

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ  
ХИМИИ ИМ. Н. С. КУРНАКОВА

На правах рукописи

УСТАЛОВА  
Ольга Николаевна

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОКСИДА ВАНАДИЯ ( $\bar{V}$ )  
С ОКСИДАМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ  
ЭЛЕМЕНТОВ ИТТРИЕВОЙ ПОДГРУППЫ  
(Специальность 02.00.04 — физическая химия)

А в т о р е ф е р а т  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва — 1980 г.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
ИМ. Н.С.КУРНАКОВА

На правах рукописи

УСТАЛОВА Ольга Николаевна

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОКСИДА ВАНАДИЯ ( $V$ ) С ОКСИДАМИ  
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИТРИЕВОЙ ПОДГРУППЫ

( специальность 02.00.04 - физическая химия )

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой  
степени кандидата химических наук

Москва - 1980 г.

Работа выполнена в Ордена Ленина Институте общей и неорганической химии имени Н.С.Курнакова АН СССР

Научные руководители:

академик И.В.ТАНАНАЕВ

канд. хим. наук В.М.СКОРИКОВ

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, старший научный сотрудник В.П.ОРЛОВСКИЙ  
кандидат химических наук, доцент А.А.ПРОНКИН

Ведущая организация: Институт химии силикатов им.И.В.Гребенщикова АН СССР

Защита диссертации состоится "22" октября 1980 г.  
в 10 час. на заседании специализированного Совета К 002.37.01  
по присуждению ученой степени кандидата наук в Ордена Ленина  
Институте общей и неорганической химии имени Н.С.Курнакова  
АН СССР по адресу: 117071, Москва, В-71, Ленинский пр., 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической  
литературы АН СССР, Москва, Ленинский пр., 31.

Автореферат разослан "19" сентября 1980 г.

Ученый секретарь специализированного  
Совета, кандидат химических наук

*И.Ф.Аленчикова* И.Ф.АЛЕНЧИКОВА



## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Поиск и создание новых материалов являются неотъемлемым условием современного научно-технического прогресса. Развитие квантовой электроники во всем многообразии ее направлений, а также необходимость создания новых тугоплавких материалов требуют дальнейшего целенаправленного поиска и исследования новых неорганических соединений. Важное место в этих исследованиях занимают соединения редкоземельных элементов с комплексными кислородсодержащими анионами.

Известные кислородсодержащие ванадиевые соединения редкоземельных элементов обладают ценными оптическими свойствами. Например, на основе ортованадатов лантаноидов разработаны люминесцентные материалы для цветного и черно-белого телевидения.

Метод физико-химического анализа позволяет, не требуя выделения соединения в чистом виде, установить факт и условия его образования и изучить некоторые свойства. Диаграмма состояния является научной основой разработки технологии получения соединений в моно- и поликристаллическом виде.

Цель работы состояла в систематическом исследовании взаимодействия оксидов ванадия ( $\bar{V}$ ) и редкоземельных элементов иттриевого ряда (диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, иттербий и лутеций); а именно, в выяснении числа и состава образующихся соединений, области их существования и условий образования, характера и температуры плавления, структуры и физико-химических свойств.

Научная новизна. Впервые получены подробные данные о фазовых равновесиях в бинарных системах оксид ванадия ( $\bar{V}$ ) - оксид диспрозия, гольмид, эрбия, тулия, иттербия и лутеция; построены диаграммы состояния соответствующих систем во всем



интервала температур и концентраций. Изучены последовательность и условия образования орто- и оксиванадатов р.з.э. в смеси исходных оксидов. Определены теплоты реакций образования из оксидов ортованадатов в ряду диспрозий — лантаний и рассчитаны их энтальпии образования. Установлено, что оксиванадаты редкоземельных элементов  $V_2O_5 \cdot 4Ln_2O_3$ , имеющие флюоритоподобную структуру, претерпевают фазовый переход менее симметричной модификации в более симметричную при температуре около 1550 °С, который не сопровождается тепловым эффектом. Измерена пикнометрическая плотность и сняты ИК спектры ортованадатов и оксиванадатов редкоземельных элементов.

