

На правах рукописи



Сморчков Кирилл Георгиевич

**Процессы парообразования и термодинамические характеристики
оксидных систем на основе p- и d- переходных металлов**

1.4.4. – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)

Научный руководитель:

Алиханян Андрей Сосович
доктор химических наук, профессор,
Федеральное бюджетное учреждение
науки Институт общей и неорганической
химии имени Н.С. Курнакова Российской
академии наук (ИОНХ РАН), главный
научный сотрудник, заведующий
лаборатории физических методов
исследования строения и термодинамики
неорганических соединений

Официальные оппоненты:

Маренкин Сергей Федорович доктор
химических наук, профессор, Федеральное
государственное бюджетное учреждение
науки Институт общей и неорганической
химии им. Н.С. Курнакова Российской
академии наук (ИОНХ РАН)

Лопатин Сергей Игоревич
доктор химических наук, профессор,
Филиал федерального государственного
бюджетного учреждения «Петербургский
институт ядерной физики им. Б.П.
Константинова» Национального
исследовательского центра «Курчатовский
институт» - Институт химии силикатов им
И.В. Гребенщикова (филиал НИЦ
«Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС)
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования «Московский
государственный университет имени
М.В.Ломоносова», химический факультет,
кафедра физической химии, лаборатория
термохимии им. В.Ф. Лугинина

Ведущая организация:

Защита диссертации состоится «22» января 2025 г. в «11» часов на заседании диссертационного совета 01.4.004.93 при ФГБУН Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук: 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 31

С Диссертацией можно ознакомиться на сайте ФГБУН ИОНХ РАН:

http://www.igic.ras.ru/union/diss/01_4_004_93_ads.php

Автореферат разослан «2» декабря 2024 г.

Ученый секретарь диссертационного совета 01.4.004.93,
кандидат химических наук



М.А. Рюмин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Кристаллические, нанокристаллические и материалы в виде тонких пленок на основе оксидов p- и d- переходных металлов весьма перспективны при разработке и создании различных физических, физико-химических устройств благодаря наличию у них уникальных функциональных свойств.

В двухкомпонентных системах $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--AlN}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ большой научный и практический интерес представляют соединения $9\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{AlN}$ ($\text{Al}_{23}\text{O}_{27}\text{N}_5$), MgAl_2O_4 с широкой областью гомогенности. Эти соединения, имеющие кубическую кристаллическую решетку, могут использоваться для получения поликристаллического, оптически изотропного, прозрачного для видимого и частично для ИК-излучения материала, который в сочетании с термической стабильностью и ударной прочностью может эффективно использоваться, например, при защите личного состава различных силовых структур и для обтекателей ракет, летящих на небольшой высоте. Несмотря на широкий набор функциональных свойств, эти керамические материалы сегодня не находят широкого применения в промышленности и технике. Одна из причин связана с отсутствием надежных термодинамических характеристик шпинелей $9\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{AlN}$ ($\text{Al}_{23}\text{O}_{27}\text{N}_5$), MgAl_2O_4 , которые крайне необходимы при разработке их дешевого синтеза.

В настоящее время танталаты лития рассматриваются как одни из самых интересных и перспективных полифункциональных материалов в электронике. Эти смешанные оксиды являются сегнетоэлектриками и обладают уникальной комбинацией электрооптических, акустических, пьезоэлектрических, пироэлектрических и нелинейных оптических показателей, что делает их подходящими материалами для применения в акусто- и оптоэлектронике, оптике и лазерной технике, системах связи и автоматике и т.д. Часто синтез танталатов лития в виде объемных монокристаллов или тонких пленок содержит высокотемпературную стадию, когда процессами сублимации уже нельзя пренебрегать, поэтому весьма актуальны исследования процессов парообразования в системе $\text{Li}_2\text{O--Ta}_2\text{O}_5$. Для создания литий-ионных аккумуляторов с определенными электрическими и емкостными характеристиками на основе танталатов лития необходимы знания термодинамических характеристик всех смешанных оксидов, образующихся в этой системе.

Оксиды свинца и цинка – одни из основных компонентов многих стекол с различными свойствами и назначением, оптические, термические и механические характеристики которых существенно зависят от их состава. В течение длительной высокотемпературной варки стекла состав шихты может неконтролируемо меняться не только за счет разной летучести компонентов, но и за счет образования сложных оксидов в газовой фазе, что неизбежно должно привести к изменению свойств получаемого стекла. Кроме того, оксиды свинца и цинка применяются в качестве газовых сенсоров, сенсорные свойства которых сильно зависят от их состава. В связи с этим, весьма

актуальны высокотемпературные исследования состава насыщенного пара над сложными оксидными системами и, в частности, над системой PbO–ZnO.

В последнее время отмечается повышенное внимание к системе ZnO–Nb₂O₅, обусловленное существованием в ней смешанных оксидов ZnNb₂O₆ и Zn₃Nb₂O₈. Керамика на основе этих соединений является перспективным материалом в СВЧ-электронике. Соединения Zn₃Nb₂O₈ в комбинации с Zn₃Ta₂O₈ могут быть использованы как низковольтные катодоллюминесцентные люминофоры в дисплеях с автоэлектронной эмиссией или вакуумно-люминесцентных индикаторах. Различные составы систем ZnO–Nb₂O₅, ZnO–Ta₂O₅ используются в органическом гетерогенном синтезе и фотокатализе при разложении токсичных органических веществ в окружающей среде. Физические и физико-химические свойства этих оксидных материалов сильно зависят от методов и условий их получения, которые, как правило, связаны с высокими температурами. Поэтому для контролируемого синтеза полифункциональных материалов с заданным катионным и анионным составом исключительно важным является знание их термодинамических характеристик и исследование термодинамики процессов парообразования.

Цель работы. Целью данной работы являлась разработка термодинамических основ получения новых материалов на базе двухкомпонентных систем Al₂O₃–AlN, Al₂O₃–MgO, Li₂O–Ta₂O₅, ZnO–Nb₂O₅, ZnO–PbO с применением эффузионного метода Кнудсена с масс-спектральным анализом газовой фазы.

Для достижения поставленных целей были сформулированы и решены следующие задачи:

1. Синтезированы соединения 9Al₂O₃·5AlN (Al₂₃O₂₇N₅), MgAl₂O₄, изучены процессы их парообразования.
2. Сконструирована, собрана и использована оригинальная установка для синтеза γ-фазы оксонитрида алюминия в условиях низкого вакуума ($p > 1$ Па), напуска инертного газа, азота при температуре $T \sim 2000$ К.
3. Изучено взаимодействие оксида и нитрида алюминия в вакууме и при различном давлении азота.
4. Сформулированы основные требования к методике получения прозрачных материалов на основе оксонитрида алюминия и магниевой шпинели.
5. Синтезированы различные составы систем Li₂O–Ta₂O₅, ZnO–Nb₂O₅, ZnO–PbO. Фазовый состав образцов подтверждали методами рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализа.
6. Изучены процессы парообразования различных составов систем Li₂O–Ta₂O₅, ZnO–Nb₂O₅, ZnO–PbO, построены p–x сечения полных p–T–x фазовых диаграмм этих систем.

Научная новизна работы.

1. Установлен состав насыщенного пара в системах Al₂O₃–AlN, Al₂O₃–MgO. Рассчитаны стандартные энтальпии образования нестехиометрических

шпинелей $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3.3\text{AlN}$ и $\text{MgAl}_2\text{O}_4 \cdot 0.793\text{Al}_2\text{O}_3$. Определены абсолютные величины парциальных давлений насыщенного пара над фазами шпинелей и установлены термические условия синтеза стехиометрических фаз с удовлетворительными оптическими характеристиками. Сконструирована, собрана и использована оригинальная установка для синтеза γ -фазы оксонитрида алюминия в условиях низкого вакуума ($p > 1$ Па), напуска инертного газа, азота при температуре $T \sim 2000$ К. Сформулированы основные методические требования для прямого синтеза АЛОНа с удовлетворительными оптическими и механическими характеристиками.

2. Установлен состав газовой фазы в системах $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5$, $\text{ZnO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$. Определены абсолютные величины парциальных давлений и построены p - x сечения полных p - T - x фазовых диаграмм этих систем. По 2- и 3-му законам термодинамики рассчитаны стандартные энтальпии ряда гетерофазных реакций и стандартные энтальпии образования танталатов лития Li_7TaO_6 , Li_3TaO_4 , LiTaO_3 , LiTa_3O_8 и ниобатов цинка $\text{Zn}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$, ZnNb_2O_6 , $\text{Zn}_2\text{Nb}_{34}\text{O}_{87}$.

3. Установлен состав насыщенного пара в системе $\text{PbO}-\text{ZnO}$, определены энтальпии сублимации основных компонентов газовой фазы и стандартные энтальпии образования твердого оксида свинца и молекул PbO , $(\text{PbO})_2$, $(\text{PbO})_3$, $(\text{PbO})_4$. Показано, что в равновесном паре присутствуют молекулы смешанных оксидов общей формулы $\text{Pb}_n\text{Zn}_m\text{O}_{n+m}$. По 2-му закону термодинамики рассчитаны их стандартные энтальпии образования.

