металлургии УрО РАН) в интервале углов $20^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$. Идентификацию фаз осуществляли по данным картотеки ICPDS-ICDD и программного пакета FPeak.exe.

Термический анализ реакционных смесей (ТГ, ДТА) выполняли на дериватографе Q-1500D в режиме нагрева до $1050^\circ C$ со скоростью 10 град/мин. Ряд кинетических исследований проводили на термогравиметрическом комплексе TGA 92 SETARAM.

Термогравиметрический анализ при $T = const$ выполняли на установке, состоящей

из аналитических весов ВЛА-200М, силитовой печи, систем питания, регулирования и контроля температуры. Масса навески составляла примерно 0.5 г. Убыль массы фиксировали по изменению показаний аналитических весов. Точность определения составляла $\pm 5 \cdot 10^{-4}$ г. Степень превращения определяли по убыли массы навески реакционных смесей, содержащих карбонаты щелочноземельных металлов, а лимитирующие стадии – методом “приведённых координат”.

Химический анализ использовали для контроля химической устойчивости синтезированных материалов к кислым средам. Образцы выдерживали в растворах азотной кислоты с концентрацией 10^{-5} – 10^{-1} моль/л. Затем в свежеприготовленных растворах, растворах недельной и более длительной выдержки проводили определение катионов металлов.

Измерение электропроводности проводили двухконтактным методом с помощью измерителя RLC ($f = 1$ кГц) в режиме охлаждения на воздухе. Для измерения использовали стандартную ячейку с платиновыми токоподводами, которые прижимались к торцевым поверхностям платинированных брикетов. Температуру контролировали с помощью термодпары ПП-1 в комплекте с вольтметром В7-38. Показания снимали через каждые 10°C .

Импедансные измерения выполняли в Институте химии твердого тела УрО РАН с помощью комплекса, включающего измерительную ячейку, прецизионный вольтметр Solartron 7081 и анализатор частотного отклика Solartron 1260. Диапазон частот переменного тока составил 1 Гц – 1 МГц. Измерения проводили в диапазоне температур $350 - 1000^\circ\text{C}$ на воздухе. Температуру контролировали термодпарой ПП-1 с точностью до 0.2 град. Скорость нагрева и охлаждения составляла 2-4 град/мин.

Для исследования электродноактивных свойств синтезированных материалов были изготовлены пленочные электроды с твердым контактом. В качестве инертной матрицы использовали полистирол (ПС) блочный с молекулярной массой 200000. Измерение ЭДС ячеек проводили на иономере И-130.2М в режиме милливольтметра. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод. Индикаторными электродами служили электроды с мембранами на основе изучаемых соединений. Калибровку электродов проводили в интервале концентраций растворов нитрата свинца и сульфата цинка(меди) $1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-1}$ моль/л в области рН, где значение ЭДС не зависит от кислотности среды. Все измерения выполнены при температуре $(293 \pm 3)\text{K}$.

При потенциометрическом титровании водных растворов в качестве титрантов для определения ионов Pb^{2+} использовали раствор ЭДТА и K_2SO_4 ; для определения ионов Zn^{2+} – раствор ЭДТА; для определения ионов Cu^{2+} – раствор $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

В **третьей главе** рассматривается изоморфизм и особенности твердых растворов, образующихся при замещении катионов щелочноземельных металлов на катионы свинца(+2), цинка(+2), меди(+2). Для решения этих задач использовали кристаллоэнергетическую теорию Урусова, а также расчет фазовых полей устойчивости.

В качестве первостепенных рассмотрены значения размерного фактора и критерия химической индифферентности, характеризующегося степенью ионности связи (ϵ) [1, 2].

Требованию $\Delta r/r_{\min} \leq 15\%$ удовлетворяют все системы за исключением цинксодержащих, что позволяет сделать вывод о возможности изоморфного замещения во всех исследуемых системах, кроме цинксодержащих фаз, для которых следует ожидать затруднений при получении твердых растворов.

Для бинарных матричных фаз по формулам, приведенным в [1, 2], рассчитаны значения ϵ , представленные в табл. 1 в сравнении с известными литературными

данными для родственных систем со структурами шеелита и арканита. Значения ϵ для ниобатов достаточно близки к степеням ионности, полученным в работах [1, 2]. Изменения величин ϵ не противоречат известным закономерностям: с увеличением радиуса катиона (в ряду Ca – Sr – Ba) степень ионности возрастает. В ниобатах свинца величина ϵ ниже (на $\sim 0.05\text{--}0.07$), чем в ниобатах щелочноземельных металлов, что объясняется различием электронного строения этих катионов.

Таблица 1

Степень ионности химической связи (ϵ) в некоторых сложнооксидных системах

Соединение	ϵ [1]	ϵ [2]	Соединение	ϵ наст. работа
CaSO ₄	0.72		Pb ₂ Nb ₂ O ₇	0.54
SrSO ₄	0.74		Pb ₃ Nb ₂ O ₈	0.54
BaSO ₄	0.75		Pb ₅ Nb ₄ O ₁₅	0.56
CaCrO ₄	0.67		SrNb ₂ O ₆	0.60
SrCrO ₄	0.67		Sr ₂ Nb ₂ O ₇	0.61
BaCrO ₄	0.70		Sr ₄ Nb ₂ O ₉	0.61
CaMoO ₄	0.70	0.72	Sr ₅ Nb ₄ O ₁₅	0.61
SrMoO ₄	0.71	0.73	Sr ₆ Nb ₂ O ₁₁	0.60
BaMoO ₄	0.73	0.73		
PbMoO ₄	0.53	0.67	Ca ₃ Nb ₂ O ₈	0.61
CaWO ₄	0.73	0.74	Ba ₄ Nb ₂ O ₉	0.62
SrWO ₄	0.74	0.75	Ba ₅ Nb ₄ O ₁₅	0.60
PbWO ₄	0.55	0.69	Ba ₆ Nb ₂ O ₁₁	0.62

В работе показано, что оценка изоморфной смесимости по кристаллоэнергетической теории Урусова [3] затруднена. Для большинства систем количественные характеристики пределов изоморфизма определить не удалось. Лишь для некоторых систем получены приемлемые результаты по границам областей гомогенности. Например, для твердых растворов Pb_{2-x}Sr_xNb₂O₇ рассчитанные результаты ($0 \leq x \leq 0.50$) согласуются с экспериментальными рентгенографическими данными ($0 \leq x \leq 0.30$).

Для твердых растворов со структурой перовскита (ABO₃) проведена оценка областей существования на основе расчёта фактора толерантности с использованием значений ионных радиусов Шеннона и Прюита [4] по формуле:

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

где r_A , r_B и r_O – радиусы катионов типа А, В и аниона кислорода.

Фазовые поля устойчивости построены в координатах $t - \chi_A/\chi_B$, где χ_A и χ_B – относительные электроотрицательности катионов А и В, рассчитанные по шкале Оллреда-Рохова. Согласно [5], структура перовскита устойчива в интервале $0.72 \leq t \leq 1.06$, а величина χ_A/χ_B должна быть больше 0.7.

Результаты расчета границ областей существования приведены на рис. 2. Все исследуемые твёрдые растворы по t-фактору входят в область существования перовскитоподобных фаз. По критерию электроотрицательности граничные составы Ba₃CuNb₂O₉ и Ba₃ZnNb₂O₉, соответствующие полному замещению бария в октаэдрических позициях, находятся за границей области кубического перовскита. Вероятно, частичное замещение катионами d-элементов, радиус которых значительно меньше радиуса Ba²⁺, приводит к искажению структуры, а значит граничные составы

не могут иметь структуру кубического перовскита. Действительно, в настоящей работе фазы $\text{Ba}_3\text{CuNb}_2\text{O}_9$ и $\text{Ba}_3\text{ZnNb}_2\text{O}_9$ были получены не в кубической, а в тетрагональной сингонии.