Практическая ценность работы. Построенные диаграммы состояния могут быть использованы для получения в моно- и поликристаллическом виде уже применяемых на практике ортованадатов, а также оксиванадатов редкоземельных элементов. В ходе исследований найдены оптимальные условия проведения твердофазного синтеза указанных соединений. Физико-химические свойства орто- и оксиванадатов, такие как характер и температура плавления, энтальпии образования, плотность, ИК спектры поглощения, восполняют пробел в этом ряду свойств для аналогичных соединений редкоземельных элементов. Установлено, что люминесцентное свечение оксиванадатов, визуально наблюдаемое при ультрафиолетовом облучении в процессе плавления на оптической установке, значительно превосходит свечение ортованадатов, применяемых в настоящее время в качестве люминофоров.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и приложения. Работа содержит 131 страницу машинописного текста, 32 рисунка, 74 таблицы и список литературы (112 названий) — всего 204 страницы.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на III Всесоюзном семинаре по тугоплавким соединениям редкоземельных металлов (г. Новосибирск, 1977 г.), на ежегодной научной конференции ИОНХ АН СССР (г. Москва, 1978 г.).

### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Диаграммы состояния бинарных систем оксид ванадия ( $\bar{V}$ ) - оксид р.з.э. (III) являются наименее изученными среди аналогичных систем с оксидами переходных элементов. Исследования ванадатов р.з.э. в основном велись препаративным методом и касались в большинстве случаев ортованадатов. В настоящее время детально изучены методы синтеза и выращивания монокристаллов ортованадатов р.з.э., их физико-химические и электрофизические свойства. Однако даже среди ортосоединений наиболее изучены только ортованадаты гадолиния и иттрия. Не известен характер и температура плавления большинства ортованадатов р.з.э. Нет единства взглядов на число и состав оксидванадатов во всем ряду редкоземельных элементов, не установлены температуры и характер их плавления. Не проводились систематические исследования взаимодействия в системах  $V_2O_5 - Ln_2O_3$ .

Данная работа посвящена исследованию фазовых равновесий в бинарных системах оксид ванадия ( $\bar{V}$ ) - оксид р.з.э. (для р.з.э. диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, иттербий, лютеций) во всем интервале температур и концентраций и является продолжением исследований, начатых для аналогичных систем с оксидами р.з.э. цериевой подгруппы.

В первой главе обобщены литературные данные о фазовых равновесиях в бинарных системах оксид ванадия ( $\bar{V}$ ) - оксид р.з.э. цериевой подгруппы и иттрия. Особое внимание уделено диаграмме состояния системы  $V_2O_5 - Y_2O_3$ , построенной Е. Левиним, и резуль-



татам исследований взаимодействия оксидов ванадия и р.з.э., выполненных Брюссе для всего ряда редкоземельных элементов до температуры 1500 °С.

Изложены основные известные методы синтеза ортованадатов в моно- и поликристаллическом виде, данные о их структуре, полиморфизме и физико-химических свойствах. Анализ имеющихся сведений об образовании ванадатов р.з.э. в водных растворах показал, что осаждение их из растворов в чистом виде сопряжено с большими трудностями, поэтому лучшим способом получения ортованадатов р.з.э. является, вероятно, метод твердофазного синтеза.

Приведены данные о структуре, полиморфизме и физико-химических свойствах оксидов ванадия ( $\bar{V}$ ) и редкоземельных элементов. Рассмотрены диаграммы состояния бинарных систем оксид р.з.э. - оксид фосфора ( $\bar{V}$ ), ниобия ( $\bar{V}$ ), тантала ( $\bar{V}$ ), молибдена ( $\bar{VI}$ ), вольфрама ( $\bar{VI}$ ), титана ( $\bar{IV}$ ), хрома ( $\bar{III}$ ). Выявлен ряд закономерностей, характерных для фазовых равновесий в бинарных системах, содержащих оксиды р.з.э. Анализ результатов исследований равновесий в бинарных системах, одним из компонентов которых является оксид ванадия ( $\bar{V}$ ), показал, что в большинстве случаев компонентность системы сохраняется во всем интервале температур и концентраций.