Практическая значимость работы.

Установленные в настоящей работе термодинамические и кинетические характеристики процессов синтеза и парообразования шпинелей необходимы для разработки методов получения этих соединений с удовлетворительными оптическими и механическими (ударостойкими) свойствами.

Полученные в работе термодинамические характеристики танталатов лития, ниобатов цинка и построенные p - x сечения фазовых диаграмм $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5$, $\text{ZnO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ могут использоваться при создании высокоэффективных оптоэлектронных функциональных материалов, диэлектрической керамики с высокими физическими и сенсорными характеристиками. Эксплуатация функциональных материалов на основе танталатов лития и ниобатов цинка с сохранением исходных характеристик невозможна без знаний основных термодинамических характеристик систем $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5$, $\text{ZnO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$.

Одними из основных компонентов многих стекол с различными свойствами являются оксиды цинка и свинца. В течение длительной высокотемпературной варки стекла состав шихты может меняться за счет разной летучести компонентов и за счет образования сложных оксидов в газовой фазе, что неизбежно должно приводить к изменению свойств получаемого стекла. В связи с этим весьма важны с практической точки зрения высокотемпературные исследования состава насыщенного пара над системой $\text{PbO}-\text{ZnO}$.

Методы исследования.

При выполнении работы были использованы: метод высокотемпературной масс–спектрометрии (эффузионный метод Кнудсена с масс–спектральным анализом газовой фазы), рентгенофазовый и рентгено–флуоресцентный анализы.

Личный вклад автора.

В работе представлены результаты исследований, выполненные автором в лаборатории физических методов исследования строения и термодинамики неорганических соединений в период 2014–2024 гг. за время учебы в МИСиС, в аспирантуре и работы в ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова. Автором совместно с научным руководителем были собраны, проанализированы, систематизированы литературные данные по исследуемой научной тематике. Вся экспериментальная работа выполнена непосредственно автором. Анализ, интерпретация полученных результатов, подготовка и написание научных публикаций, формулировка основных выводов выполнялись совместно с научным руководителем и соавторами работ.

Степень достоверности результатов.

Достоверность представленных результатов обусловлена применением современных физико-химических методов исследования (высокотемпературная масс-спектрометрия, рентгенофазовый и рентгенофлуоресцентный анализы), а также совпадением термодинамических характеристик, рассчитанных по 2-му и 3-му законам термодинамики.

Апробация работы.

Материалы диссертационной работы опубликованы в 7 статьях в рецензируемых российских научных журналах, индексируемых в базах данных Scopus, Web of Science. Результаты работы были представлены и обсуждены в 14 докладах на профильных конференциях: V Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии ИОНХ РАН, 14-17.04.2015, Москва – 2015. С.189-190, VII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии ИОНХ РАН, 11-14.04.2017, Москва-2017. С.191-192, VIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии ИОНХ РАН 10-13.04.2018, Москва – 2018, Конференция 70-ых Дней науки студентов НИТУ «МИСиС», 2015, Москва-2015, С.173, XXI Международная конференция по химической термодинамике в России (РССТ-2017), 26-30.06.2017, Новосибирск, Академгородок – 2017. С.276, VII Всероссийская конференция по структуре и энергетике молекул», 19-23.11.2018, Иваново – 2018. С.23, Всероссийская научная конференция с международным участием «III Байкальский материаловедческий форум», 9-15.07.2018, Улан-Удэ – 2018. С.49–50, VIII Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика», 28.05-01.06.2018, Тверь - 2018. С.106, XI конференция молодых ученых по общей и неорганической химии ИОНХ РАН, Москва – 2021, с. 98-99, III Международная школа – конференция молодых ученых «Synthesis, structure and properties of high-entropy materials. III International Conference and School of

Young Scientists», Екатеринбург – 2021, Всероссийская научная конференция с международным участием «IV Байкальский материаловедческий форум», Улан-Удэ – 2022, XIII конференция молодых ученых по общей и неорганической химии ИОНХ РАН, Москва – 2023, с. 318, XV Симпозиуме с международным участием «Термодинамика и материаловедение», Новосибирск – 2023, с. 120, XIV Международной научной конференции «Химическая термодинамика и кинетика», Тверь – 2024. Исследования проводились в рамках Государственного задания, РФФИ (грант 16-08-00815 А) и проекта РНФ (грант 21-13-00086).

Структура и объем диссертации

Текст диссертационной работы состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов, списка цитируемой литературы и двух приложений. Работа представлена на 182 страницах, включает 44 рисунка из них 20 содержит приложение 1, 31 таблицу и 344 библиографические ссылки.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Обзор литературы

Обзор литературы посвящен критическому анализу известных работ по исследованию термодинамических характеристик и процессов парообразования простых оксидов Al, Mg, Ta, Li, Pb, Zn, Nb. При этом особое внимание уделено работам по определению стандартных энтальпий образования и состава газовой фазы оксидов. В этом же разделе проведен обзор работ по фазовым диаграммам двухкомпонентных систем Al_2O_3-AlN , $MgO-Al_2O_3$, $Li_2O-Ta_2O_5$, $ZnO-Nb_2O_5$, $PbO-ZnO$. Приведены имеющиеся на сегодняшний день данные о синтезе и термодинамических характеристиках шпинелей $9Al_2O_3 \cdot 5AlN$, $MgAl_2O_4$.

Экспериментальная часть.

В первом разделе экспериментальной части кратко описаны основы эффузионного метода Кнудсена. Второй раздел посвящен описанию масс-спектральных термодинамических исследований при высоких температурах. В третьем разделе рассматривается оборудование, применяемое в данной работе. Последний раздел экспериментальной части посвящен синтезу и идентификации образцов, полученных в ходе диссертационной работы.

Результаты и их обсуждение

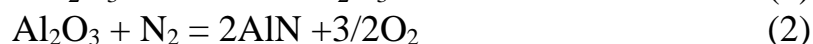
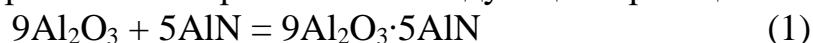
Система Al_2O_3-AlN .

Синтез оксонитрида алюминия (АЛОНа)

В качестве реагентов использовали наноразмерный оксид алюминия марки осч., с удельной площадью $25 \text{ м}^2/\text{г}$, синтезированный в ИМЕТ РАН и нитрид алюминия фирмы «Aldrich» с содержанием основного компонента $\geq 98\%$ и размером зерен $\sim 10 \text{ мкм}$.

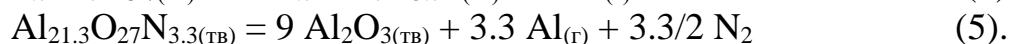
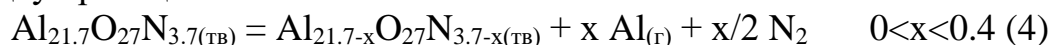
Из гомогенизированной смеси $[Al_2O_3-AlN]$ состава 35.7 моль% AlN при давлении 5000 атм прессовали таблетки массой 1.0–1.5 г, диаметром 20 мм, высотой 1.5–2.0 мм. Полученные образцы помещали в индукционную печь «Кристалл 3М» в графитовом тигле и изолировали от соприкосновения с

тиглем порошком нитрида бора. Первоначальный отжиг таблеток вели при температуре 1950–2050°C и давлении азота 1 атм в течение 0.25, 2 и 10 ч. Рентгенофазовый анализ поверхности и объема образцов показал, что в результате отжига во всех трех экспериментах образовывались две фазы: Алон и нитрид алюминия, причем содержание второй значительно возрастало с увеличением времени отжига. Отсутствие в исследуемых образцах фазы Al_2O_3 позволяет описать взаимодействие оксида и нитрида алюминия в атмосфере азота с учетом фазовой диаграммы и материала тигля следующими реакциями:



В этих условиях отжига фигуративная точка системы Al_2O_3 – AlN начального состава 35.7 моль% AlN сдвигается в сторону образования нитрида алюминия.

