

О.А. Чеботарь, ассистент; Л.А. Башкиров, профессор

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ВЗАИМНОГО ТВЕРДОФАЗНОГО РАСТВОРЕНИЯ ОКСИДОВ ДВОЙНОЙ СИСТЕМЫ $TiO_2 - SnO_2$

Parameters a , c of rutile – type crystal structure of solid solutions in the system $TiO_2 - SnO_2$ are determined. Solid solutions of $TiO_2 - SnO_2$ system were prepared from mixtures of $(1-x)TiO_2 + xSnO_2$ powders at temperatures 1423, 1623, 1673 K. Limits of solubility of SnO_2 in TiO_2 and TiO_2 in SnO_2 were determined as well as critical temperature $T_k = 1700$ K was evaluated and for critical composition $Ti_{0,47}Sn_{0,53}O_2$ enthalpy of mixing ΔH_{mix} was found which was equal to 7,1 kJ/mol.

Введение

Оксиды TiO_2 , SnO_2 являются полупроводниками и широко используются в различных отраслях науки и техники. Например, они применяются для изготовления химических сенсоров газов и в качестве эффективных фотокатализаторов для очистки воды и воздуха от токсичных примесей. Фазовая диаграмма двойной системы $TiO_2 - SnO_2$ исследовалась несколькими авторами [1–4]. Установлено, что до критической температуры T_k наблюдается ограниченная взаимная растворимость оксида SnO_2 в TiO_2 и оксида TiO_2 в SnO_2 (рис. 1) [4]. Например, по данным работы [3], при 1353 К в равновесии находятся твердые растворы $Ti_{0,84}Sn_{0,16}O_2$ и $Sn_{0,86}Ti_{0,14}O_2$. При повышении температуры взаимная растворимость оксидов увеличивается, и при температуре выше T_k , которая, по данным работ [1–4], соответственно равна 1603, 1743, 1703, 1689 К, она становится полной. Состав сосуществующих фаз во всех работах определялся по параметрам a и c кристаллической структуры рутила. При этом предварительно определялась зависимость этих параметров от состава для однофазных образцов заданного состава смеси порошков оксидов TiO_2 , SnO_2 , обожженных при температурах выше критической T_k . В работе [3] обнаружено небольшое положительное отклонение от закона Вегарда, а в работе [4] концентрационная зависимость параметров a и c является линейной. Составы растворов, определенных из соответствующих зависимостей по параметру a , как правило, отличались от составов, найденных по параметру c . Для построения фазовой диаграммы брались усредненные данные, найденные по параметрам a и c [4].

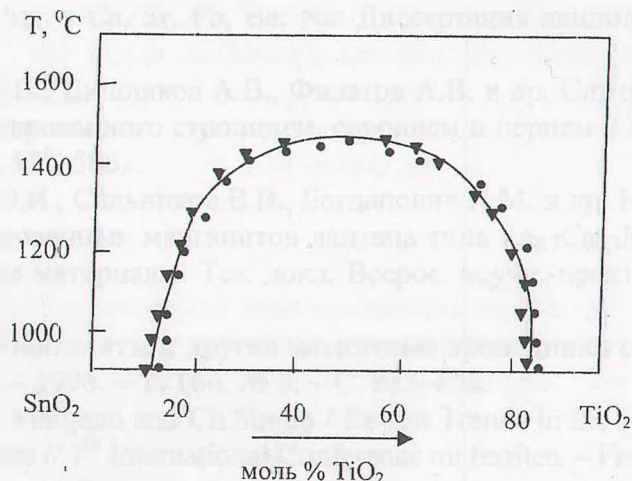


Рис. 1. Фазовая диаграмма двухкомпонентной системы $TiO_2 - SnO_2$ [4]
 (● – соответствует точкам, рассчитанным по параметру кристаллической решетки a ,
 ▼ – соответствует точкам, рассчитанным по параметру кристаллической решетки c)