Экспериментальные методы. Исходными веществами служили оксид ванадия ( $\bar{V}$ ) марки "ос.ч." и оксиды р.з.э. ( $\bar{III}$ ) марки "00" или "000". Оксиды прокачивали до постоянной массы и анализировали методами дифференциально-термического, рентгенофазового и химического анализов. Образцы готовили с интервалом 5 мол.%, вблизи эвтектик - 1-2 мол.%. Отжиг образцов проводили на воздухе в кварцевых и платиновых тиглях, используя муфельную печь до температуры 1000 °С и печь с нагревателем из платиновой проволоки в интервале температур 1000-1500 °С. Отжиг выше 1500 °С



осуществляли на установке оптического нагрева "Уран-1" без контакта с материалом подложки, также в воздушной атмосфере. При этом применяли порошки, отожженные последовательно при 670 и 1400 °С и спрессованные в виде таблеток диаметром 10 мм и высотой 3-4 мм. Время отжига составляло несколько минут при работе на установке "Уран-1", 2-8 часов - при отжиге в муфельной и платиновой печах. Достижение равновесия контролировали методами рентгенофазового, дифференциально-термического и химического анализов.

Дифференциально-термический анализ до температуры 1500 °С проводили на дериватографе, выше 1500 °С - на високотемпературном анализаторе ВДТА-7 в инертной атмосфере, используя молибденовые тигли. Содержание молибдена в образцах после плавления не превышало 2 масс.%. Порошковые образцы снимали на дифрактометрах "Гейгерфилькс" и "Дрон-2" ( $SiK_{\alpha}$ ) в интервале углов  $2\theta = 10-70^{\circ}$ . Химический анализ образцов, содержащих 0-50 мол.% оксида р.з.э., проводили после разделения фаз путем селективного растворения оксида ванадия ( $\bar{V}$ ) в 10% растворе аммиака. В аммиачном растворе после отделения осадка определяли ванадий перманганатометрическим методом, осадок переносили в раствор, тем же методом определяли ванадий и комплексонометрическим методом - лантаномид. Для образцов в интервале концентраций 50-100 мол.% оксида р.з.э. проводили только валовый химический анализ. Так как в растворах с высоким содержанием лантаноида точка эквивалентности при титровании ванадия неустойчива, то большую часть редкоземельного элемента осаждали из раствора в виде оксалата и определяли весовым методом. Остаток р.з.э. в растворе дотитровывали трилоном Б, результаты суммировали. Ванадий определяли также перманганатометрическим методом. Молибден осаждали в виде оксихинолята и взвешивали после высушивания до постоянной массы



при 150 °С. Во всех случаях ошибка определения составляла 0,5–1 % для объемного анализа и 0,5 % для весового анализа.

ИК спектры поглощения порошков снимали на спектрометре ИК-20 в интервале частот 2000–400 см<sup>-1</sup>, используя суспензию твердых веществ в вазелиновом масле. Плотность порошков измеряли в пикнометрах объемом 4,5 см<sup>3</sup>, погружая их в водяной термостат (25 °С ± 0,01), в качестве инертной жидкости использовали толуол.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Диаграммы состояния систем  $V_2O_5 - Ln_2O_3$ . На рис. I-2 представлены диаграммы состояния систем оксид ванадия ( $\bar{V}$ ) – оксид диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия, лутеция.

В системах установлено образование двух соединений: ортованадата лантаноида  $LnVO_4$  и оксиванадата состава  $V_2O_5 \cdot 4Ln_2O_3$ . Ортованадаты редкоземельных элементов плавятся без разложения, температуры их плавления возрастают от 1670 °С для диспрозия до 1820 °С для иттербия. Оксиванадаты лантаноидов плавятся с разложением, их температуры плавления изменяются от 1800 °С для гольмия до 1915 °С для лутеция. Состав переходной точки (76 мол.% оксида гольмия, эрбия, тулия и иттербия; 77, мол.% оксида диспрозия и лутеция) близок к составу оксиванадата (80 мол.% оксида р.з.э.). Оксиванадаты редкоземельных элементов, за исключением оксиванадата лутеция, кристаллизуются в двух структурных модификациях – низкосимметричной до температуры 1550 °С и более симметричной при температурах выше 1550 °С. Оксиванадат лутеция образуется только в высокотемпературной форме, которая устойчива при комнатной температуре. Ортованадат лантаноида образует эвтектику с оксидом ванадия и с оксиванадатом р.з.э. Составы эвтектик уточняли построением треугольников Таммана. Эвтектика  $E_I$  содержит 1 мол.% оксида тулия и иттербий; 2 мол.% оксида гольмия;