Парообразование. Следующую серию экспериментов по отжигу образцов этой системы выполняли непосредственно в ходе масс-спектрального исследования. Образец помещался в вольфрамовую ячейку Кнудсена и изолировался от непосредственного контакта с ней порошком нитрида бора. Отжиг таблеток вели в интервале температур 1660–1750°C в течение 1, 2, 4, 8, 12 ч. В этом интервале температур система [$Al_2O_3 + AlN$] начального состава 35.7 моль% AlN , согласно литературным данным, состоит из двух фаз – $9Al_2O_3 \cdot 3.7AlN$ и AlN . Рентгенофазовый анализ после часового отжига при $T = 1700^\circ C$ в вакууме ($p \leq 1 \cdot 10^{-5}$ Па) показал, что образец состоит из одной фазы АЛОНа. Масс-спектральный анализ газовой фазы свидетельствует, что процесс парообразования АЛОНа сопровождается сублимацией только нитрида алюминия в виде атомов Al и молекул N_2 . В этих условиях фигуративная точка системы начального состава 35.7 моль% AlN должна двигаться в сторону образования оксида алюминия. Подтверждением сказанному служат результаты по отжигу образцов в течении 8 и 12 часов, которые по окончании экспериментов, по данным рентгенофазового анализа, состояли из двух фаз – оксида алюминия и АЛОНа состава $9Al_2O_3 \cdot 3.3AlN$ ($Al_{21.3}O_{27}N_{3.3}$), согласно литературным данным. Таким образом, процесс парообразования оксонитрида алюминия в вакууме протекает в виде следующих двух реакций



Результаты масс-спектральных исследований показали, что величины парциальных давлений алюминия и азота, а, следовательно, и нитрида алюминия остаются практически постоянными в процессе парообразования АЛОНа, несмотря на заметные изменения состава конденсированной фазы (рис. 1). Экспериментальные данные позволили рассчитать абсолютные величины парциальных давлений атомов алюминия $p_{Al} \geq 3.7 \cdot 10^{-4}$, молекул азота $p_{N_2} \geq 1.85 \cdot 10^{-4}$ атм над областью [$9Al_2O_3 \cdot 3.3 AlN + Al_2O_3$], активность нитрида алюминия в этой области, энергию Гиббса и энтальпию образования АЛОНа состава $Al_{21.3}O_{27}N_{3.3}$ из элементов и чистых оксидов. (таблица 1).

На основании полученных результатов было найдено уравнение зависимости общего давления (атм) насыщенного пара от температуры над областью $[9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3.3 \text{AlN} + \text{Al}_2\text{O}_3]$

$$\lg p = -22360/T + 8.33 \quad (6)$$

Таблица 1. Термодинамические характеристики $\text{Al}_{21.3}\text{O}_{27}\text{N}_{3.3}$ (кДж/моль).

$a_{\text{AlN}}(1930 \text{ K})$	$-\Delta_f G^\circ_{1930}$ из соед.	$-\Delta_f G^\circ_{1930}$ из элементов	$\Delta H^\circ_{298.15}$ (2)	$\Delta_f H^\circ_{298.15}$ из соед.	$-\Delta_f H^\circ_{298.15}$ из элементов
0.83	9.9	9878	2079	62	16072

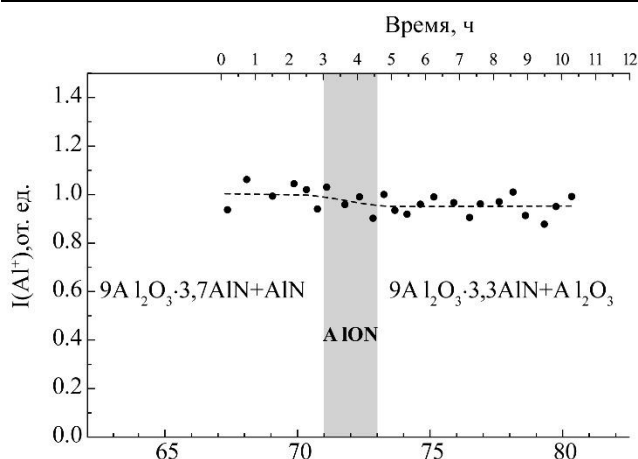


Рисунок 1. Временная (концентрационная) зависимость интенсивности ионного тока Al^+ (парциального давления) в процессе парообразования системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--AlN}$ начального состава 35.7 моль% AlN при $T = 1930\text{K}$.

Так как в процессе изотермической сублимации системы $[\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlN}]$, в интервале составов 65–80 моль% Al_2O_3 , величины парциальных давлений практически не меняются (рис. 1), можно в первом приближении принять, что уравнение (6) справедливо для любого состава области гомогенности АЛОНа. Следовательно, это уравнение позволяет рассчитать и величину давления насыщенного пара над АЛОНам состава $[9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{AlN}]$ при

температурах синтеза прозрачной керамики 2200–2300К.

Исследование взаимодействия оксида и нитрида алюминия при низком давлении азота.

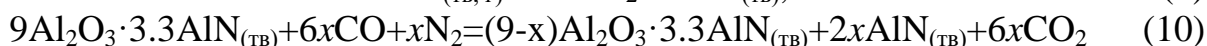
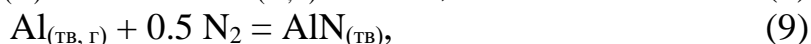
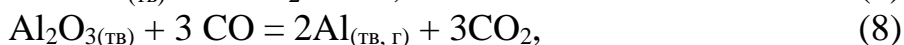
Исследование прямого синтеза АЛОНа в условиях низкого давления азота ($p \leq 1 \text{ Па}$) в интервале температур 1933–2073 К осуществляли в кварцевом реакторе. В таблице 2 приведены результаты нескольких экспериментов.

Таблица 2. Результаты отжига образцов $[9\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\text{AlN}]$ при $T = 2053 \text{ K}$.

№ опыта	Масса образца, г	Время отжига, мин	Фазовый состав продукта синтеза	Потеря массы образца, %
1	1.72	0.2	Al_2O_3 , AlN , «АЛОНа»	0
2	1.72	1	AlN , «АЛОНа»	0
3	1.72	3	AlN , «АЛОНа»	9.3
4	1.72	10	AlN , «АЛОНа»	16.7
5	1.56	13	AlN , «АЛОНа»	20.5

Отжиг образца системы при $T = 2053 \text{ K}$ по данным РФА (табл. 2, опыт 1) сопровождается образованием трех фаз – $[\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AlN} + \text{АЛОНа}]$. Все остальные образцы, подвергнутые отжигу (опыты 2–5), представляли собой смесь только двух фаз – $[\text{AlN} + \text{АЛОНа}]$. Подобный состав продуктов твердофазной реакции объясняется высокой скоростью синтеза АЛОНа с завышенным содержанием оксида алюминия $[9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (5-x)\text{AlN}]$ по сравнению со стехиометрическим составом $[9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{AlN}]$ и чрезвычайно низкой

скоростью диффузии нитрида алюминия в фазе образовавшегося продукта. Подобное объяснение вполне справедливо, если в результате синтеза и недлительного отжига нет потери массы. Однако синтез оксонитридной керамики, сопровождающийся потерей массы (таблица 2), должен быть описан иными реакциями. В нашем эксперименте синтез АЛОНа протекал в условиях динамического вакуумирования при остаточном давлении $p \leq 1$ Па. При такой постановке эксперимента вследствие относительной негерметичности установки в зону реакции постоянно в незначительном количестве натекает атмосфера и молекулы кислорода взаимодействуют с избытком углерода (тигель, теплоизолирующая ткань), образуя СО, который восстанавливает оксид алюминия до металла. Алюминий, как легколетучий компонент, может удаляться из реакционной смеси или, если скорость образования нитрида алюминия выше скорости испарения алюминия, взаимодействовать с азотом и образовывать дополнительное сверхстехиометрическое количество нитрида алюминия. Таким образом, рассматриваемый процесс отжига системы [АЛОН + АIN] может быть представлен следующими гетерофазными реакциями:



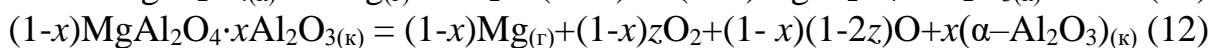
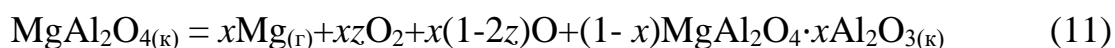
Эти реакции сопровождаются уменьшением массы исходной навески $[Al_2O_3 + AlN]$ и образованием двухфазной системы $[AlN + АЛОН]$ с АЛОНОм, обогащенным нитридом алюминия.

Выполненный цикл высокотемпературных исследований позволил заключить, что наиболее перспективным с точки зрения простоты, цены аппаратного оформления и качества получаемой керамики является метод простого спекания смеси оксида и нитрида алюминия начального состава 35.7 моль% АIN. Обязательным требованием при проведении высокотемпературного синтеза АЛОНа на всех этапах должно быть полное отсутствие восстановительных и окислительных условий во избежание образования двухфазного продукта. Процессы отжига и спекания необходимо проводить исключительно в атмосфере азота, давление которого должно быть равно величине парциального давления азота над АЛОНОм состава $Al_{23}O_{27}N_5$.

Система $Al_2O_3 - MgO$

Исследование парообразования MgO и системы MgO– Al_2O_3 проводили в интервале температур 1750–2100 К. В работе использовали вольфрамовые камеры Кнудсена, покрытые изнутри иридием, с отношением площади испарения к эффективной площади эффузии ~ 800 . Масс-спектральные эксперименты показали, что газовая фаза над исследуемыми объектами состоит из атомов магния, кислорода и молекул кислорода. Следовательно, при парообразовании системы в газовую фазу переходит только MgO, что соответствует перемещению фигуративной точки системы по фазовому пространству в сторону образования Al_2O_3 . Парообразование шпинели

изначально стехиометрического состава можно описать двумя реакциями (11, 12).