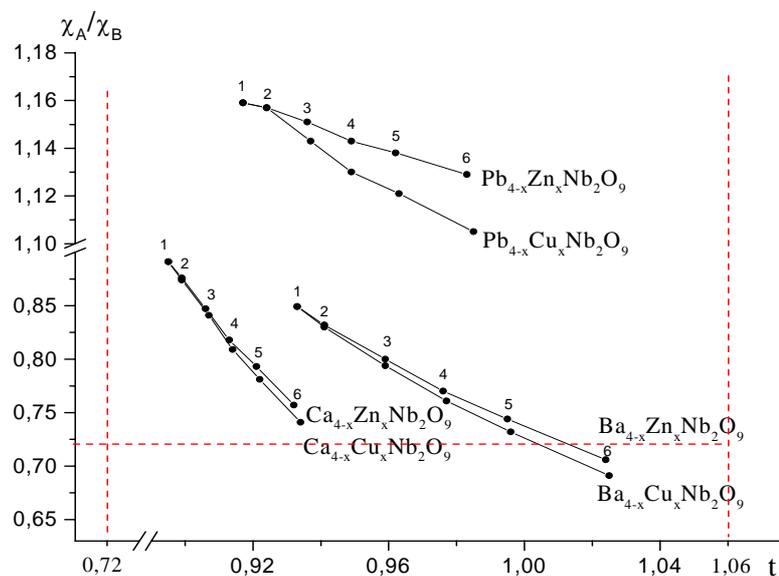


Рис. 2. Область существования твердых растворов $\text{Me}_{4-x}\text{Zn}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ и $\text{Me}_{4-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($\text{Me}=\text{Ca}, \text{Ba}, \text{Pb}$):
1) $x=0$; 2) $x=0.1$; 3) $x=0.3$; 4) $x=0.5$; 5) $x=0.7$; 6) $x=1$.

Аналогично установлены границы областей существования тройных фаз состава $\text{Pb}_{2-x}\text{Me}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$, $\text{Pb}_{3-x}\text{Me}_x\text{Nb}_2\text{O}_8$ и $\text{Pb}_{5-x}\text{Me}_x\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) со структурой пироклора. Согласно [6], фазы со структурой типа пироклора могут образовываться при условии $0.94 \leq t \leq 1.16$. Значения t -фактора получены по формуле:

$$t = 0.866 \frac{r^{(8)}_A + r_o}{(r_B + r_o)}, \quad (2)$$

где $r^{(8)}_A$ – радиус иона А для координационного числа 8 ($r^{(8)}_A = 1.03 \cdot r^{(6)}_A$).

Из всех исследуемых твердых растворов по значению t -фактора в область существования пироклорных фаз входят составы $\text{Pb}_{2-x}\text{Me}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$ (табл. 2). Остальные тройные фазы находятся за пределами области существования пироклора. Допирование щелочноземельными металлами фаз $\text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ и $\text{Pb}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ приводит к незначительному уменьшению значений t , тем самым приближаясь к приведенным в литературе значениям, характерным для структуры пироклора [6].

Согласно [7], пироклорная структура существует при условии $1.43 \leq \bar{r}_A/\bar{r}_B \leq 1.818$ и $\bar{\chi}_A \approx 1.1$, где \bar{r}_A/\bar{r}_B – отношение средних радиусов катионов А и В; $\bar{\chi}_A$ – средняя электроотрицательность катиона А. В табл. 3 приведены результаты расчетов, из которых видно, что по значению критерия электроотрицательности ни одна из исследуемых фаз не входит в область существования пироклора, но по величине \bar{r}_A/\bar{r}_B твердые растворы состава $\text{Pb}_{3-x}\text{Me}_x\text{Nb}_2\text{O}_8$ попадают в эту область, а $\text{Pb}_{5-x}\text{Me}_x\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ близки к ней.

В целом, результаты расчётов не противоречат экспериментальным данным (глава 6), поэтому предложенная методология может быть рекомендована для прогнозирования изоморфной ёмкости твёрдых растворов и оптимизации экспериментальных исследований фазовых равновесий.

Значения t-фактора, $\overline{r_A/r_B}$ и $\overline{\chi_A}$ для фаз со структурой пироклора

Фаза	Интервал t-фактора	Интервал $\overline{r_A/r_B}$	Интервал $\overline{\chi_A}$
$Pb_{2-x}Ca_xNb_2O_7$	1.112–1.070	1.280–1.237	1.550–1.295
$Pb_{2-x}Sr_xNb_2O_7$	1.112–1.110	1.284–1.282	1.550–1.270
$Pb_{2-x}Ba_xNb_2O_7$	1.112–1.147	1.288–1.237	1.550–1.260
$Pb_{3-x}Ca_xNb_2O_8$	1.324–1.287	1.525–1.486	1.550–1.380
$Pb_{3-x}Sr_xNb_2O_8$	1.324–1.322	1.528–1.526	1.550–1.363
$Pb_{3-x}Ba_xNb_2O_8$	1.324–1.355	1.532–1.565	1.550–1.357
$Pb_{5-x}Ca_xNb_4O_{15}$	1.223–1.203	1.410–1.389	1.550–1.448
$Pb_{5-x}Sr_xNb_4O_{15}$	1.223–1.222	1.412–1.411	1.550–1.438
$Pb_{5-x}Ba_xNb_4O_{15}$	1.223–1.239	1.414–1.431	1.550–1.434

Четвертая глава посвящена расчетам термодинамических свойств индивидуальных ниобатов свинца с помощью термодинамического моделирования в варианте идеального раствора продуктов взаимодействия (ИРПВ).

Термодинамическое моделирование выполняли с шагом 50–100К в интервале температур 300–2000К. Для всех ниобатов свинца соответствующее значение $y(O)$ достигается в области температур 1500–1600К.

В качестве примера на рис. 3 представлена политермическая зависимость кислородного индекса для пирониобата свинца.

Для $\langle Ba_2Nb_2O_y \rangle$ кислородный индекс $y(O)=7$ не аппроксимируется (рис. 4). Это согласуется с литературными данными по фазовым равновесиям в системе $BaO - Nb_2O_5$, в которых опровергается существование ниобата $Ba_2Nb_2O_7$.

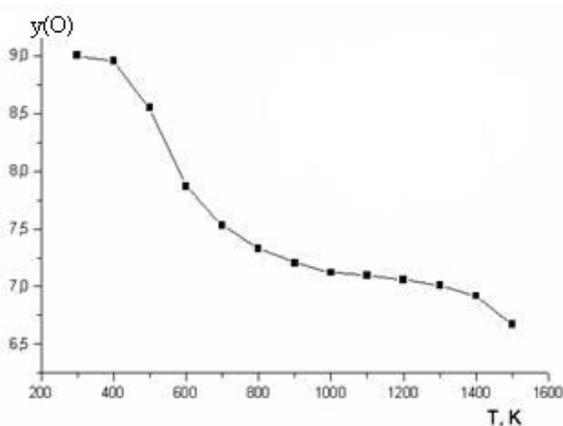


Рис. 3. Политерма кислородного индекса для $\langle Pb_2Nb_2O_y \rangle$.

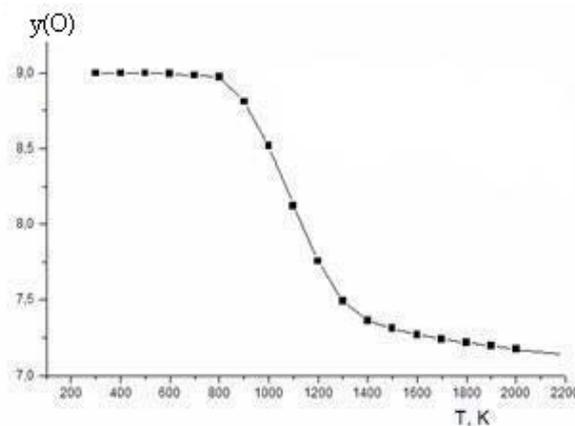


Рис. 4. Политерма кислородного индекса для $\langle Ba_2Nb_2O_y \rangle$.

Для расчета стандартной энтальпии образования (СЭО) индивидуальных ниобатов свинца предполагали, что раствор ИРПВ содержит следующие оксиды: PbO, PbO₂, Pb₂O₃, Pb₃O₄, NbO, Nb₂O₅, NbO₂. Значения СЭО бинарных оксидов рассчитывали по формулам:

$$\Delta H_{298}^{\circ}(j) \approx \sum m_i^{\text{sol}} \times \Delta H_{298}^{\circ}(i) + \Delta H^{\text{sol}}(j) = A + B, \quad (3)$$

$$\text{где } \Delta H^{\text{sol}}(j) = B = \sum m_i^{\text{sol}} \times \Delta H_{298}^{\circ}(i, \text{min}) \quad (4)$$

Для расчета стандартных энтропий и теплоемкостей используют соотношения [8]:

$$S_{298}^{\circ} \approx \sum m_i^{\text{sol}} \times S_{298}^{\circ}(i); \quad (5)$$

$$C_{p, 298}^{\circ} \approx \sum m_i^{\text{sol}} \times C_{p, 298}^{\circ}(i), \quad (6)$$

где $S_{298}^{\circ}(i)$ и $C_{p, 298}^{\circ}(i)$ – известные справочные величины для простых оксидов, составляющих раствор.