В работе [3] для расчета критической температуры T_k использованы термодинамические уравнения теории регулярных растворов, в частности уравнение $\ln[(1-x_A)/x_A] = (C/k)[(1-2x_A)/T]$ (1), где $C = z[H_{AB} - (H_{AA} + H_{BB})/2]$ (2); k – постоянная Больцмана; z – координационное число. По экспериментальным данным в этой работе построены зависимости $\ln[(1-x_A)/x_A]$ от обратной температуры, умноженной на $(1-2x_A)$, для твердых растворов как на основе TiO_2 , так и на основе SnO_2 , где x_A – молярная доля TiO_2 в твердых растворах. Они оказались линейными для температур выше 1473 К. По тангенсу угла наклона этих прямых найдено, что величина C/k для твердых растворов на основе TiO_2 и SnO_2 соответственно равна 3384,6 и 3473,7 К, что эквивалентно значениям T_k ($T_k = C/2k$) соответственно 1692 и 1736 К. Средняя величина $T_k = 1714$ К хорошо согласуется со значением 1703 К, найденным по температуре появления второй фазы при длительном отжиге однофазного образца с молярным отношением оксидов $TiO_2:SnO_2$ 1:1 или по температуре исчезновения второй фазы при длительном обжиге эквимолярной смеси порошков оксидов TiO_2 , SnO_2 . В работе [3] критической температуре $T_k = 1703$ К отвечает критический состав твердого раствора $Ti_{0,47}Sn_{0,53}O_2$. В этой же работе отмечается, что рассчитанная по найденному значению параметра c энтальпия смешения ΔH см равна 23,8 кДж/моль.

Экспериментальная часть

Нами для изучения электропроводности и сенсорных свойств твердых растворов оксидов двойной системы TiO_2-SnO_2 проведен их синтез и рассчитаны параметры кристаллической структуры, по которым определены составы образовавшихся твердых растворов на основе TiO_2 и SnO_2 . Из оксидов TiO_2 , SnO_2 (марки «о.с.ч.») готовили тщательно перемешанные в агатовой ступке смеси порошков составов $(1-x)TiO_2 + xSnO_2$ ($x = 0; 0,04; 0,08; 0,12; 0,16; 0,20; 0,30; 0,40; 0,60; 0,70; 0,80; 0,84; 0,88; 0,96; 1$). Полученные смеси прессовали в таблетки диаметром 10 мм и высотой 3–5 мм. Таблетки обжигали в течение 10 ч на воздухе при температурах 1423, 1623, 1673 К. Рентгенофазовый анализ проведен на дифрактометре ДРОН-3 ($Cu_{K\alpha}$ -излучение). Рентгенограммы образцов, полученных при температуре обжига 1623 К, приведены на рис. 2, 3. Параметры кристаллической решетки твердых растворов на основе TiO_2 определены по рентгеновским рефлексам (211), (220), а растворов на основе SnO_2 – по рефлексам (310) (202) (табл. 1–3). Образцы, содержащие меньше 40 % мол. и больше 60 % мол. SnO_2 и обожженные при температуре 1623 К, были однофазными. Образцы, содержащие 30, 40, 60, 70 % мол. SnO_2 , дополнительно обжигали при температуре 1673 К в течение 10 ч. Параметры кристаллической решетки этих образцов приведены в табл. 3.

Таблица 1
Параметры кристаллической решетки a и c (нм) твердых растворов $Ti_{1-x}Sn_xO_2$ на основе TiO_2 и $Sn_{1-x}Ti_xO_2$ на основе SnO_2 , образовавшихся при обжиге смесей составов $(1-x)TiO_2 + xSnO_2$ при 1473 К в течение 10 ч

Состав смеси $(1-x)TiO_2 + xSnO_2$, значение x	Параметры a, c (нм), содержание Sn(x) в твердых растворах $Ti_{1-x}Sn_xO_2$ на основе TiO_2					Параметры a, c (нм), содержание Sn($1-x$) в твердых растворах $Sn_{1-x}Ti_xO_2$ на основе SnO_2				
	a	c	x			a	c	$1-x$		
			по a	по c	CP			по a	по c	cp
0	0,4590	0,2958								
0,04	0,4591	0,2960	0,01	0,01	0,01					
0,08	0,4595	0,2965	0,03	0,03	0,03					
0,12	0,4600	0,2969	0,07	0,05	0,06					
0,16	0,4604	0,2970	0,09	0,06	0,075					
0,20	0,4607	0,2975	0,18	0,13	0,135					
0,40	0,4619	0,2990	0,20	0,14	0,17	0,4708	0,3156	0,81	0,88	0,845
0,60	0,4620	0,2993	0,20	0,16	0,18	0,4713	0,3157	0,84	0,88	0,86
0,80						0,4721	0,3169	0,90	0,93	0,915
0,84						0,4724	0,3172	0,92	0,94	0,93

Состав смеси (1-x)TiO ₂ + +xSnO ₂ , зна- чение x	Параметры a, c (нм), содержание Sn(x) в твердых растворах Ti _{1-x} Sn _x O ₂ на основе TiO ₂					Параметры a, c (нм), содержание Sn(1-x) в твердых растворах Sn _{1-x} Ti _x O ₂ на основе SnO ₂				
	a	c	x			a	c	1-x		
			по a	по c	CP			по a	по c	ср
0,88						0,4729	0,3175	0,95	0,95	0,95
0,92						0,4734	0,3179	0,98	0,98	0,98
0,96						0,4736	0,3183	0,99	0,99	0,99
1,00						0,4737	0,3184			