В таблице 3 приведены величины парциального и общего давления компонентов газовой фазы над всеми областями системы $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, рассчитанные по данным полного испарения при $T=1900$ К навесок $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$: $[\text{MgO}-\text{MgAl}_2\text{O}_4]$, $[\text{MgAl}_2\text{O}_4]$ и $[\text{MgAl}_2\text{O}_4 \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 - \alpha-\text{Al}_2\text{O}_3]$. Как видно из этой таблицы, отличие величин парциальных давлений при наличии и отсутствии эффузии пара из камеры незначительно в виду близости молекулярных масс компонентов газовой фазы.

Таблица 3. Парциальные и общее давления компонентов газовой фазы над системой в условиях эффузионного эксперимента и соответствующие минимуму общего давления, $T = 1900$ К.

Состав конденсированной фазы	p , Па							
	Mg		O ₂		O		Общее	
	$p_{\text{эф}}$	p_{min}	$p_{\text{эф}}$	p_{min}	$p_{\text{эф}}$	p_{min}	$p_{\text{эф}}$	p_{min}
[MgO]	0.20863	0.21491	0.09861	0.09296	0.02984	0.02897	0.33708	0.33683
[MgO+ +MgAl ₂ O ₄]	0.20863	0.21491	0.09861	0.09296	0.02984	0.02897	0.33708	0.33683
[MgAl ₂ O ₄ ·0.793Al ₂ O ₃ + + Al ₂ O ₃]	0.03237	0.03259	0.01140	0.01125	0.01014	0.01008	0.05392	0.05391

Примечание. Значения давлений приведены с избыточным количеством значащих цифр для демонстрации разницы давлений в условиях эффузионного эксперимента и в отсутствие эффузии из камеры, а также возможности расчета констант равновесия реакций парообразования в системе; погрешность в определении абсолютных величин парциальных давлений составляет ~30%.

На рис.2 приведено $p-x$ сечение фазовой диаграммы квазибинарной системы $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ при $T=1900$ К.

Величины парциальных давлений дали возможность рассчитать значение активности оксида магния $a_{\text{MgO}} = 0.053 \pm 0.012$ и энергию Гиббса образования нестехиометрической шпинели из оксидов в соответствии с координатами фазовой границы области гомогенности шпинели при $T = 1900$ К



$$\Delta_f G(13, 1900 \text{ К}) = RT \cdot \ln a_{(\text{MgO})} = -47 \pm 3 \text{ кДж/моль.}$$

Приняв, что изменение энтропии реакции (13) можно описать моделью регулярного раствора $\Delta S_{298}^{\circ}(13) = 5.7 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$, впервые оценили энтальпию образования нестехиометрической шпинели из оксидов $\Delta H_{1900}^{\circ} = -31 \pm 14 \text{ кДж/моль}$. В работе приведены экспериментально найденные уравнения зависимости общего давления насыщенного пара от температуры над фазовыми областями $[\text{MgO}+\text{MgAl}_2\text{O}_4]$ и $[\text{MgAl}_2\text{O}_4 \cdot 0.793\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3]$.

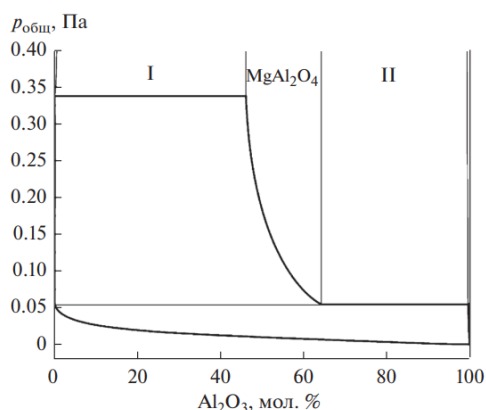


Рисунок 2. р–х–сечение фазовой диаграммы квазибинарной системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ при 1900 К.

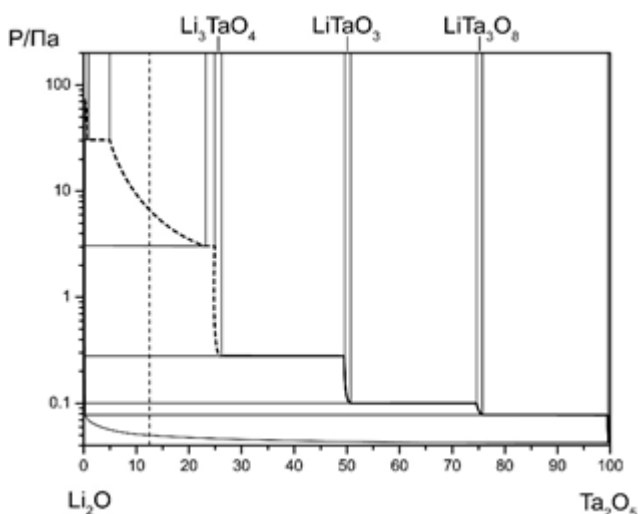


Рисунок 3. р–х сечение фазовой диаграммы $\text{Li}_2\text{O}\text{--Ta}_2\text{O}_5$, $T = 1753$ К. Вертикальная пунктирная линия соответствует составу конденсированной фазы 83.0 ± 1.0 моль% Li_2O .

Термодинамические характеристики магниево-шпинели показывают, что синтез прозрачных и ударостойких образцов может быть значительно проще, чем синтез АЛОНа. Основное и, пожалуй, единственное требование к высокотемпературному синтезу керамики, это давление кислорода, которое должно быть не меньше, чем парциальное давление кислорода над соединением состава 1:1 (MgAl_2O_4).

Система $\text{Li}_2\text{O} - \text{Ta}_2\text{O}_5$

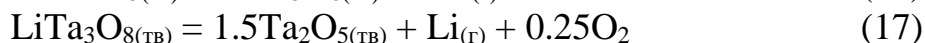
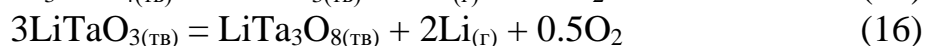
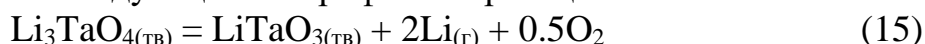
Были исследованы процессы парообразования образцов системы $\text{Li}_2\text{O}\text{--Ta}_2\text{O}_5$ составов 95, 80, 70, 50, 40, 30, 18, 5 моль% Ta_2O_5 в интервале температур 1570–1860 К. Масс-спектральный анализ показал, что процесс парообразования системы сопровождается переходом в газовую фазу только оксида лития в виде молекул Li_2O , O_2 и атомов лития. Присутствие в насыщенном паре металлического лития делает невозможным проведение длительных экспериментов по парообразованию из-за растворения его в платине (материал

эффузионной камеры), искажения состава насыщенного пара и, как следствие, невозможности определения абсолютных величин парциальных давлений компонентов насыщенного пара. В связи с этим абсолютные величины парциального давления атомов лития были найдены по интенсивностям ионного тока I_{Li^+} в начальной стадии парообразования и предварительно рассчитанному коэффициенту чувствительности k_{Li^+} . Значения парциальных давлений молекул Li_2O , O_2 рассчитывали согласно реакции конгруэнтной сублимации оксида лития в условиях эффузионного эксперимента и при сублимации в замкнутом объеме и величине известной константы равновесия газофазной реакции



В таблице 4 приведены результаты этих расчетов вместе со значениями величин парциальных давлений, полученных и при сублимации оксида лития в замкнутом объеме, когда выполняется условие равенства составов газовой и конденсированной фаз. На основании полученных результатов было построено р–х сечение полной р–Т–х фазовой диаграммы системы $\text{Li}_2\text{O}\text{--Ta}_2\text{O}_5$

(рисунок 3). По 2-му и 3-му законам термодинамики были определены стандартные энтальпии следующих гетерофазных реакций

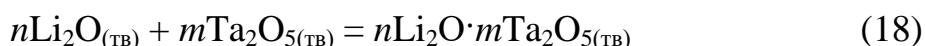


В таблице 5 приведены значения энтальпий этих реакций, пересчитанные к $T=298.15 \text{ К}$.

Таблица 5. Стандартные энтальпии гетерофазных реакций.