Рассчитанные величины ΔH_{298}° , S_{298}° , $C_{p, 298}^{\circ}$ представлены в табл. 3.

Таблица 3

Рассчитанные термодинамические свойства ниобатов свинца

Соединение	$-\Delta H_{298}^{\circ}$ (из простых в-в), кДж/моль	S_{298}° , Дж/моль·К	$C_{p, 298}^{\circ}$, Дж/моль·К
Pb ₃ Nb ₄ O ₁₃	4534.2	476.5	404.2
Pb ₃ Nb ₂ O ₈	2614.8	339.7	272.4
PbNb ₂ O ₆	2141.9	205.1	179.3
Pb ₅ Nb ₄ O ₁₅	4972.9	610.2	496.3
PbNb ₄ O ₁₁	4034.5	339.4	308.7
Pb ₂ Nb ₂ O ₇	2377.5	270.0	225.6

Вычисленные по формулам (3) и (4) величины $\Delta H_{298, \text{окс}}^{\circ}$ и ΔH_a° представлены в табл. 4. Значительное отклонение $\Delta H_a^{\circ}(\text{PbNb}_4\text{O}_{11})$ от линейной зависимости можно связать с термодинамической неустойчивостью фазы PbNb₄O₁₁.

Таблица 4

Расчетные значения $\Delta H_{298, \text{окс}}^{\circ}$ и ΔH_a° для ниобатов свинца

Соединение	$-\Delta H_{298, \text{окс}}^{\circ}$ (из оксидов), кДж/моль	$-\Delta H_a^{\circ}$, кДж/г·атом		
		Расчет	Линейная аппроксимация	$\pm \delta$, %
Pb ₃ Nb ₄ O ₁₃	78.23	3.91	4.00	2.3
Pb ₃ Nb ₂ O ₈	38.74	2.98	2.63	11.7
PbNb ₂ O ₆	40.32	4.48	4.91	9.6
Pb ₅ Nb ₄ O ₁₅	78.98	3.29	3.00	8.8
PbNb ₄ O ₁₁	12.73	0.80	3.21	303.8
Pb ₂ Nb ₂ O ₇	40.03	3.64	3.39	6.9

Таким образом, с помощью метода ИРПВ рассчитаны термодинамические характеристики всех известных в литературе ниобатов свинца и подтверждена их стабильность. Полученные данные табулированы и могут быть использованы для решения задач, связанных с прогнозированием поведения сложнооксидных свинецсодержащих систем. Расчетными методами подтверждена нестабильность соединений $PbNb_4O_{11}$ и $Ba_2Nb_2O_7$.

В пятой главе обсуждаются результаты исследования кинетики взаимодействия в тройных свинец-, медь- и цинксодержащих порошковых смесях, отвечающих составам ниобатов различных структурных типов. Методом приведенных координат (рис. 5, 6) установлены лимитирующие стадии твердофазных взаимодействий и показано, что для всех исследуемых реакционных смесей общей закономерностью является переход от недиффузионного режима взаимодействия к диффузионно-контролируемому (или смешанному).

На начальных этапах взаимодействия недиффузионной стадией для медьсодержащих смесей может являться химическая реакция между $SrCO_3(BaCO_3)/Nb_2O_5$, $SrCO_3(BaCO_3)/CuO$ и CuO/Nb_2O_5 . В цинксодержащих смесях непосредственное химическое взаимодействие может осуществляться в точках контакта $SrCO_3(BaCO_3)/Nb_2O_5$ и ZnO/Nb_2O_5 . Отметим, что недиффузионная стадия (А, R), зафиксированная при небольших значениях α , связана именно с химическим взаимодействием между компонентами реакционной смеси, а не с термоллизом индивидуальных карбонатов. Выполнение этого условия гарантировалось температурным интервалом термогравиметрических исследований, который всегда находится ниже $T_{разл.}$ карбонатов.

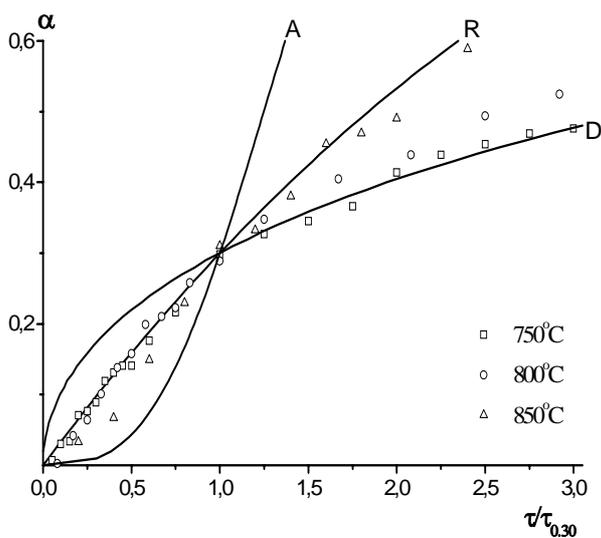


Рис. 5. Кинетика взаимодействия для смеси $1.4SrCO_3 + 0.6CuO + Nb_2O_5$.

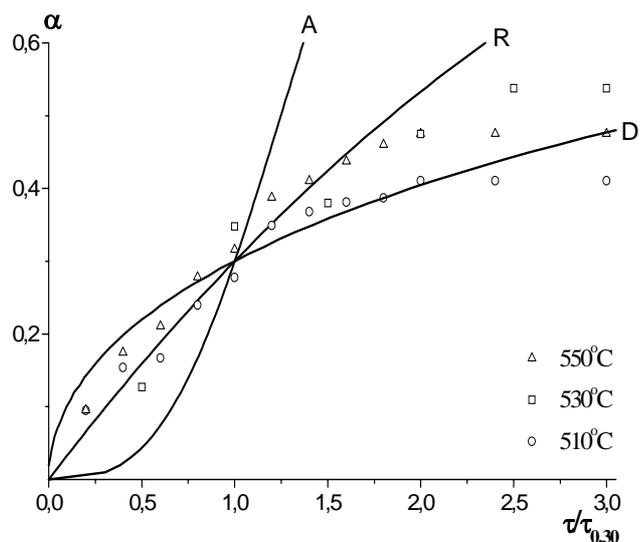


Рис. 6. Кинетика взаимодействия для смеси $1.9PbO + 0.1CaCO_3 + Nb_2O_5$.

Наличие диффузионной области (D) обусловлено ростом слоя продукта и увеличением его блокирующего действия. Первичным продуктом взаимодействия во всех порошковых смесях является фаза $Sr_5Nb_4O_{15}$ ($Ba_5Nb_4O_{15}$) или твердый раствор на их основе состава $Sr_{5-x}Me_xNb_4O_{15}$ ($Ba_{5-x}Me_xNb_4O_{15}$), где $Me = Pb, Cu, Zn$. Это подтверждено данными РФА на промежуточных стадиях синтеза.

В табл. 5 представлены результаты термогравиметрического анализа тройных порошковых смесей состава $(2-x)PbO + xMeCO_3 + Nb_2O_5$ ($Me = Ca, Sr, Ba$), отвечающих составу пироклора. Из таблицы видно, что температурный интервал взаимодействий

Таблица 5

Результаты изотермической термогравиметрии для смесей
(2-x)PbO + xMeCO₃ + Nb₂O₅ (Me = Ba, Sr, Ca)