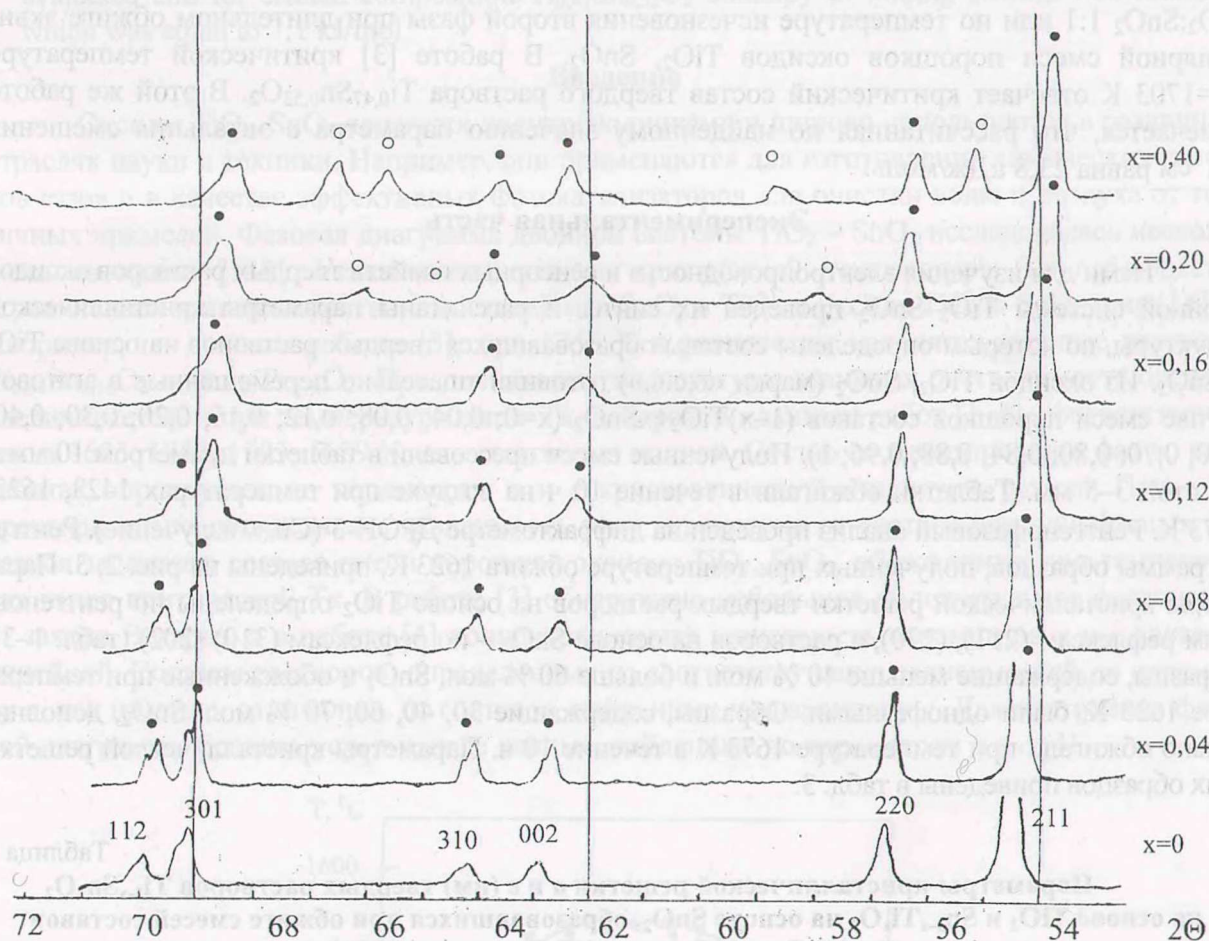


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы смеси оксидов
(1-x)TiO₂+xSnO₂, обожженных при температуре 1623 К
(● – твердый раствор на основе TiO₂; ○ – твердый раствор на основе SnO₂)

Таблица 2

Параметры кристаллической решетки a и c (нм) твердых растворов Ti_{1-x}Sn_xO₂
на основе TiO₂ и Sn_{1-x}Ti_xO₂ на основе SnO₂, образовавшихся при обжиге смесей составов
(1-x)TiO₂+xSnO₂ при 1623 К в течение 10 ч