Реакция	$\Delta_r H^\circ_{298.15}$, кДж/моль		
	2-ой закон	3-ий закон	Рекомендованное значение
(15)	947 ± 45	1038 ± 44	992 ± 63
(16)	1033 ± 36	1098 ± 44	1065 ± 57
(17)	543 ± 42	571 ± 23	557 ± 47

Высокие ошибки в определении стандартных энтальпий гетерофазных реакций связаны в основном с экспериментальными проблемами, которые возникают при исследовании процессов парообразования оксидов и оксидных систем, содержащих в газовой фазе кроме молекул оксидов и кислорода еще и атомы металлов. Единственно возможными материалами эффузионных камер при подобных исследованиях могут быть платина, иридий и т.п. Однако эти материалы, как отмечено выше, интенсивно растворяют металлы газовой фазы и тем самым изменяют значения их парциальных давлений в течение всего времени сублимации, что приводит к неконтролируемым искажениям экспериментальных термодинамических характеристик. Уменьшить искажения в подобного рода экспериментах можно снижением времени при исследовании процессов парообразования и частой замене платиновых или иридиевых эффузионных камер. Поэтому расчет стандартных энтальпий образования танталатов лития был выполнен не на основании реакций (15-17), а исходя из выражения энергии Гиббса образования этих соединений из простых оксидов



$$\Delta_f G^\circ_T(n\text{Li}_2\text{O} \cdot m\text{Ta}_2\text{O}_{5(\text{ТВ})}) = RT \cdot \ln a_{\text{Li}_2\text{O}}^n \cdot a_{\text{Ta}_2\text{O}_5}^m \quad (19)$$

и значений абсолютных энтропий компонентов реакции (18). Необходимые для расчетов величины активностей оксида тантала находили из формулы (19), согласно которой могут быть записаны выражения, позволяющие рассчитать активности оксида тантала практически во всех гетерогенных областях системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5$. Значения абсолютных энтропий простых оксидов хорошо известны, а смешанных оксидов оценивали по Литимеру.

Таблица 4. Величины парциальных давлений компонентов газовой фазы над системой $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5$, $T=1753\text{ K}$.

Состав конденсированной фазы	Условие сублимации	Средняя величина ионного тока (В)	Давление компонентов пара			Общее давление, атм	Активность	
			P_{Li}	$P_{\text{Li}_2\text{O}}$	P_{O_2}		$a_{\text{Li}_2\text{O}}$	$a_{\text{Ta}_2\text{O}_5}$
(Li_2O)	Кнудсен Замкнутый объем	6.540	$3.2 \cdot 10^{-4}$ $3.73 \cdot 10^{-4}$	$2.49 \cdot 10^{-4}$ $2.49 \cdot 10^{-4}$	$1.71 \cdot 10^{-4}$ $0.93 \cdot 10^{-4}$	$7.4 \cdot 10^{-4}$ $7.15 \cdot 10^{-4}$	1	0
(95 мол.% Li_2O)	Кнудсен Замкнутый объем	4.270	$2.09 \cdot 10^{-4}$ $2.4 \cdot 10^{-4}$	$0.85 \cdot 10^{-4}$ $0.85 \cdot 10^{-4}$	$1.12 \cdot 10^{-4}$ $6.1 \cdot 10^{-5}$	$4.06 \cdot 10^{-4}$ $3.0 \cdot 10^{-4}$	0.34	-
[$\text{Li}_3\text{TaO}_4 + \text{LiTaO}_3$]	Кнудсен Замкнутый объем	0.090	$4.41 \cdot 10^{-6}$ $2.19 \cdot 10^{-6}$	$5.53 \cdot 10^{-9}$ $5.53 \cdot 10^{-9}$	$2.34 \cdot 10^{-6}$ $5.46 \cdot 10^{-7}$	$6.75 \cdot 10^{-6}$ $2.73 \cdot 10^{-6}$	$2.2 \cdot 10^{-5}$	0.08
[$\text{LiTaO}_3 + \text{LiTa}_3\text{O}_8$]	Кнудсен Замкнутый объем	0.031	$1.52 \cdot 10^{-6}$ $0.79 \cdot 10^{-6}$	$0.39 \cdot 10^{-10}$ $0.39 \cdot 10^{-10}$	$0.81 \cdot 10^{-6}$ $0.20 \cdot 10^{-6}$	$2.01 \cdot 10^{-6}$ $0.99 \cdot 10^{-6}$	$0.16 \cdot 10^{-6}$	0.88
[$\text{LiTa}_3\text{O}_8 + \text{L-Ta}_2\text{O}_5$]	Кнудсен Замкнутый объем	0.011	$0.53 \cdot 10^{-6}$ $0.62 \cdot 10^{-6}$	$0.28 \cdot 10^{-10}$ $0.28 \cdot 10^{-10}$	$0.28 \cdot 10^{-6}$ $0.15 \cdot 10^{-6}$	$0.81 \cdot 10^{-6}$ $0.77 \cdot 10^{-6}$	$0.11 \cdot 10^{-6}$	1

В таблице 6 приведены значения энергий Гиббса и энтальпии образования танталатов лития из простых оксидов и элементов. В этой же таблице приведены значения термодинамических характеристик гептатанталата лития, которые были оценены на основании уравнения (19) и p - x сечения фазовой диаграммы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5$ при $T = 1753$ К.

Найденные в данном разделе термодинамические характеристики танталатов лития и построенное p - x -сечение фазовой диаграммы необходимы при синтезе высокоэффективных оптоэлектронных функциональных материалов, для создания и разработки литий-ионных аккумуляторов нового поколения. Первостепенное значение приобретают исследования высокотемпературных p - x -, p - T -фазовых диаграмм, без которых невозможно очертить условия высокотемпературного синтеза и эксплуатации функциональных материалов.

Таблица 6. Энергии Гиббса и стандартные энтальпии образования танталатов лития (кДж/моль) из простых оксидов.

Соединение	$-\Delta_f G^{\circ}_{1753}$	$-\Delta_f H^{\circ}_{1753}$	$-\Delta_f H^{\circ}_{298.15}$
Li_3TaO_4	253 ± 20	236 ± 22	246 ± 25
LiTaO_3	97 ± 10	91 ± 12	101 ± 13
	-	-	93.7 ± 1.8 [1]
	-	-	97.3 ± 2.3 [2]
LiTa_3O_8	117 ± 6	111 ± 15	121 ± 19
Li_7TaO_6	294.0	263	263

Найденные в данном исследовании термодинамические характеристики танталатов лития и построенное p - x сечение фазовой диаграммы системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5$ необходимы при синтезе высокоэффективных оптоэлектронных функциональных материалов, создания и разработки литий-ионных аккумуляторов нового поколения.

Система $\text{ZnO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$

Масс-спектральные исследования процессов парообразования системы $\text{ZnO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ проводили во всем диапазоне составов в интервале температур 1223–1465 К. В работе использовали кварцевые эффузионные камеры. Анализ экспериментальных данных показал, что оксид кремния можно рассматривать как инертный материал относительно исследуемой системы в данном интервале температур. Низкая летучесть оксида ниобия по сравнению с оксидом цинка позволяет рассматривать эту систему в процессе парообразования в указанном интервале температур в рамках двухкомпонентной системы. В работе были исследованы процессы парообразования образцов системы составов 90, 75, 60, 50, 40, 11 моль%. Требования, предъявляемые к экспериментальной работе, выполняемой с использованием кварцевых эффузионных камер, не позволяют выполнять длительные высокотемпературные эксперименты. Поэтому было выполнено три изотермических эксперимента по частичной сублимации составов из фазовых областей $[\text{ZnO}-\text{Zn}_3\text{Nb}_2\text{O}_8]$, $[\text{Zn}_3\text{Nb}_2\text{O}_8-\text{ZnNb}_2\text{O}_6]$, $[\text{ZnNb}_2\text{O}_6-\text{Nb}_2\text{O}_5]$ при $T=1353$ К и четыре аналогичных эксперимента по областям $[\text{ZnO}-\text{Zn}_3\text{Nb}_2\text{O}_8]$, $[\text{Zn}_3\text{Nb}_2\text{O}_8-\text{ZnNb}_2\text{O}_6]$, $[\text{ZnNb}_2\text{O}_6-\text{Zn}_2\text{Nb}_{34}\text{O}_{87}]$, $[\text{Zn}_2\text{Nb}_{34}\text{O}_{87}-\text{Nb}_2\text{O}_5]$

Таблица 7. Величины парциальных давлений компонентов газовой фазы над системой ZnO–Nb₂O₅, T = 1353 К.

Состав конденсированной фазы	Условие сублимации	Давление компонентов пара, атм			Общее давление, атм	Активность компонентов	
		P_{Zn}	P_{O_2}	P_{ZnO}		a_{ZnO}	$a_{Nb_2O_5}$
ZnO	Кнудсен Замкнутый объем	1.22×10^{-5} 1.08×10^{-5}	0.43×10^{-5} 0.54×10^{-5}	7.57×10^{-10} 7.51×10^{-10}	1.65×10^{-5} 1.62×10^{-5}	1	0
ZnO+Zn ₃ Nb ₂ O ₈	Кнудсен Замкнутый объем	1.22×10^{-5} 1.08×10^{-5}	0.43×10^{-5} 0.54×10^{-5}	7.57×10^{-10} 7.51×10^{-10}	1.65×10^{-5} 1.62×10^{-5}	1	0.016
Zn ₃ Nb ₂ O ₈ +ZnNb ₂ O ₆	Кнудсен Замкнутый объем	7.63×10^{-6} 6.72×10^{-6}	2.68×10^{-6} 3.36×10^{-6}	3.73×10^{-10} 3.71×10^{-10}	1.03×10^{-5} 1.01×10^{-5}	0.51	0.12
ZnNb ₂ O ₆ +Nb ₂ O ₅	Кнудсен Замкнутый объем	1.91×10^{-6} 1.63×10^{-6}	0.67×10^{-6} 0.82×10^{-6}	4.48×10^{-11} 4.43×10^{-11}	2.58×10^{-6} 2.45×10^{-6}	0.062	1