№	Состав смеси	T, °C	α_{\max} , %	Лимитирующая стадия взаимодействия
1	1.8PbO _{β} + 0.2BaCO ₃ + Nb ₂ O ₅	800	67	RA ($\alpha < 35$) D ($\alpha > 35$)
		850	71	D
		900	100	D
2	1.6PbO _{β} + 0.4BaCO ₃ + Nb ₂ O ₅	850	40	D
		900	68	R ($\alpha < 35$) D ($\alpha > 35$)
		950	100	AR ($\alpha < 20$) D ($\alpha > 20$)
3	1.4PbO _{β} + 0.6BaCO ₃ + Nb ₂ O ₅	850	47	RD ($\alpha < 20$) D ($\alpha > 20$)
		900	60	RD ($\alpha < 20$) D ($\alpha > 20$)
		950	90	RA ($\alpha < 20$) D ($\alpha > 20$)
4	1.75PbO+0.25BaCO ₃ +Nb ₂ O ₅	550	88	R ($\alpha < 20$), D ($\alpha > 20$)
		600	96	AR ($\alpha < 40$) R ($\alpha > 40$)
		650	100	RD ($\alpha < 60$) R ($\alpha > 60$)
5	1.7PbO+0.3BaCO ₃ +Nb ₂ O ₅	550	58	RD ($\alpha < 20$) D ($\alpha > 20$)
		600	61	RD ($\alpha < 40$) D ($\alpha > 40$)
		650	68	AR ($\alpha < 30$) D ($\alpha > 30$)
6	1.65PbO+0.35BaCO ₃ +Nb ₂ O ₅	550	42	RD ($\alpha < 20$) D ($\alpha > 20$)
		600	50	RD ($\alpha < 20$) D ($\alpha > 20$)
		650	54	AR ($\alpha < 30$) D ($\alpha > 30$)
7	1.9PbO+0.1SrCO ₃ +Nb ₂ O ₅	510	73	AR ($\alpha < 50$) D ($\alpha > 50$)
		530	90	R ($\alpha < 60$) D($\alpha > 60$)
		550	100	RD ($\alpha < 70$) D ($\alpha > 70$)
8	1.8PbO+0.2SrCO ₃ +Nb ₂ O ₅	510	34	D
		530	64	RD ($\alpha < 20$) D ($\alpha > 20$)
		550	100	AR ($\alpha < 25$) D ($\alpha > 25$)
9	1.7PbO+0.3SrCO ₃ +Nb ₂ O ₅	550	57	R ($\alpha < 50$) D ($\alpha > 50$)
		570	65	RD ($\alpha < 55$) D ($\alpha > 55$)
		590	77	R ($\alpha < 50$) D ($\alpha > 50$)
10	1.6PbO+0.4SrCO ₃ +Nb ₂ O ₅	550	42	AR ($\alpha < 30$) D ($\alpha > 30$)
		570	50	AR ($\alpha < 40$) D ($\alpha > 40$)
		590	53	RD ($\alpha < 25$) D ($\alpha > 25$)
11	1.5PbO+0.5SrCO ₃ +Nb ₂ O ₅	550	28	RD ($\alpha < 20$) D ($\alpha > 20$)
		570	31	R ($\alpha < 25$) D ($\alpha > 25$)
		590	40	AR ($\alpha < 35$) D ($\alpha > 35$)
12	1.9PbO+0.1CaCO ₃ +Nb ₂ O ₅	470	41	R ($\alpha < 35$) D ($\alpha > 35$)
		490	48	R ($\alpha < 50$) D ($\alpha > 50$)
		510	82	R ($\alpha < 45$) D ($\alpha > 45$)
13	1.8PbO+0.2CaCO ₃ +Nb ₂ O ₅	490	28	
		510	69	R ($\alpha < 50$) D ($\alpha > 50$)
		530	99	AR ($\alpha < 5$) D ($\alpha > 5$)
14	1.7PbO+0.3CaCO ₃ +Nb ₂ O ₅	490	18	
		510	40	D
		530	75	R ($\alpha < 55$) D ($\alpha > 55$)

D – диффузионный режим взаимодействия (модель Гинстлинга-Брунштейна);
R – непосредственное химическое взаимодействие (модель сжимающейся сферы);
A – зародышеобразование (модель Ерофеева-Авраами).

смесей (4–14) сдвинут в более низкотемпературную область по сравнению со смесями (1–3). Реакционные смеси (4–14) получены с использованием низкотемпературной α -модификации оксида свинца, а в смесях (1–3) в качестве исходного вещества исследовали β -модификацию PbO. В смесях (4–14) взаимодействие начинается при более низких температурах. При $T \approx 490^\circ\text{C}$ происходит полиморфное превращение, сопровождающееся эффектом Хедвала, который обуславливает повышенную реакционную способность твердых тел при перестройке кристаллической структуры.

Результаты исследования условий и кинетики твердофазных взаимодействий в изученных системах послужили основой для выбора оптимальных режимов синтеза сложных ниобатов. Подробное обоснование температурно-временных режимов синтеза приведено в главе 6 диссертационной работы. Начальная температура синтеза всех твердых растворов составляет 600°C , конечные температуры приведены в табл. 6. Суммарное время отжига в среднем 50–70 часов.

В **шестой главе** содержатся результаты экспериментального исследования фазовых равновесий в тройных системах. Границы существования твердых растворов $\text{Pb}_{2-x}\text{Me}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$, $\text{Pb}_{5-x}\text{Me}_x\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ и $\text{Pb}_{3-x}\text{Me}_x\text{Nb}_2\text{O}_8$ (Me = Ca, Sr, Ba) определяли методом РФА. Достижение равновесного состояния гарантировалось идентичностью повторных рентгенограмм, полученных на заключительной стадии синтеза при высоких температурах. Результаты исследования фазовых соотношений приведены в табл. 6.

Таблица 6

Границы областей существования твердых растворов на основе ниобатов свинца

Система	Твердый раствор	Область гомогенности	Конечная темп-ра синтеза, $^\circ\text{C}$
$\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7 - \text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$	$\text{Pb}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$	$0 \leq x \leq 0.30$	1100
$\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7 - \text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$	$\text{Pb}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$	$0 \leq x \leq 0.30$	1250
$\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7 - \text{“Ba}_2\text{Nb}_2\text{O}_7\text{”}$	$\text{Pb}_{2-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$	$0 \leq x \leq 0.20$	1250
$\text{Pb}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15} - \text{“Ca}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}\text{”}$	$\text{Pb}_{5-x}\text{Ca}_x\text{Nb}_4\text{O}_{15}$	$0.30 \leq x \leq 0.50$	1100
$\text{Pb}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15} - \text{Sr}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$	$\text{Pb}_{5-x}\text{Sr}_x\text{Nb}_4\text{O}_{15}$	$0 \leq x \leq 0.60$	1050
$\text{Pb}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15} - \text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$	$\text{Pb}_{5-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_4\text{O}_{15}$	$0 \leq x \leq 0.20$	1050
$\text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8 - \text{“Sr}_3\text{Nb}_2\text{O}_8\text{”}$	$\text{Pb}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Nb}_2\text{O}_8$	$0 \leq x \leq 0.20$	950
$\text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8 - \text{Ba}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$	$\text{Pb}_{3-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_8$	$0 \leq x \leq 0.40$	950

Полученные рентгеновские данные использованы для расчета параметров и объема гексагональной элементарной ячейки однофазных образцов. Результаты расчета приведены в табл. 7, 8. Для всех твердых растворов наиболее вероятным механизмом образования является изоморфное замещение свинца на катионы щелочноземельных металлов.

Таким образом, в работе получены твердые растворы на основе трех ниобатов свинца со структурами кубического и гексагонального пирохлора. Экспериментально найденные области гомогенности находятся в удовлетворительном согласии с теоретическими прогнозами изоморфной емкости (глава 3).

В работе также синтезирован ряд перовскитоподобных фаз, содержащих катионы меди и цинка. Однофазными получены образцы следующих составов: $\text{Ba}_3\text{CuNb}_2\text{O}_9$, $\text{Ba}_3\text{ZnNb}_2\text{O}_9$ и $\text{Pb}_3\text{ZnNb}_2\text{O}_9$.

Таблица 7

Параметры и объем элементарной ячейки $\text{Pb}_{2-x}\text{Me}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$

Состав	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V \pm 0.5, \text{Å}^3$
$\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$	7.461 ± 0.011	28.337 ± 0.028	1577.4
$\text{Pb}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Nb}_2\text{O}_7$	7.470 ± 0.011	28.193 ± 0.031	1573.2
$\text{Pb}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Nb}_2\text{O}_7$	7.493 ± 0.015	28.163 ± 0.037	1581.2
$\text{Pb}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Nb}_2\text{O}_7$	7.493 ± 0.013	27.633 ± 0.046	1551.5
$\text{Pb}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Nb}_2\text{O}_7$	7.470 ± 0.005	28.037 ± 0.040	1564.5
$\text{Pb}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Nb}_2\text{O}_7$	7.460 ± 0.012	28.038 ± 0.039	1560.4
$\text{Pb}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Nb}_2\text{O}_7$	7.462 ± 0.009	28.067 ± 0.037	1562.8
$\text{Pb}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Nb}_2\text{O}_7$	7.467 ± 0.011	29.699 ± 0.048	1655.9

Таблица 8

Параметры и объем элементарной ячейки $\text{Pb}_{3-x}\text{Me}_x\text{Nb}_2\text{O}_8$