Состав смеси (1-x)TiO ₂ + +xSnO ₂ значение x	Параметры a, c (нм), содержание Sn(x) в твердых растворах Ti _{1-x} Sn _x O ₂ на основе TiO ₂					Параметры a, c (нм), содержание Sn(1-x) в твердых растворах Sn _{1-x} Ti _x O ₂ на основе SnO ₂				
	a	c	x			a	c	1-x		
			по a	по c	ср			по a	по c	ср
0	0,4590	0,2958								

Состав смеси (1-x)TiO ₂ + +xSnO ₂ значение x	Параметры a, c (нм), содержание Sn(x) в твердых растворах Ti _{1-x} Sn _x O ₂ на основе TiO ₂					Параметры a, c (нм), содержание Sn(1-x) в твердых растворах Sn _{1-x} Ti _x O ₂ на основе SnO ₂				
	a	c	x			a	c	1-x		
			по a	по c	ср			по a	по c	ср
0,04	0,4598	0,2965	0,06	0,03	0,045					
0,08	0,4601	0,2971	0,07	0,06	0,065					
0,12	0,4607	0,2990	0,12	0,14	0,13					
0,16	0,4612	0,2990	0,15	0,14	0,145					
0,20	0,4616	0,2992	0,18	0,16	0,17					
0,40	0,4623	0,2999	0,23	0,18	0,205	0,4702	0,3140	0,76	0,81	0,785
0,60	0,4625	0,3003	0,24	0,20	0,22	0,4705	0,3142	0,78	0,82	0,80
0,80						0,4712	0,3152	0,82	0,87	0,845
0,84						0,4718	0,3157	0,87	0,89	0,88
0,88						0,4722	0,3163	0,90	0,91	0,905
0,92						0,4728	0,3169	0,94	0,94	0,94
0,96						0,4730	0,3177	0,96	0,97	0,965
1,00						0,4737	0,3184			