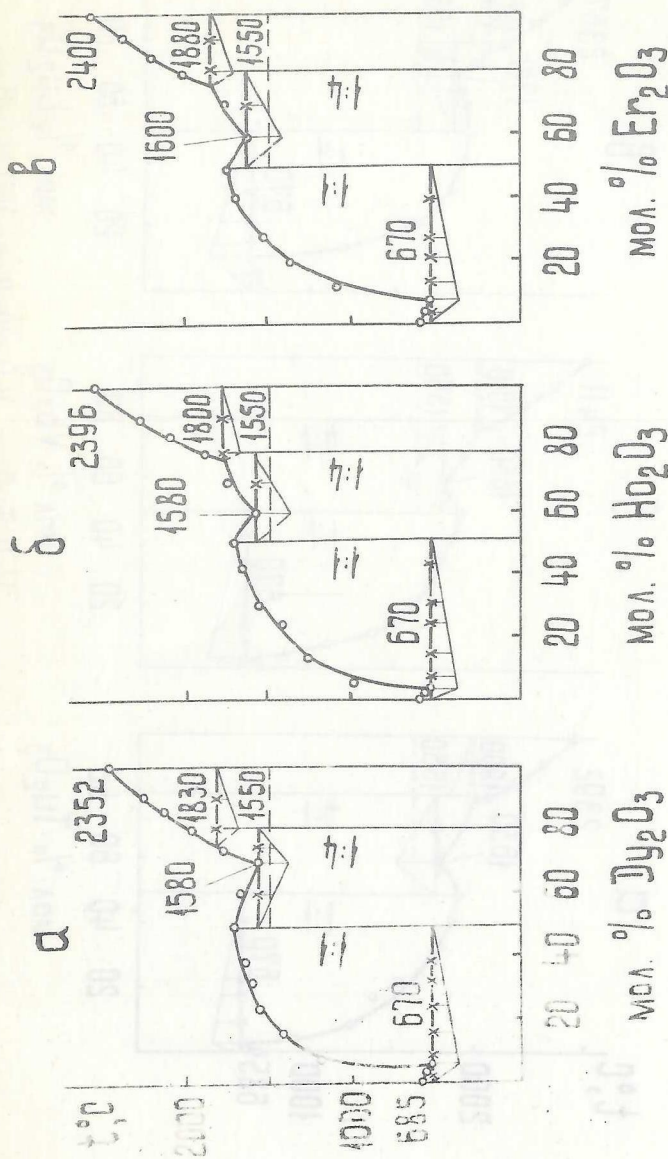


Рис. 1. Диаграммы состояния систем  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Dy}_2\text{O}_3$  (а),  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Ho}_2\text{O}_3$  (б),  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Er}_2\text{O}_3$  (в)