Состав	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V \pm 0.5, \text{Å}^3$
$\text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$	7.533 ± 0.007	10.830 ± 0.015	614.6
$\text{Pb}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Nb}_2\text{O}_8$	7.531 ± 0.005	10.828 ± 0.014	614.1
$\text{Pb}_{2.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Nb}_2\text{O}_8$	7.541 ± 0.007	10.838 ± 0.013	616.3
$\text{Pb}_{2.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Nb}_2\text{O}_8$	7.537 ± 0.002	10.761 ± 0.015	611.3
$\text{Pb}_{2.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Nb}_2\text{O}_8$	7.557 ± 0.002	10.730 ± 0.017	612.8
$\text{Pb}_{2.7}\text{Ba}_{0.3}\text{Nb}_2\text{O}_8$	7.538 ± 0.003	10.730 ± 0.012	609.7
$\text{Pb}_{2.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_8$	7.523 ± 0.004	10.703 ± 0.018	605.7

Полученные ниобаты кристаллизуются в тетрагональной сингонии. Согласно расчетам фазовых полей устойчивости (глава 3), граничные составы $\text{Ba}_3\text{CuNb}_2\text{O}_9$ и $\text{Ba}_3\text{ZnNb}_2\text{O}_9$, соответствующие полному замещению бария ионами d-металла в

октаэдрических позициях, по критерию электроотрицательности находятся за границей области существования кубического перовскита (рис. 2). Действительно, эти составы имеют более низкую симметрию.

Цинксодержащие твердые растворы состава $\text{Sr}_{5-x}\text{Zn}_x\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ и $\text{Ba}_{5-x}\text{Zn}_x\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ ($x = 0; 0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5; 1.0$) получить не удалось. РФА показал, что однофазными получены лишь индивидуальные ниобаты $\text{Sr}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ и $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$. Это согласуется с теоретическим расчетами.

Седьмая и восьмая главы посвящены изучению электротранспортных и электродноактивных свойств полученных ниобатов.

Для всех ниобатов и твердых растворов из области гомогенности определены значения удельной электропроводности при различных температурах и построены политермы проводимости. Вид зависимостей (рис. 7, 8) аналогичен полученным ранее политермам для других тройных ниобатов, которые обладают смешанной электронно-ионной проводимостью [9].

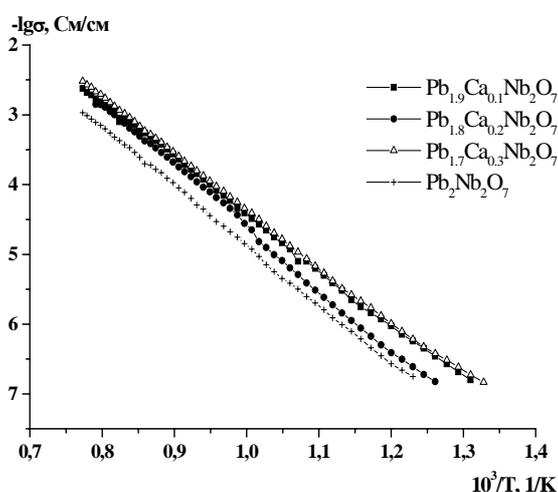


Рис. 7. Политермы электропроводности $\text{Pb}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$.

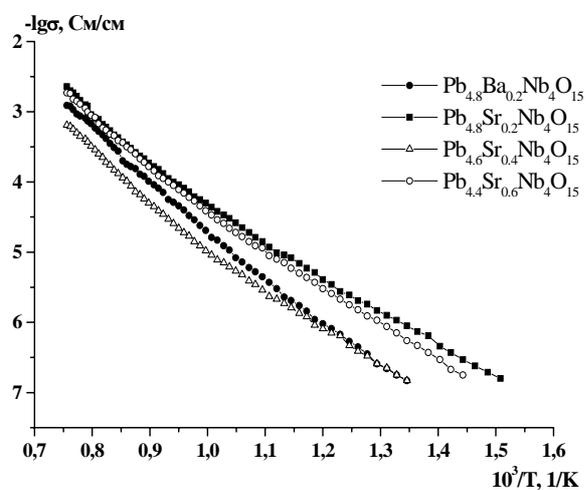


Рис. 8. Политермы электропроводности $\text{Pb}_{5-x}\text{Sr}_x\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ и $\text{Pb}_{5-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_4\text{O}_{15}$.

Проводимость твердых растворов на основе ниобатов свинца состава $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, $\text{Pb}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ и $\text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ сопоставима. Параметры электропереноса твердых растворов в большинстве случаев практически совпадают с проводимостью матричных фаз. Значения энергии активации при переходе от двойных ниобатов к тройным изменяются не существенно, что согласуется с выводами о единой природе электропереноса.

Наиболее высокой проводимостью среди изученных твердых растворов обладают ниобаты составов $\text{Pb}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$ и $\text{Pb}_{5-x}\text{Sr}_x\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ со структурой гексагонального и кубического пироклора соответственно. Достаточно высокой проводимостью обладают замещенные ниобаты $\text{Pb}_3\text{ZnNb}_2\text{O}_9$, $\text{Ba}_3\text{ZnNb}_2\text{O}_9$ и $\text{Ba}_3\text{CuNb}_2\text{O}_9$ (рис. 9).

Сравнительная характеристика электротранспортных свойств исследуемых ниобатов приведена в табл. 9.

Не исключено, что введение в матричную фазу катионов d-металла меньшего размера приводит к росту общей электропроводности, в том числе, например, за счет увеличения доли электронной составляющей проводимости. Можно предположить, что проводимость этих образцов обусловлена также переносом катионов Zn^{2+} , Cu^{2+} . Достаточно высокая подвижность катионов d-металлов подтверждается результатами контактных диффузионных отжигов с участием таблетированных медь- и цинксодержащих образцов.

Таблица 9

Электротранспортные свойства ниобатов

Состав	-lgσ, См/см			E _{акт.} , эВ		T _{перег.} , °C (± 5°)
	1000°C	800°C	600°C	T > T _{перег.}	T < T _{перег.}	
Pb₂Nb₂O₇	3.07	4.29	6.10	1.70	1.64	705
Pb _{1.9} Ca _{0.1} Nb ₂ O ₇	2.74	3.85	5.64	1.47	1.63	825
Pb _{1.8} Ca _{0.2} Nb ₂ O ₇	2.80	3.95	5.96	1.69	1.75	725
Pb _{1.7} Ca _{0.3} Nb ₂ O ₇	2.60	3.81	5.56	1.65	1.43	605
Pb _{1.9} Sr _{0.1} Nb ₂ O ₇	2.93	4.11	5.80	1.60	1.53	715
Pb _{1.8} Sr _{0.2} Nb ₂ O ₇	3.18	4.47	6.29	1.78	1.69	800
Pb _{1.7} Sr _{0.3} Nb ₂ O ₇	3.61	4.92	6.56	1.76	1.55	815
Pb _{1.8} Ba _{0.2} Nb ₂ O ₇	3.02	3.99	5.50	1.43	1.14	550
Pb₃Nb₄O₁₃	2.86	4.24	6.06	1.91	1.32	770
Pb _{4.7} Ca _{0.3} Nb ₄ O ₁₅	4.80	6.23	–	1.97	1.47	790
Pb _{4.6} Ca _{0.4} Nb ₄ O ₁₅	3.53	4.67	6.01	1.56	1.23	770
Pb _{4.5} Ca _{0.5} Nb ₄ O ₁₅	2.89	4.19	5.75	1.74	1.37	735
Pb _{4.8} Sr _{0.2} Nb ₄ O ₁₅	2.89	3.92	5.08	1.21	0.93	620
Pb _{4.6} Sr _{0.4} Nb ₄ O ₁₅	3.37	4.53	5.80	1.54	1.07	760
Pb _{4.4} Sr _{0.6} Nb ₄ O ₁₅	2.95	3.98	5.23	1.34	1.02	710
Pb _{4.8} Ba _{0.2} Nb ₄ O ₁₅	3.10	4.22	5.70	1.52	1.23	725
Pb₃Nb₂O₈	–	4.06	5.30	1.16	1.01	580
Pb _{2.8} Sr _{0.2} Nb ₂ O ₈	3.38	4.54	5.80	1.51	1.04	705
Pb _{2.9} Ba _{0.1} Nb ₂ O ₈	–	4.06	5.34	1.32	1.04	660
Pb _{2.8} Ba _{0.2} Nb ₂ O ₈	–	3.99	5.20	1.30	0.87	655
Pb _{2.7} Ba _{0.3} Nb ₂ O ₈	–	3.94	5.12	1.17	0.96	670
Pb _{2.6} Ba _{0.4} Nb ₂ O ₈	–	4.12	5.37	1.35	1.02	630
Ba₃ZnNb₂O₉	3.13	4.16	6.19	1.19	1.92	850
Pb₃ZnNb₂O₉	–	2.12	3.63	0.88	1.10	600
Ba₃CuNb₂O₉	1.80	2.01	2.66	0.27 0.80	0.80 0.56	715 350