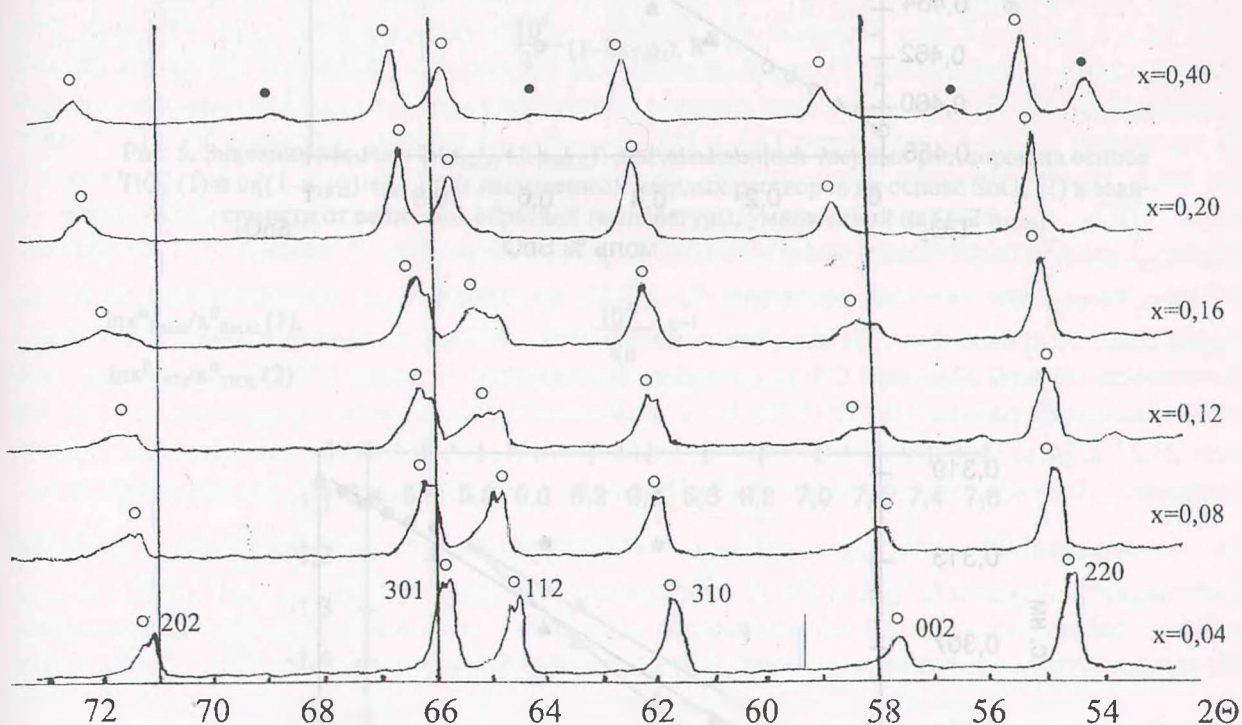


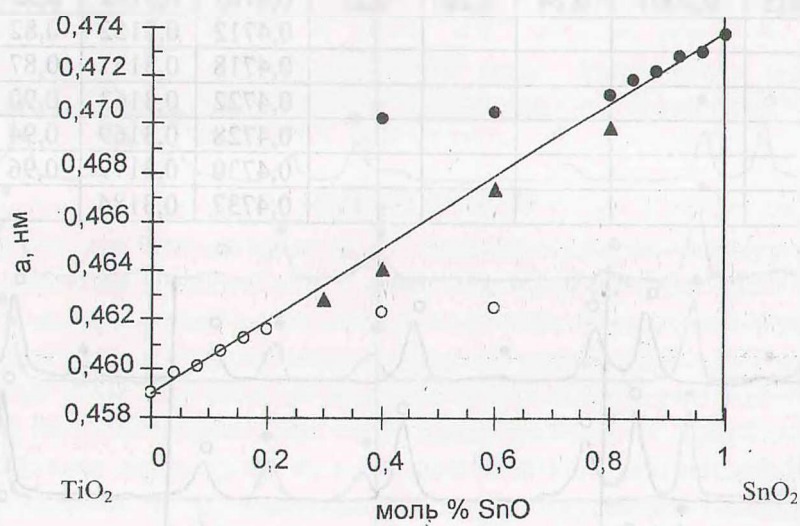
Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы смеси оксидов
(1-x)SnO₂+xTiO₂, обожженных при температуре 1623 К
(○ – твердый раствор на основе SnO₂; ● – твердый раствор на основе TiO₂)

Таблица 3

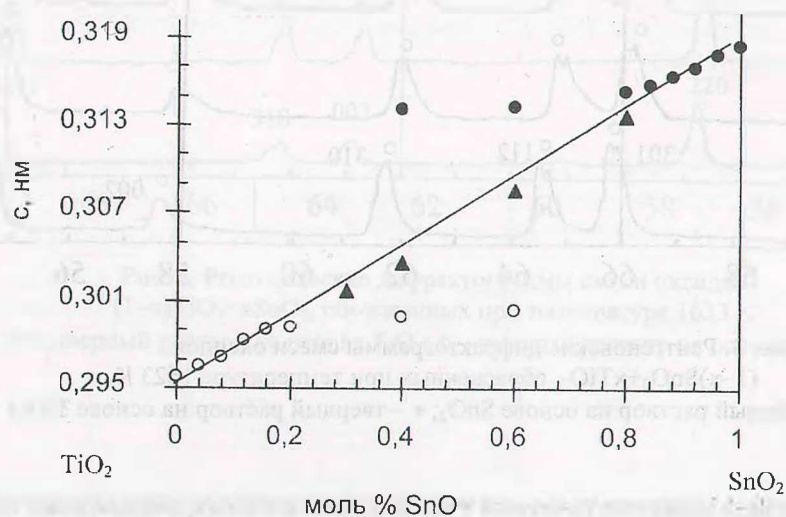
Параметры кристаллической структуры a и c (нм), содержание олова (x)
твердых растворов Ti_{1-x}Sn_xO₂, образовавшихся при обжиге смесей составов
(1-x)TiO₂+xSnO₂ при 1673 К в течение 10 ч

Состав смеси (1-x)TiO ₂ + +xSnO ₂ , значение x	Параметры a, c (нм) в твердых раство- рах Ti _{1-x} Sn _x O ₂		Содержание олова (x) в твердых растворах Ti _{1-x} Sn _x O ₂ , определенное по параметрам a и c		
	a	c	по a	по c	ср
0	0,4590	0,2958			

Состав смеси (1-x)TiO ₂ + +xSnO ₂ , значение x	Параметры <i>a</i> , <i>c</i> (нм) в твердых раство- рах Ti _{1-x} Sn _x O ₂		Содержание олова (x) в твердых растворах Ti _{1-x} Sn _x O ₂ , определенное по параметрам <i>a</i> и <i>c</i>		
	<i>a</i>	<i>c</i>	по <i>a</i>	по <i>c</i>	ср
0,3	0,4623	0,3017	0,23	0,24	0,25
0,4	0,4644	0,3036	0,37	0,35	0,36
0,6	0,4667	0,3086	0,53	0,57	0,55
0,7	0,4691	0,3118	0,69	0,71	0,70
1,0	0,4737	0,3184			



а)



б)

Рис. 4. Изменение параметров кристаллической решетки *a* (а) и *c* (б) в твердых растворах двойной системы TiO₂ – SnO₂, полученных нами при температуре обжига 1623 К (● – фаза на основе SnO₂; ○ – фаза на основе TiO₂) и при температуре обжига 1673 К (▲)