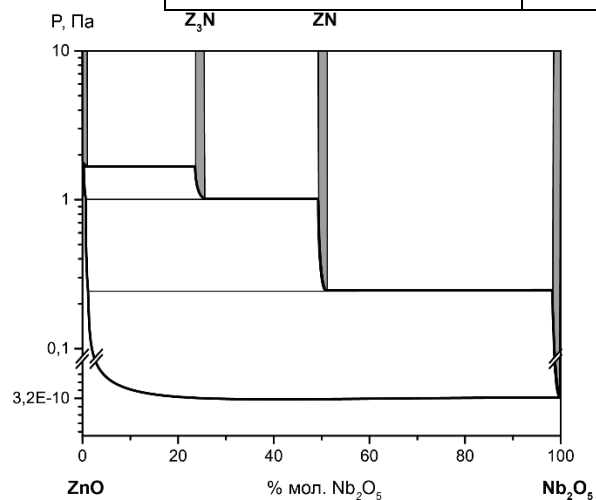


Рисунок 4. p–x сечение фазовой диаграммы при T=1353 К

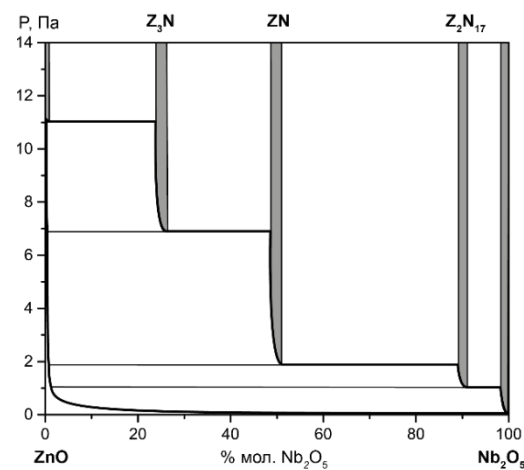


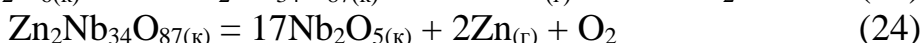
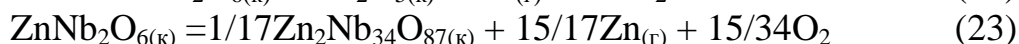
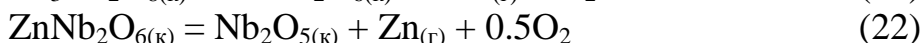
Рисунок 5. p–x сечение фазовой диаграммы при T=1443 К.

Таблица 8. Величины парциальных давлений компонентов газовой фазы над системой ZnO–Nb₂O₅, T = 1443 К.

Состав конденсированной фазы	Условие сублимации	Давление компонентов пара, атм			Общее давление, атм	Активность компонентов	
		P_{Zn}	P_{O_2}	P_{ZnO}		a_{ZnO}	$a_{Nb_2O_5}$
ZnO	Кнудсен Замкнутый объем	8.05×10^{-5} 7.14×10^{-5}	2.83×10^{-5} 3.57×10^{-5}	9.75×10^{-9} 9.70×10^{-9}	10.90×10^{-5} 10.70×10^{-5}	1	0
ZnO+Zn ₃ Nb ₂ O ₈	Кнудсен Замкнутый объем	8.05×10^{-5} 7.14×10^{-5}	2.83×10^{-5} 3.57×10^{-5}	9.75×10^{-9} 9.70×10^{-9}	10.90×10^{-5} 10.70×10^{-5}	1	0.016
Zn ₃ Nb ₂ O ₈ +ZnNb ₂ O ₆	Кнудсен Замкнутый объем	5.05×10^{-5} 4.46×10^{-5}	1.77×10^{-5} 2.23×10^{-5}	4.84×10^{-9} 4.81×10^{-9}	6.82×10^{-5} 6.69×10^{-5}	0.50	0.13
ZnNb ₂ O ₆ +Zn ₂ Nb ₃₄ O ₈₇	Кнудсен Замкнутый объем	1.38×10^{-5} 1.22×10^{-5}	0.49×10^{-5} 0.61×10^{-5}	0.69×10^{-9} 0.69×10^{-9}	1.87×10^{-5} 1.83×10^{-5}	0.071	0.90
Zn ₂ Nb ₃₄ O ₈₇ +Nb ₂ O ₅	Кнудсен Замкнутый объем	7.69×10^{-6} 6.87×10^{-6}	2.71×10^{-6} 3.44×10^{-6}	0.29×10^{-9} 0.29×10^{-9}	1.04×10^{-5} 1.03×10^{-5}	0.03	1

при $T=1443$ К. Выполненные исследования показали, что насыщенный пар над системой состоит из атомов цинка, молекул кислорода и позволили рассчитать значения их парциальных давлений. По известному значению константы равновесия реакции диссоциации оксида цинка в газовой фазе нашли величину парциального давления молекул ZnO над всеми фазовыми областями системы при температурах 1353 и 1443 К. В таблицах 7, 8 приведены результаты расчетов. Там же представлены значения величин парциальных давлений при сублимации оксида цинка в замкнутом объеме, когда в процессе парообразования выполняется условие равенства составов газовой и конденсированной фаз. По найденным величинам парциальных давлений построены p - x -сечения полной p - T - x фазовой диаграммы системы (рис. 4, 5) при температурах 1353 и 1443 К.

Для определения стандартных энтальпий образования ниобатов цинка были рассчитаны энтальпии следующих гетерофазных реакций:



Определение стандартных энтальпий этих реакций было выполнено по 2-му и 3-му законам термодинамики. Необходимые для расчета по 3-му закону значения энтропий ниобатов цинка были рассчитаны как средние по инкрементам Келли и Латимера. В таблице 9 приведены значения энтальпий, пересчитанные к $T=298.15$ К, теплоемкость смешанных оксидов оценивалась по правилу Неймана-Коппа.

Таблица 9. Стандартные энтальпии $\Delta_r H^\circ_{298.15}$ гетерофазных реакций, (кДж/моль).

Реакция	2-ой закон	3-ой закон	Рекомендованное значение
20	484 ± 16	485 ± 7	485 ± 7
21	941 ± 36	992 ± 16	966 ± 26
22	509 ± 13	529 ± 8	517 ± 10
23	482 ± 25	467 ± 11	474 ± 16
24	1062 ± 5	1077 ± 16	1069 ± 9

Используя рекомендованные значения энтальпий реакций (20-24) и известные литературные данные по стандартным энтальпиям образования $Nb_2O_{5(к)}$ и $Zn_{(г)}$, рассчитали стандартные энтальпии образования ниобатов цинка из оксидов и элементов (табл. 10).

Таблица 10. Стандартные энтальпии образования ниобатов цинка (кДж/моль).

Соединение	$-\Delta_f H^\circ_{298.15}$ (из элементов)	$-\Delta_f H^\circ_{298.15}$ (из оксидов)
$Zn_3Nb_2O_{8(к)}$	2992 ± 30	50 ± 32
$ZnNb_2O_{6(к)}$	2292 ± 20	48 ± 21
$Zn_2Nb_{34}O_{87(к)}$	33056 ± 15	90 ± 19

Необходимо отметить, что относительная точность расчета стандартных энтальпий образования ниобатов цинка из простых оксидов, используя термодинамический цикл, достаточно низкая. Поэтому расчет стандартных энтальпий образования ниобатов цинка из простых оксидов был выполнен также исходя из выражения энергии Гиббса образования ниобатов цинка из простых оксидов:

$$n\text{ZnO}_{\text{к}} + m\text{Nb}_2\text{O}_{5\text{к}} = n\text{ZnO}m\text{Nb}_2\text{O}_{5\text{к}}, \quad (25)$$

$$\Delta_f G^\circ_T(n\text{ZnO}m\text{Nb}_2\text{O}_{5\text{к}}) = RT \ln(a^n_{\text{ZnO}} \times a^m_{\text{Nb}_2\text{O}_5}) \quad (26)$$

и известных значений абсолютных энтропий $\text{ZnO}_{\text{к}}$, Nb_2O_5 и оцененных по Келли и Латимеру энтропий сложных оксидов. Необходимые для расчетов величины активности оксида ниобия находили из формулы (25), согласно которой могут быть записаны выражения, позволяющие рассчитать значения активности оксида ниобия во всех гетерогенных областях системы $\text{ZnO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ при $T = 1353$ и $T = 1443$ К. Результаты расчетов, пересчитанные к $T=298.15$ К представлены в таблице 11. Хорошее согласие значений стандартных энтальпий образования ниобатов цинка, найденных тремя независимыми методами, свидетельствует о корректности выполненных исследований по определению величин парциальных давлений и активности компонентов.

Таблица 11. Энергии Гиббса и энтальпии образования ниобатов цинка из простых оксидов (кДж/моль).