Для детализации электротранспортных свойств образцы пирониобата свинца ($\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$) и твердого раствора из области гомогенности состава $\text{Pb}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Nb}_2\text{O}_7$ были исследованы методом импедансной спектроскопии. Импеданс-спектры сняты в диапазоне частот от 1 Гц до 1 МГц, в температурном интервале от 350 до 1000°C на воздухе. На рис. 10 представлен характерный годограф импеданса для ниобата свинца $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$. Путем экстраполяции дуги на действительную ось было получено сопротивление объема материала и рассчитана удельная проводимость. Установлено, что действительная часть импеданса, соответствующая объемному сопротивлению, фиксируется в диапазоне частот вблизи 1 кГц. Поэтому для измерений температурных зависимостей электропроводности образцов выбрана данная частота.

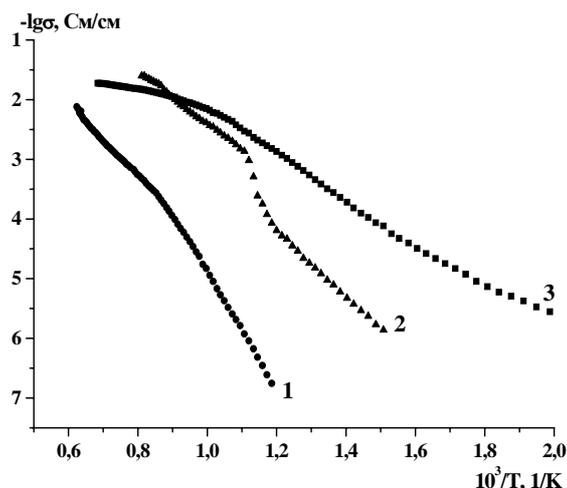


Рис. 9. Политермы электропроводности $\text{Ba}_3\text{ZnNb}_2\text{O}_9$ (1), $\text{Pb}_3\text{ZnNb}_2\text{O}_9$ (2), $\text{Ba}_3\text{CuNb}_2\text{O}_9$ (3).

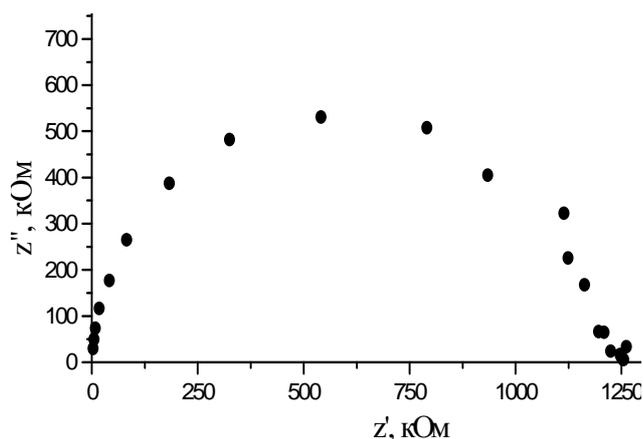


Рис. 10. Годограф импеданса для $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ при 582°C.

Объектами для изучения электродноактивных свойств выбраны следующие сложные ниобаты: $\text{Pb}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Nb}_2\text{O}_7$, $\text{Pb}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Nb}_2\text{O}_7$, $\text{Pb}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Nb}_2\text{O}_7$, $\text{Pb}_3\text{ZnNb}_2\text{O}_9$, $\text{Sr}_{1.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Nb}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_{3.6}\text{Cu}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_9$. Образцы данных составов являются однофазными и обладают достаточно высокой проводимостью. Методом химического анализа показана их устойчивость к растворам минеральных кислот в интервале $\text{pH} \approx 3 \div 5$.

На основе этих образцов сконструированы пленочные электроды с твердым контактом. Для оценки возможности использования ниобатов в качестве электродноактивных веществ изучены основные электрохимические характеристики ИСЭ: область линейности и крутизна электродной функции; значение (интервал) pH; время отклика. Эти параметры являются первичными характеристиками при аттестации новых ИСЭ [10, 11].

Результаты исследования основной электродной функции (ОЭФ) приведены в табл. 10. Из полученных результатов следует, что удовлетворительными электрохимическими характеристиками обладают электроды с мембранами на основе ниобатов $\text{Pb}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Nb}_2\text{O}_7$ со структурой пирохлора; $\text{Pb}_3\text{ZnNb}_2\text{O}_9$ и $\text{Sr}_{1.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Nb}_2\text{O}_7$ с перовскитной структурой. Данные ИСЭ имеют наиболее широкую область линейности ОЭФ по сравнению с другими (рис. 11,12). Крутизна электродной функции для большинства электродов близка к теоретическому значению для двухзарядных катионов (29.5 мВ/рМе^{2+}).

Основные электрохимические характеристики электродов

Состав активной фазы мембраны	Область линейности ОЭФ, моль/л	Крутизна ОЭФ, мВ/рМе ²⁺	Значение (интервал) рН	Время отклика, мин
Pb _{1.9} Ca _{0.1} Nb ₂ O ₇	10 ⁻⁴ – 10 ⁻¹	-(27 ± 3) рН = 4.0	3.0 – 4.0	10 – 15
Pb _{1.8} Sr _{0.2} Nb ₂ O ₇	10 ⁻³ – 10 ⁻¹	-(12 ± 1) рН = 4.0	3.0 – 4.0	5 – 15
Pb _{1.8} Ba _{0.2} Nb ₂ O ₇	10 ⁻⁴ – 10 ⁻¹	-(11 ± 1)	3.0	5 – 10
Pb ₃ ZnNb ₂ O ₉	10 ⁻⁵ – 10 ⁻¹	-(35 ± 5)	5.0	5 – 10
	10 ⁻⁴ – 10 ⁻¹	-(36 ± 3) рН = 3.0	3.0 – 4.0	
	10 ⁻⁵ – 10 ⁻¹	-(28 ± 2)	2.5	
Sr _{1.8} Cu _{0.2} Nb ₂ O ₇	10 ⁻⁴ – 10 ⁻¹	28 ± 2	3.5	3 – 5
	10 ⁻⁵ – 10 ⁻¹	33 ± 3	4.0	
Sr _{3.6} Cu _{0.4} Nb ₂ O ₉	10 ⁻⁴ – 10 ⁻¹	30 ± 2 рН = 3.5	3.0 – 4.0	5 – 10

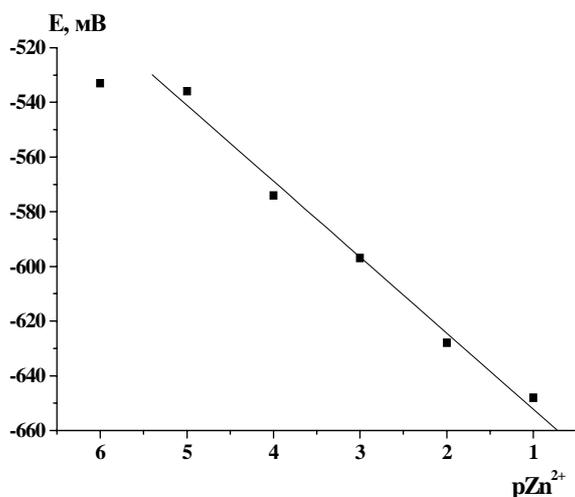


Рис. 11. Градуировочный график для электрода с мембраной на основе Pb₃ZnNb₂O₉ при рН=2.5.