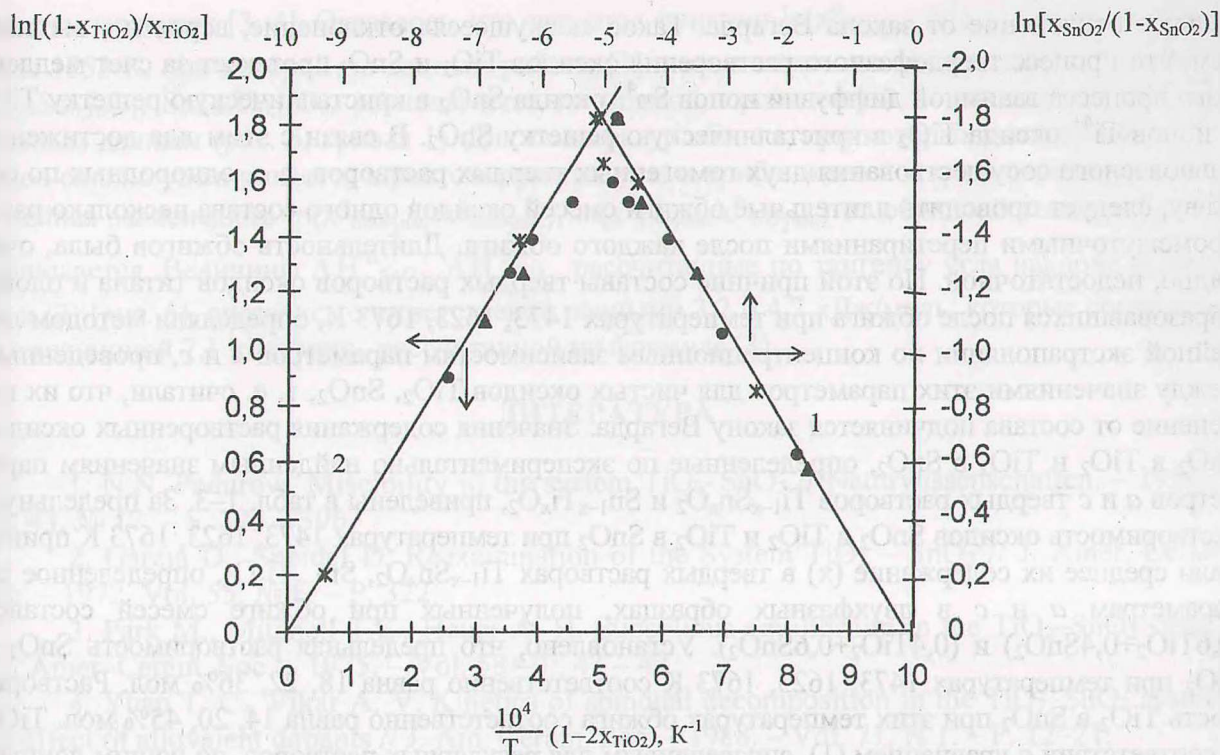


Рис. 5. Значения величин $\ln(x_{\text{SnO}_2}/(1-x_{\text{SnO}_2}))$ для насыщенных твердых растворов на основе TiO_2 (1) и $\ln((1-x_{\text{TiO}_2})/x_{\text{TiO}_2})$ для насыщенных твердых растворов на основе SnO_2 (2) в зависимости от величины обратной температуры, умноженной на $(1-2x_{\text{TiO}_2})$

$$\ln x_{\text{SnO}_2}^\alpha / x_{\text{SnO}_2}^\beta (1),$$

$$\frac{10^4}{T}, \text{K}^{-1}$$

$$\ln x_{\text{TiO}_2}^\beta / x_{\text{TiO}_2}^\alpha (2)$$

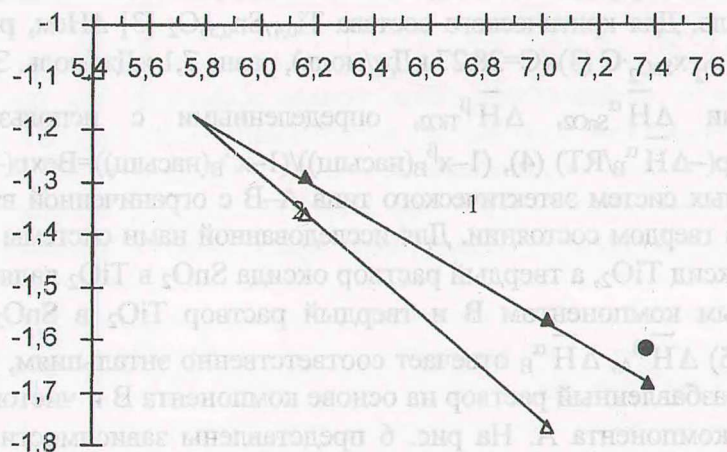


Рис. 6. Зависимости $\ln(x_{\text{SnO}_2}^\alpha / x_{\text{SnO}_2}^\beta)$ (кривая 1), $\ln(x_{\text{TiO}_2}^\beta / x_{\text{TiO}_2}^\alpha)$ (кривая 2) от обратной температуры для температур обжига 1473, 1623 К и по данным [3] для 1353 К (•)