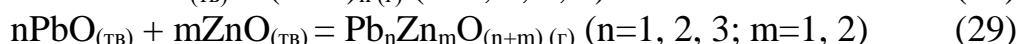
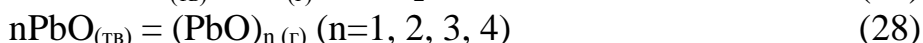
Соединение	$-\Delta_f G^\circ_{1400}$	$-\Delta_f H^\circ_{298.15}$	$-\Delta_f H^\circ_{298.15}$ рекомендованное значение
$\text{Zn}_3\text{Nb}_2\text{O}_{8(\text{к})}$	48 ± 8	50 ± 9	50 ± 20
$\text{ZnNb}_2\text{O}_{6(\text{к})}$	32 ± 11	33 ± 12	41 ± 15
$\text{Zn}_2\text{Nb}_3\text{O}_{87(\text{к})}$	85 ± 11	92 ± 12	91 ± 15

Найденные термодинамические характеристики системы $\text{ZnO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ должны быть весьма полезны при синтезе диэлектрической керамики с высокими физическими характеристиками, которая может быть альтернативой более дорогой на основе оксида тантала. Ниобаты цинка характеризуются высокой сенсорной чувствительностью к водороду, причем селективность по этому газу сильно зависит от однофазности изделия, например, соединения ZnNb_2O_6 , синтез и эксплуатация которого с сохранением исходных характеристик невозможна без знаний основных термодинамических характеристик используемого сенсора.

Система $\text{PbO}-\text{ZnO}$

Масс-спектральные исследования процессов парообразования системы $\text{PbO}-\text{ZnO}$ проводили в интервале температур 1010–1120 К. Анализ масс-спектра и исследование процессов ионизации молекул насыщенного пара показали, что в газовой фазе над системой кроме молекул оксида свинца и его ассоциатов $(\text{PbO})_n$, где $n=2-4$, присутствуют молекулы смешанных оксидов PbZnO_2 , PbZn_2O_3 , Pb_2ZnO_3 , $\text{Pb}_2\text{Zn}_2\text{O}_4$, Pb_3ZnO_4 и атомы свинца. Учитывая, что процесс парообразования оксида свинца протекает конгруэнтно, в газовой фазе присутствуют еще и молекулы кислорода. Эксперименты по полной изотермической сублимации навески системы $\text{PbO}-\text{ZnO}$ начального состава

50 моль % PbO показали, что все значения парциальных давлений молекул газовой фазы, содержащие атомы свинца, остаются постоянными вплоть до их полного исчезновения. Полученный результат полностью согласуется с фазовой диаграммой системы PbO–ZnO. По окончании эксперимента, по данным РФА, в эффузионной камере в качестве нелетучего продукта остался оксид цинка. Процесс парообразования системы можно представить следующими реакциями:



Расчет абсолютных величин парциальных давлений был выполнен по предварительной калибровке масс-спектрометра по известной величине парциального давления молекул PbO при 1110 К, взятой в работе [3]. Рассчитанные величины парциальных давлений приведены в таблице 12.

Таблица 12. Величины парциальных давлений (атм) насыщенного пара над системой при $T = 1110$ К.

Компонент газовой фазы	Давление	Компонент газовой фазы	Давление	Компонент газовой фазы	Давление
Pb	8.04×10^{-6}	PbZnO ₂	1.21×10^{-6}	Pb ₂ Zn ₂ O ₄	0.10×10^{-6}
O ₂	1.58×10^{-6}	Pb ₃ O ₃	1.52×10^{-6}	Pb ₃ ZnO ₄	7.10×10^{-8}
PbO	6.58×10^{-6}	Pb ₂ ZnO ₃	0.61×10^{-7}	Pb ₄ O ₄	8.17×10^{-6}
Pb ₂ O ₂	1.73×10^{-5}	PbZn ₂ O ₃	2.17×10^{-6}		

Поскольку активность оксида свинца в системе практически равна единице, состав газовой фазы и величины парциальных давлений молекул (PbO)_n должны быть такие же, как и над чистым оксидом свинца, что согласуется с большей частью известных литературных данных. Исследованием температурных зависимостей величин парциальных давлений компонентов насыщенного пара были найдены значения стандартных энтальпий реакций (27-29). По найденным энтальпиям реакций и известным значениям стандартных энтальпий образования оксида цинка и молекул свинца рассчитали стандартные энтальпии образования оксидов свинца PbO_(тв), (PbO)_{n(г)} и смешанных оксидов на основе свинца и цинка. Полученные значения, пересчитанные к $T=298.15$ К, приведены в таблицах 13,14.

Таблица 13. Стандартные энтальпии сублимации и образования оксидов свинца, кДж/моль.

Реакция	$\Delta_f H^\circ_{298}$	$-\Delta_f H^\circ_{298}$			
	Данная работа	[3]*	[4]	[5]	
$\text{Pb}_{(тв)} + 0.5\text{O}_2 = \text{PbO}_{(тв)}$	-223 ± 6	223 ± 6	219	-	218.7 ± 0.8
$\text{PbO}_{(тв)} = \text{PbO}_{(г)}$	310 ± 6	-87 ± 8	-71	-53.5 ± 5	-72.37
$2\text{PbO}_{(тв)} = (\text{PbO})_{2(г)}$	310 ± 8	135 ± 9	124	143.0 ± 5	137.14
$3\text{PbO}_{(тв)} = (\text{PbO})_{3(г)}$	326 ± 12	342 ± 14	317	259.5 ± 25	-
$4\text{PbO}_{(тв)} = (\text{PbO})_{4(г)}$	310 ± 12	581 ± 14	563	621.0 ± 15	591.23

*Рассчитано по данным работы [3]

Таблица 14. Стандартные энтальпии реакций (29) и образования смешанных оксидов, кДж/моль.

Реакция	$\Delta_f H^{\circ}_{1075}$	$\Delta_f H^{\circ}_{298}$	$-\Delta_f H^{\circ}_{298}$
$PbO_{(ТВ)} + ZnO_{(ТВ)} = PbZnO_{2(Г)}$	293 ± 4	297 ± 6	290 ± 7
$PbO_{(ТВ)} + 2ZnO_{(ТВ)} = PbZn_2O_{3(Г)}$	319 ± 59	324 ± 11	628 ± 7
$2PbO_{(ТВ)} + ZnO_{(ТВ)} = Pb_2ZnO_{3(Г)}$	317 ± 19	322 ± 21	488 ± 22
$2PbO_{(ТВ)} + 2ZnO_{(ТВ)} = Pb_2Zn_2O_{4(Г)}$	287 ± 11	292 ± 14	883 ± 15
$3PbO_{(ТВ)} + ZnO_{(ТВ)} = Pb_3ZnO_{4(Г)}$	322 ± 30	336 ± 31	697 ± 32

В заключении отметим, что мольный состав металлов в газовой фазе системы PbO–ZnO, рассчитанный по величинам парциальных давлений, равный 94.0 моль% PbO (6.0 моль% ZnO) следует учитывать при высокотемпературной варке стекол и переработке шлаков в цветной металлургии.

Выводы.

1. В области температур 1660–2020 К установлен состав пара в системе Al_2O_3 –AlN. Рассчитаны термодинамические характеристики оксонитрида алюминия состава $9Al_2O_3 \cdot 3.3AlN$. Определены основные методические требования для прямого синтеза АЛОНа с удовлетворительными оптическими и механическими характеристиками.
2. Установлено, что газовая фаза системы MgO– Al_2O_3 в интервале температур 1750–2100 К во всем диапазоне составов, за исключением краевого (100 моль% Al_2O_3), представлена тремя компонентами – Mg, O_2 , O. Построено р–х–сечение фазовой диаграммы системы при 1900 К.
3. Рассчитана стандартная энтальпия образования нестехиометрической шпинели состава $MgAl_2O_4 \cdot 0.793Al_2O_3$ из оксидов по третьему закону термодинамики.
4. Показано, что насыщенный пар в системе Li_2O – Ta_2O_5 в интервале температур 1570–1860 К, на всем протяжении составов конденсированной фазы, состоит из атомов лития, молекул кислорода и оксида лития Li_2O . Рассчитаны абсолютные величины парциальных давлений и построено р–х сечение полной р–Т–х фазовой диаграммы при $T=1753$ К.
5. По 2- и 3-му законам термодинамики рассчитаны стандартные энтальпии ряда гетерофазных реакций и стандартные энтальпии образования танталатов лития Li_3TaO_4 , $LiTaO_3$, $LiTa_3O_8$ из элементов и чистых оксидов. Используя построенное р–х сечение фазовой диаграммы, оценены активности компонентов при $T=1473$ К и стандартная энтальпия образования гептатанталата лития Li_7TaO_6 .
6. В насыщенном паре системы PbO–ZnO кроме молекул чистых оксидов свинца и их ассоциатов найдены молекулы смешанных оксидов общей формулой $Pb_nZn_mO_{(n+m)(Г)}$ ($n=1,2,3$; $m=1,2$). По 2-му закону термодинамики

рассчитаны ряд стандартных энтальпий гетерофазных реакций и образования молекул смешанных оксидов в газовой фазе.