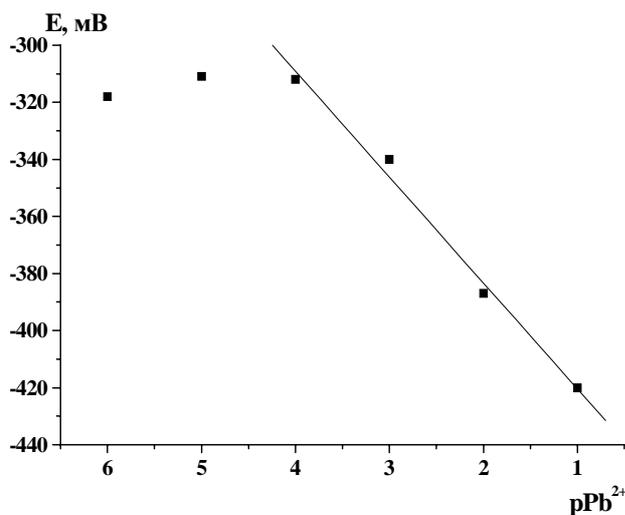


Рис. 12. Градуировочный график для электрода с мембраной на основе Pb_{1.9}Ca_{0.1}Nb₂O₇ при рН=3.0.

Электроды с мембранами на основе исследуемых соединений испытаны в качестве индикаторных при титриметрическом определении ионов свинца(+2), цинка(+2) и меди(+2) с потенциометрической индикацией конечной точки титрования (к.т.т). В качестве титрантов изучено поведение растворов ЭДТА (0.05 моль/л), K₂SO₄ (0.1 моль/л) и K₄[Fe(CN)₆] (0.1 моль/л).

На кривых комплексонометрического титрования, полученных с использованием в качестве индикаторных электродов с мембранами на основе Pb_{1.9}Ca_{0.1}Nb₂O₇ и Pb₃ZnNb₂O₉, фиксируются достаточно четкие перегибы. Тем не менее, раствор ЭДТА

не рекомендован в качестве оптимального титранта, так как наблюдаются заниженные результаты.

При использовании электрода на основе $Pb_{1.8}Sr_{0.2}Nb_2O_7$ в осадительном титровании раствором K_2SO_4 при всех значениях pH получены кривые, вид которых близок к классическому. Оптимальным условием для титрования является $pH = 3.4$, поскольку при этом значении наблюдается резкий скачок потенциала, что позволяет с бóльшей точностью определить значение объема титранта в к.т.т.

В качестве примера на рис. 13 представлена дифференциальная кривая осадительного титрования сульфата меди 0.1 моль/л раствором гексацианоферрата(II) калия с электродом на основе $Sr_{1.8}Cu_{0.2}Nb_2O_7$, позволяющая достаточно точно определить к.т.т.

Результаты определения содержания ионов свинца (+2), цинка (+2) и меди (+2), воспроизводятся после отмывания электродов в течение 15–20 минут.

Сводные результаты титрования для исследуемых ИСЭ приведены в табл. 11.

Таблица 11

Результаты апробации ИСЭ в потенциометрическом титровании

Опред. ион	Материал мембраны ИСЭ	pH	Титрант	Кол-во паралел. опред-ий	Введено, ммоль	Найдено, ммоль	Относит. системат. погр., %
Pb^{2+}	$Pb_{1.9}Ca_{0.1}Nb_2O_7$	4.0	ЭДТА	3	0.25	0.23	8
	$Pb_{1.8}Sr_{0.2}Nb_2O_7$	3.4	K_2SO_4	3	0.30	0.29	3
Cu^{2+}	$Sr_{1.8}Cu_{0.2}Nb_2O_7$	3.5	$K_4[Fe(CN)_6]$	3	0.20	0.21	5
Zn^{2+}	$Pb_3ZnNb_2O_9$	4.0	ЭДТА	3	0.25	0.245	2

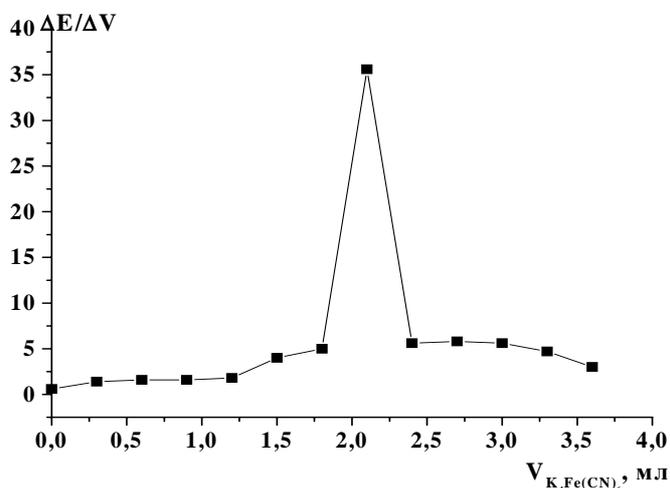


Рис. 13. Дифференциальная кривая титрования 0.2 ммоль меди(+2) раствором $K_4[Fe(CN)_6]$ при $pH = 3.5$ с использованием электрода на основе $Sr_{1.8}Cu_{0.2}Nb_2O_7$.

Таким образом, электродные характеристики некоторых сконструированных ИСЭ являются удовлетворительными для практического использования. Это позволяет рекомендовать их для дальнейшей апробации и последующего внедрения в аналитическую практику.

Выводы

1. Впервые синтезированы твердые растворы на основе ниобатов структурных типов перовскита, слоистого перовскита, пироклора и методом РФА определены границы областей существования восьми твердых растворов $Pb_{2-x}Me_xNb_2O_7$, $Pb_{5-x}Me_xNb_4O_{15}$, $Pb_{3-x}Me_xNb_2O_8$ ($Me = Ca, Sr, Ba$). Получены и аттестованы ниобаты составов $Ba_3CuNb_2O_9$, $Ba_3ZnNb_2O_9$ и $Pb_3ZnNb_2O_9$.

2. Проведены теоретические расчеты границ областей существования твердых растворов в системах $Pb_2Nb_2O_7 - Me_2Nb_2O_7$, $Pb_3Nb_2O_8 - Me_3Nb_2O_8$, $Me_4Nb_2O_9 - "Zn_4Nb_2O_9"$, $Me_4Nb_2O_9 - "Cu_4Nb_2O_9"$, $Me_5Nb_4O_{15} - "Zn_5Nb_4O_{15}"$ ($Me = Ca, Sr, Ba$). Показана ограниченность применения кристаллоэнергетической теории для ниобатных систем и удовлетворительное согласие результатов расчета фазовых полей устойчивости с экспериментальными данными.

3. Впервые оценена термодинамическая стабильность и рассчитаны отсутствующие в литературе термодинамические характеристики ниобатов свинца (ΔH°_a , ΔH°_{298} , $\Delta H^{\circ}_{298, окс}$, S°_{298} , $C_p^{\circ}_{298}$). Полученные данные имеют справочный характер и могут быть использованы для решения задач, связанных с прогнозированием поведения сложнооксидных свинецсодержащих систем.

4. Методом термогравиметрического анализа установлены основные кинетические закономерности твердофазного синтеза в порошковых реакционных смесях, отвечающих составам ниобатов различных структурных типов. Для всех реакционных смесей зафиксирован переход от недиффузионного режима взаимодействия к диффузионно-контролируемому (или смешанному). Показано существенное влияние природы и концентрации добавок (CuO , ZnO , $CaCO_3$, $SrCO_3$, $BaCO_3$) на кинетические параметры и механизм твердофазных взаимодействий. На основе кинетических исследований обоснованы и предложены температурно-временные режимы синтеза твердых растворов, позволяющие воспроизводимо получать однофазные образцы заданного состава.

5. Впервые исследованы температурные и концентрационные зависимости электропроводности синтезированных материалов. Установлено, что наибольшей проводимостью среди пироклорных фаз обладают ниобаты составов $Pb_{2-x}Ca_xNb_2O_7$ и $Pb_{5-x}Sr_xNb_4O_{15}$. Небольшие содержания щелочноземельного металла (до $x = 0.1$) повышают проводимость твердого раствора по сравнению с матричными фазами. Соединения $Pb_3ZnNb_2O_9$, $Ba_3ZnNb_2O_9$ и $Ba_3CuNb_2O_9$ обладают наибольшей среди всех изученных ниобатов общей электропроводностью. По результатам сравнительного анализа электрических характеристик и химической устойчивости выбраны наиболее перспективные составы для их апробации в качестве материалов мембран ИСЭ.

6. На основе тройных ниобатов с перовскитоподобной и пироклорной структурой сконструированы пленочные электроды с твердым контактом и проведена их электрохимическая аттестация. Установлены область линейности и крутизна основной электродной функции, время отклика.