На рис. 4 приведена концентрационная зависимость параметров a (рис. 4, а) и c (рис. 4, б) кристаллической решетки твердых растворов $\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$, полученных нами при обжиге смесей порошков составов $(1-x)\text{TiO}_2 + x\text{SnO}_2$ при 1623 и 1673 К. В отличие от работы [3] в данном случае в области составов, богатых TiO_2 , наблюдается не положительное, а отрица-

тельное отклонение от закона Вегарда. Такое «кажущееся» отклонение, вероятно, вызвано тем, что процесс твердофазного растворения оксидов TiO_2 и SnO_2 протекает за счет медленного процесса взаимной диффузии ионов Sn^{4+} оксида SnO_2 в кристаллическую решетку TiO_2 и ионов Ti^{4+} оксида TiO_2 в кристаллическую решетку SnO_2 . В связи с этим для достижения равновесного сосуществования двух гомогенных твердых растворов, т. е. однородных по составу, следует проводить длительные обжиги смесей оксидов одного состава несколько раз с промежуточными перетираниями после каждого обжига. Длительность обжигов была, очевидно, недостаточной. По этой причине составы твердых растворов оксидов титана и олова, образовавшихся после обжига при температурах 1473, 1623, 1673 К, определяли методом линейной экстраполяции по концентрационным зависимостям параметров a и c , проведенным между значениями этих параметров для чистых оксидов TiO_2 , SnO_2 , т. е. считали, что их изменение от состава подчиняется закону Вегарда. Значения содержания растворенных оксидов SnO_2 в TiO_2 и TiO_2 в SnO_2 , определенные по экспериментально найденным значениям параметров a и c твердых растворов $\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ и $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$, приведены в табл. 1–3. За предельную растворимость оксидов SnO_2 в TiO_2 и TiO_2 в SnO_2 при температурах 1473, 1623, 1673 К принимали среднее их содержание (x) в твердых растворах $\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$, $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$, определенное по параметрам a и c в двухфазных образцах, полученных при обжиге смесей составов $(0,6\text{TiO}_2+0,4\text{SnO}_2)$ и $(0,4\text{TiO}_2+0,6\text{SnO}_2)$. Установлено, что предельная растворимость SnO_2 в TiO_2 при температурах 1473, 1623, 1673 К соответственно равна 18, 22, 36% мол. Растворимость TiO_2 в SnO_2 при этих температурах обжига соответственно равна 14, 20, 45% мол. TiO_2 . В соответствии с уравнением (1), справедливым для регулярных растворов, по нашим данным и данным работ [3, 4] были проведены расчеты величин $\ln(x_{\text{SnO}_2}/(1-x_{\text{SnO}_2}))$ для насыщенных твердых растворов $\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ на основе TiO_2 и $\ln((1-x_{\text{TiO}_2})/x_{\text{TiO}_2})$ твердых растворов $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ на основе SnO_2 . Все полученные значения $\ln(x_{\text{SnO}_2}/(1-x_{\text{SnO}_2}))$ для насыщенных твердых растворов на основе TiO_2 в зависимости от величины обратной температуры, умноженной на $(1-2x_{\text{TiO}_2})$, удовлетворительно укладываются на одну прямую (рис. 5, кривая 1), а все значения $\ln((1-x_{\text{TiO}_2})/x_{\text{TiO}_2})$ для твердых растворов $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ на основе SnO_2 располагаются на другой прямой (рис. 5, кривая 2). Тангенс угла наклона этих прямых одинаков и равен $C/k=3400$ К. Рассчитанная по этой величине C/k критическая температура T_k равна 1700 К, что хорошо согласуется с данными работы [3] ($T_k=1703$ К), а величина C , рассчитанная по уравнению $C=2 T_k R$, равна 28,27 кДж/моль. Для критического состава $\text{Ti}_{0,47}\text{Sn}_{0,53}\text{O}_2$ [3] $\Delta H_{\text{см}}$, рассчитанная нами по уравнению $\Delta H_{\text{см}}=x_{\text{TiO}_2} \cdot x_{\text{SnO}_2} \cdot C$ (3) ($C=28,27$ кДж/моль), равна 7,1 кДж/моль. Эта величина согласуется с величинами $\Delta \bar{H}_{\text{SnO}_2}^\alpha$, $\Delta \bar{H}_{\text{TiO}_2}^\beta$, определенными с использованием уравнений $x_{\text{B}}^\alpha(\text{насыщ})/x_{\text{B}}^\beta=A \exp(-\Delta \bar{H}_{\text{B}}^\alpha/RT)$ (4), $(1-x_{\text{B}}^\beta(\text{насыщ}))/x_{\text{B}}^\alpha(\text{насыщ})=B \exp(-\Delta \bar{H}_{\text{B}}^\beta/RT)$ (5), справедливых для двойных систем эвтектического типа А–В с ограниченной взаимной растворимостью компонентов в твердом состоянии. Для исследованной нами системы $\text{TiO}_2 - \text{SnO}_2$ компонентом А служит оксид TiO_2 , а твердый раствор оксида SnO_2 в TiO_2 является α фазой. Оксид SnO_2 служит вторым компонентом В и твердый раствор TiO_2 в SnO_2 является β фазой. В уравнениях (4), (5) $\Delta \bar{H}_{\text{A}}^\beta$, $\Delta \bar{H}_{\text{B}}^\alpha$ отвечает соответственно энтальпийам, расходуемым на перенос чистого А в разбавленный раствор на основе компонента В и чистого В в разбавленный раствор на основе компонента А. На рис. 6 представлены зависимости $\ln(x_{\text{SnO}_2\text{нас}}^\alpha/x_{\text{SnO}_2\text{нас}}^\beta)$ (кривая 1), $\ln(x_{\text{TiO}_2\text{нас}}^\beta/x_{\text{TiO}_2\text{нас}}^\alpha)$ (кривая 2) от обратной температуры для температур обжига 1473, 1623, 1673 К. Как и следовало ожидать, оказалось, что значения этих логарифмических функций для температуры обжига 1673 К, расположенной вблизи критической температуры T_k , находятся на значительном расстоянии от прямых, проведенных через значения этих функций при температурах 1473 и 1623 К, когда взаимная растворимость оксидов не превышает 25% мол. Следует отметить, что обе прямые (1) и (2) пересекаются в точке, отвечающей температуре 1730 К, которая незначительно отличается от $T_k=1700$ К. Нами были использованы также и литературные данные по взаимной растворимости оксидов TiO_2 , SnO_2 при различ-