7. Определены величины парциальных давлений в системе $ZnO-Nb_2O_5$ в интервале температур 1373–1673 К во всем диапазоне составов. Построены $p-x$ сечения полной $p-T-x$ фазовой диаграммы при температурах 1353 и 1443 К.

8. По 2- и 3-му законам термодинамики рассчитаны стандартные энтальпии ряда гетерофазных реакций и стандартные энтальпии образования ниобатов цинка $Zn_3Nb_2O_8$, $ZnNb_2O_6$, $Zn_2Nb_{34}O_{87}$ из элементов и чистых оксидов.

Цитируемая литература

1. Sahu, S. K., Zlotnik, S., Navrotsky, A., & Vilarinho, P. M. (2015). Thermodynamic stability of lead-free alkali niobate and tantalate perovskites. *Journal of Materials Chemistry C*, 3(29), 7691–7698. doi:10.1039/c5tc01308a
2. База данных ТКВ. (<http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl>).
3. Drowart, J., Colin, R., & Exsteen, G. (1965). Mass-spectrometric study of the vaporization of lead monoxide. Dissociation energy of PbO. *Transactions of the Faraday Society*, 61, 1376. doi:10.1039/tf9656101376
4. Поповић, А., Lesar, А., Guček, М., & Bencze, L. (1997). Mass Spectrometric Investigation of the Evaporation Properties of Lead Oxide. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 11(5), 459–468. doi:10.1002/(sici)1097-0231(199703)11:5<459::aid-rcm889>3.0.co;2-g
5. Knacke, O., & von Richthofen, A. (1994). Oligomerization of PbO-Vapor. *Zeitschrift Für Physikalische Chemie*, 187(Part_2), 257–264. doi:10.1524/zpch.1994.187.part_2.257

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях

1. Грибченкова Н.А. Синтез и термические свойства “Алона” / Грибченкова Н.А., Береснев Э.Н., Сморгчов К.Г., Михайлов М.А., Щербаков А.В., Иванова Т.А., Алиханян А.С. // Журнал неорганической химии, Т. 60, № 9, 2015, 1247-1253. DOI: 10.7868/S0044457X15090081
2. Грибченкова Н.А. Парообразование в системе Al_2O_3-MgO / Грибченкова Н. А., Сморгчов К.Г., Колмаков А.Г., Алиханян А.С. // Неорганические материалы, Т 53, номер: 5, 2017, 518-523. DOI: 10.7868/S0002337X17050074
3. Грибченкова Н.А. Энтальпия образования нестехиометрической шпинели $MgAl_2O_4 \cdot 0.793Al_2O_3$ при 1900 К по данным высокотемпературной масс-спектрометрии / Грибченкова Н.А., Сморгчов К.Г., Колмаков А.Г., Алиханян А.С. // Неорганические материалы, том: 54, номер: 6, 2018, 605-610 DOI: 10.7868/S0002337X1806009X
4. Сморгчов К.Г. Кинетические и методические проблемы прямого синтеза «АЛОНа» ($9Al_2O_3 \cdot AlN$) / Сморгчов К.Г., Грибченкова Н.А., Алиханян А.С. // Журнал неорганической химии, том: 65, номер: 5, 2020, с. 619-625. DOI: 10.31857/S0044457X20050220

5. **Сморчков К.Г.** Термодинамика парообразования в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5$. Стандартные энтальпии образования танталатов лития. / Сморчков К.Г., Грибченкова Н.А., Алиханян А.С. // Журнал неорганической химии, том: 65, номер: 11, 2020, с. 1527-1534 DOI: 10.31857/S0044457X20110185
6. Грибченкова Н.А. Термодинамика соединений на основе оксидов свинца(II) и цинка(II) в газовой фазе/ Грибченкова Н.А., **Сморчков К.Г.**, Смирнов А.С., Алиханян А.С. // Журнал неорганической химии, том: 66, номер: 3, 2021, с.371-376 DOI: 10.31857/S0044457X21030090
7. Грибченкова Н.А. Термодинамические характеристики ниобатов цинка $\text{Zn}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$, $\text{ZnNb}_{34}\text{O}_{87}$. р-х сечение фазовой диаграммы $\text{ZnO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ / Грибченкова Н.А., Смирнов А.С., **Сморчков К.Г.**, Белова Е.В., Алиханян А.С. // Журнал неорганической химии, том: 66, номер: 12, 2021, с.1754-1761 DOI: 10.31857/S0044457X21120047
8. **Сморчков К.Г.** Термодинамика парообразования оксида алюминия // Сборник тезисов V Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии ИОНХ РАН, 14-17.04.2015, Москва – 2015. С.189-190.
9. **Сморчков К.Г.** Оксонитрид алюминия. Синтез, физико-химические свойства // Сборник тезисов конференции 70-ые Дни науки студентов НИТУ «МИСиС», 2015, Москва-2015, С.173.
10. **Сморчков К.Г.** Стандартная энтальпия образования магниевой шпинели MgAl_2O_4 // Сборник тезисов VII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии ИОНХ РАН, 11-14.04.2017, Москва-2017. С.191-192.
11. **Сморчков К.Г.** Синтез и термодинамические характеристики шпинелей на основе оксида алюминия / Сморчков К.Г., Грибченкова Н.А., Алиханян А.С. // Сборник тезисов, VIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии ИОНХ РАН 10-13.04.2018, Москва – 2018, С. 248-249
12. Gribchenkova N.A. Vaporization thermodynamics of the $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ system / Gribchenkova N.A., **Smorchkov K.G.**, Alikhanyan A.S. // Сборник тезисов XXI Международной конференции по химической термодинамике в России (RCST-2017), 26-30.06.2017, Новосибирск, Академгородок – 2017. С.276.
13. Грибченкова Н.А. Термодинамика гетерогенных равновесий в системе $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ / Грибченкова Н.А., **Сморчков К.Г.**, Колмаков А.Г., Алиханян А.С. // Сборник тезисов VII всероссийской конференции по структуре и энергетике молекул», 19-23.11.2018, Иваново – 2018. С.23.
14. Грибченкова Н.А. Термодинамические характеристики нестехиометрической шпинели $\text{MgAl}_2\text{O}_4-\text{Al}_2\text{O}_3$ при 1900 К / Грибченкова Н.А., **Сморчков К.Г.**, Колмаков А.Г., Алиханян А.С. // Сборник тезисов всероссийской научной конференции с международным участием «III Байкальский материаловедческий форум», 9-15.07.2018, Улан-Удэ – 2018. С.49 – 50.
15. Грибченкова Н.А. Масс-спектрометрическое исследование и термодинамические расчеты в системе $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ / Грибченкова Н.А., **Сморчков К.Г.**, Колмаков А.Г., Алиханян А.С. // Сборник тезисов VIII

Международной научной конференции «Химическая термодинамика и кинетика», 28.05-01.06.2018, Тверь - 2018. С.106.

16. **Сморчков К.Г.** Термодинамика сложных соединений в газовой фазе на основе PbO и ZnO / Сморчков К.Г., Грибченкова Н.А., Смирнов А.С., Алиханян А.С. // Сборник тезисов XI конференции молодых ученых по общей и неорганической химии ИОНХ РАН, Москва – 2021, с. 98-99

17. **Smorchkov K.G.** Thermodynamics of complex compounds based on ZnO and Nb₂O₅ / Smorchkov K.G., Smirnov A.S., Gribchenkova N.A., Alikhanyan A.S. // Сборник тезисов III Международной школы – конференции молодых ученых «Synthesis, structure and properties of high-entropy materials. III International Conference and School of Young Scientists», Екатеринбург – 2021, С. 89-90

18. **Сморчков К.Г.** Термодинамические характеристики системы ZnO–Nb₂O₅ / Сморчков К.Г., Смирнов А.С., Грибченкова Н.А., Алиханян А.С. // Сборник тезисов IV Байкальского материаловедческого форума, 2022, Улан–Удэ, С. 158

19. **Сморчков К.Г.** р-х сечения полных р-Т-х фазовых диаграмм систем ZnO–Nb₂O₅ и ZnO–GeO₂. Стандартные энтальпии образования смешанных оксидов ZnNb₂O₆, Zn₃Nb₂O₈, Zn₂Nb₃₄O₈₇, Zn₂GeO₄ / Сморчков К.Г., Смирнов А.С., Грибченкова Н.А., Алиханян А.С. // Сборник тезисов XIII конференции молодых ученых по общей и неорганической химии ИОНХ РАН, Москва – 2023, С. 318

20. **Сморчков К.Г.** Термодинамические характеристики систем на основе оксида цинка / Сморчков К.Г., Смирнов А.С., Грибченкова Н.А., Алиханян А.С. // Сборник тезисов XV Симпозиума с международным участием «Термодинамика и материаловедение», Новосибирск – 2023, С. 120

21. Грибченкова Н.А. Термодинамика парообразования квазибинарной системы ZnO–Nb₂O₅ / Грибченкова Н.А., Смирнов А.С., **Сморчков К.Г.**, Алиханян А.С. // Сборник тезисов XIV Международной научной конференции «Химическая термодинамика и кинетика», Тверь - 2024.