Показана принципиальная возможность применения созданных свинец-, цинк- и медьселективных электродов в ионометрии. ИСЭ на основе ниобатов $Pb_{1.9}Ca_{0.2}Nb_2O_7$, $Pb_{1.8}Sr_{0.2}Nb_2O_7$ и $Sr_{1.8}Cu_{0.2}Nb_2O_7$ рекомендованы как индикаторные для определения ионов свинца(+2) и меди(+2) методом прямой потенциометрии и потенциометрического титрования. В качестве титранта в осадительном титровании свинецсодержащих растворов пригоден раствор сульфата калия, для медьсодержащих растворов – раствор гексацианоферрата(II) калия.

Сконструированные ИСЭ рекомендованы для дальнейшей апробации и последующего внедрения в аналитическую практику.

Цитируемая литература:

1. Гетьман Е.И. Изоморфное замещение в вольфраматных и молибдатных системах. Новосибирск: Наука, 1985. 216 с.
2. Журавлев В.Д., Ходос М.Я., Великодный Ю.А. Сопряженные гетеровалентные взаимозамещения в сложных оксидах со структурой шеелита. //Журн. неорг. химии. 1990. Т. 35. № 1. С. 39–43.
3. Урусов В.С. Энергетическая кристаллохимия. М.: Наука, 1975. 335 с.
4. Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Sistematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. //Acta Crystallogr. 1976. V. A32. P. 751–767.
5. Воробьев Ю.П., Мень А.Н., Фетисов В.Б. Расчёт и прогнозирование свойств оксидов. М.: Наука, 1983. 287 с.
6. Исупов В.А. Кристаллическая структура сегнето- и антисегнетоэлектрических соединений окислов, халькогенидов и галогенидов. //Сегнетоэлектрики. Ростов, 1968. 276 с.
7. Лопатин С.С., Беляев И.Н., Аверьянова Л.Н. К вопросу о прогнозировании структурного типа соединений состава $A_2B_2O_7$. //Тез. докл. II Всесоюз. конф. по физико-химическим основам технологии сегнетоэлектрических и родственных материалов. Звенигород, 1983. С. 25.
8. Моисеев Г.К., Вяткин Г.П. Термодинамическое моделирование в неорганических системах. Челябинск: изд-во ЮУрГУ, 1999. 256 с.
9. Подкорытов А.Л., Штин С.А., Жуковский В.М., Соколова Е.В., Шилова Ю.А. Электропроводность никель- и свинецсодержащих ниобатов стронция. //Журн. неорг. химии. 2002. Т. 47. № 11. С. 1782–1786.
10. Демина Л.А., Краснова Н.Б., Юрищева Ю.С., Чупахин М.С. Ионметрия в неорганическом анализе. М.: Химия, 1991. 192 с.
11. Корыта И., Штулик К. Ионоселективные электроды. М.: Мир, 1989. 272 с.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

Статьи, опубликованные в ведущих рецензируемых научных журналах:

1. Штин С.А., Подкорытов А.Л., Жуковский В.М., Соколова Е.В., Кудакеева С.Р. Процессы синтеза и свойства свинецсодержащих ниобатов бария. //Неорганические материалы. 2004. Т.40. № 4. С. 486-490.
2. Подкорытов А.Л., Кудакеева С.Р., Соколова Е.В., Штин С.А. Твердые растворы $(Pb_{1-x}M_x)_2Nb_2O_7$ ($Me = Sr, Ba$) со структурой пироклора.// Журн. неорг. химии. 2005. Т. 50. № 6. С. 945–947.
3. Подкорытов А.Л., Кудакеева С.Р., Соколова Е.В., Штин С.А., Ашихмин Д.Н. Кинетика твердофазного синтеза и свойства свинецсодержащих ниобатов со структурой пироклора.// Журн. неорг. химии. 2006. Т. 51. № 1. С. 1–6.
4. Подкорытов А.Л., Кудакеева С.Р., Соколова Е.В., Штин С.А. Исследование процессов синтеза и свойств тройных свинецсодержащих ниобатов. // Неорганические материалы. 2006. Т. 42. № 8. С.1002–1005.

Другие публикации:

5. Штин С.А., Подкорытов А.Л., Жуковский В.М., Кудакеева С.Р. Физико-химические основы получения и применения новых никель- и свинецсодержащих ниобатов. //Тез. докл. II семинара СО РАН – УрО РАН “Новые неорганические материалы и химическая термодинамика”. Екатеринбург, 2002. С. 230.
6. Подкорытов А.Л., Штин С.А., Кудакеева С.Р., Соколова Е.В., Сунцов А.Ю. Кинетика твердофазного синтеза и свойства твердых растворов на основе двухвалентных металлов. //Тез. докл. V семинара СО РАН–УрО РАН “Термодинамика и материаловедение”, Новосибирск, 2005. С. 93.

7. Штин С.А., Подкорытов А.Л., Соколова Е.В., Кудакаева С.Р., Ашихмин Д.Н., Сунцов А.Ю., Сикора Ю.А. Исследование процессов синтеза и свойств твердых растворов на основе $Me_2Nb_2O_7$ и $Me_5Nb_4O_{15}$ (Me – Sr, Pb, Ba). //Тез. докл. Всероссийской конференции “Химия твердого тела и функциональные материалы”, Екатеринбург, 2004. С. 451.

8. Докутович В.Н., Гончаревич А.В., Штин С.А., Подкорытов А.Л., Кудакаева С.Р., Колотыгин В.А. Потенциометрическое определение тяжелых металлов с использованием ионоселективных электродов. // Тез. докл. VI Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды “Экоаналитика-2006”. Самара, 2006. С. 137.

9. Штин С.А., Подкорытов А.Л., Соколова Е.В., Кудакаева С.Р., Ашихмин Д.Н. Исследование процессов синтеза и свойств новых свинецсодержащих ниобатов и ванадатов. //Тез. докл. III семинара СО РАН – УрО РАН “Термодинамика и материаловедение”. Новосибирск, 2003. С. 115.

10. Соколова Е.В., Подкорытов А.Л., Жуковский В.М., Штин С.А., Кудакаева С.Р., Колотыгин В.А., Докутович В.Н. Синтез сложных ниобатов и их апробация в ионометрии. //Тез. докл. V семинара СО РАН–УрО РАН “Термодинамика и материаловедение”, Новосибирск, 2005. С. 87.

11. Кудакаева С.Р., Подкорытов А.Л., Соколова Е.В., Штин С.А., Колотыгин В.А. Процессы электропереноса и электродная активность ниобатов двухвалентных металлов. //Труды докладов VIII Международного Совещания “Фундаментальные проблемы ионика твердого тела”, Черноголовка, 2006. С. 187.

12. Кудакаева С.Р., Штин С.А., Подкорытов А.Л., Соколова Е.В. Исследование изоморфной емкости твердых растворов на основе ниобатов двухвалентных металлов Тез. докл. VI семинара СО РАН–УрО РАН “Термодинамика и материаловедение”, Екатеринбург, 2006. С. 94.

Автор выражает глубокую признательность своему научному руководителю кандидату химических наук, доценту ПОДКОРЫТОВУ Анатолию Леонидовичу за внимание, терпение, понимание и неоценимую помощь в работе над диссертацией.

Автор искренне благодарен доктору химических наук, профессору ЖУКОВСКОМУ Владимиру Михайловичу за помощь и внимание к работе; кандидату химических наук, ведущему научному сотруднику лаборатории оксидных систем Института химии твердого тела ЛЕОНИДОВУ Илье Аркадьевичу и кандидату химических наук, старшему научному сотруднику лаборатории оксидных систем Института химии твердого тела ЛЕОНИДОВОЙ Ольге Николаевне за помощь в проведении импедансных исследований и полезные консультации.

Автор сердечно благодарен и навсегда запомнит общение с доктором химических наук, профессором МОИСЕЕВЫМ Германом Константиновичем.

Автор благодарит сотрудников кафедр аналитической и неорганической химии за участие в обсуждении результатов. Особую благодарность автор приносит кандидатам химических наук: СОКОЛОВОЙ Е.В., ШТИНУ С.А.

Автор благодарит студентов химического факультета Уральского государственного университета Ашихмина Д.Н., Бодягину Е.М., Волкову Ю.Л., Докутовича В.Н., Колотыгина В.А., Красовскую И.М., Сунцова А.Ю., Устюгову И.С., Хлыбову Е.А., принимавших участие в выполнении работы.

Подписано в печать . Формат 60x84/16.
Бумага офсетная. Гарнитура Times New Roman.
Усл. печ. л. 1,5. Тираж 100 экз. Заказ № .

Отпечатано в ИПЦ "Издательство УрГУ".
620083, г. Екатеринбург, ул. Тургенева 4.