ных температурах [3, 4]. Оказалось, что значение функции $\ln(x_{\text{SnO}_2\text{нас}}^\alpha/x_{\text{SnO}_2\text{нас}}^\beta)$ для температуры 1353 К, при которой по данным работы [3] в равновесии находятся твердые растворы $\text{Ti}_{0,84}\text{Sn}_{0,16}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0,86}\text{Ti}_{0,14}\text{O}_2$, располагается на прямой, проведенной по нашим экспериментальным данным (рис. 6, кривая 1). Для температур обжига, при которых растворимость оксидов сильно увеличивается с ростом температуры и приближается к критическому составу, линейная зависимость $\ln(x_{\text{SnO}_2\text{нас}}^\alpha/x_{\text{SnO}_2\text{нас}}^\beta)$, $\ln(x_{\text{TiO}_2\text{нас}}^\beta/x_{\text{TiO}_2\text{нас}}^\alpha)$ от обратной температуры не соблюдается. Величины $\Delta \bar{H}_{\text{SnO}_2}^\alpha$, $\Delta \bar{H}_{\text{TiO}_2}^\beta$, рассчитанные по тангенсу угла наклона прямых (1) и (2) (рис. 6), оказались соответственно равными 3,2 и 4,7 кДж/моль, которые согласуются с величиной 7,1 кДж/моль, рассчитанной по формуле (3).

ЛИТЕРАТУРА

1. N.N. Padurow. Miscibility in the system $\text{TiO}_2\text{--SnO}_2$ // *Naturwissenschaften*. – 1956. – Bd. 43, № 17. – S. 395 – 396.
2. Garcia D., Speidel D. Reexamination of the System $\text{TiO}_2\text{ – SnO}_2$ // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1972. Vol. 55, № 6. – P. 322.
3. Park M., Mitchell T.E., Heuer A. H. Subsolidus equilibrium in the $\text{TiO}_2\text{--SnO}_2$ system // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1975. – Vol. 58 – P. 43 – 47.
4. Yuan T. C., Vikar A. V. Kinetics of spinodal decomposition in the $\text{TiO}_2\text{--SnO}_2$ system: the effect of aliovalent dopants // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1988. – Vol. 71, N 1. – P. 12–21.