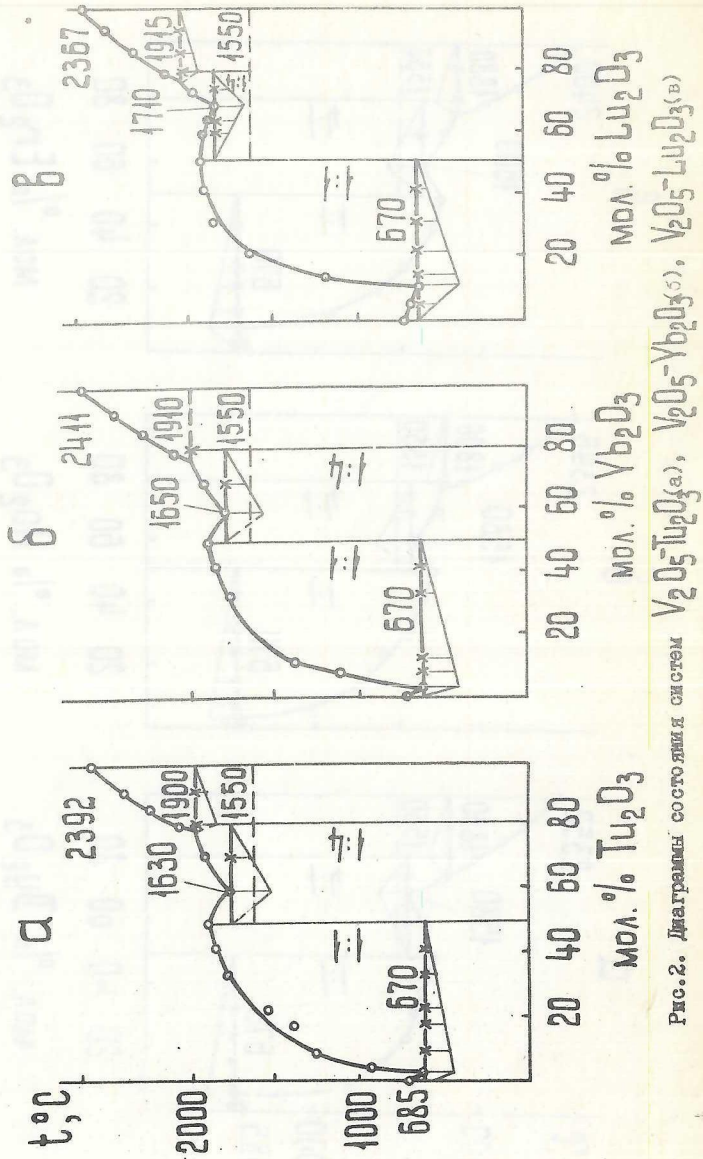


Рис. 2. Диаграммы состояния систем  $V_2O_5-Tu_2O_3$ (а),  $V_2O_5-Vb_2O_3$ (б),  $V_2O_5-Lu_2O_3$ (в)

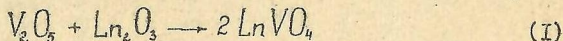
## II

5 мол.% оксида диспрозия и эрбия; 10 мол.% оксида лютетия. Температура этого эвтектического превращения составляет 670 °С во всех изученных системах. Эвтектика E<sub>2</sub> имеет состав: 60 мол.% оксида гольмия, эрбия, тулия, иттербия и 70 мол.% оксида диспрозия и лютетия; температура ее плавления возрастает от 1580 °С для системы с оксидом диспрозия до 1710 °С для системы с оксидом лютетия. У оксидов редкоземельных элементов не обнаружены полиморфные превращения, температуры их плавления совпадают с известными из литературы.

Таким образом, линия ликвидуса в исследуемых системах включает четыре ветви кристаллизации: оксида ванадия ( $\bar{V}$ ), ортованадата  $LnVO_4$ , оксиванадата  $V_2O_5 \cdot 4Ln_2O_3$  и оксида соответствующего р.з.э.

Результаты химического анализа некоторых образцов, представленные в табл. I, показывают, что, в пределах ошибки применяемого метода анализа, образцы отвечают формульному составу оксида ванадия ( $\bar{V}$ ), ортованадата и оксиванадата соответствующего лантаноида.

Ортованадаты редкоземельных элементов. Ортованадаты редкоземельных элементов образуются при 670 °С (943 °К) в твердой фазе по экзотермической реакции:



Они являются единственным продуктом взаимодействия исходных оксидов во всем интервале концентраций до температуры 1400 °С. Ортованадаты всех редкоземельных элементов, за исключением лантана, изоструктурны и кристаллизуются в структурном типе минерала циркона.

Методом сравнения площадей тепловых эффектов на кривых ДТА определили теплоту реакции (I) и по закону Гесса рассчитали энтальпию образования ортованадатов р.з.э. (табл. 2). Минимальное



Результаты химического анализа

Образцы состава 0-50 мол.%  $Li_2O$ 

Состав образцов, мол.% окислы р.з.г.	По анализу, масс.%			По формуле, масс.%						
	V	O <sup>2-</sup>	Ln	V	O	Ln	V <sub>0</sub>			
							Ln	V		
50% Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	58,19	18,31	23,50	-	-	58,57	18,35	23,07
50% Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	58,14	18,28	22,58	-	-	58,83	18,20	22,87
40% Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,25	6,48	50,33	15,55	19,39	7,83	5,15	50,69	15,66	19,67
50% Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	58,71	18,30	21,99	-	-	50,69	15,66	19,67
30% Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,80	13,20	41,62	12,65	15,63	16,63	13,22	41,46	12,63	15,66
50% Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	58,95	17,87	22,18	-	-	59,91	17,94	22,55
30% Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,87	13,45	41,87	12,50	15,31	16,60	13,24	41,70	12,57	15,69
50% Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	60,87	17,50	21,63	-	-	60,08	17,69	22,22
30% Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,50	12,95	42,50	12,62	15,43	16,30	12,79	42,29	12,76	15,87
50% Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	60,05	17,84	22,11	-	-	60,35	17,57	22,08

Образцы состава 80 мол.%  $Li_2O$ 

Ln	После отжига при 1400 °C			После отжига при 2000 °C			По формуле				
	Ln	V	O <sup>2-</sup>	Ln	V	O	Ln	V	O	V <sub>0</sub> , 4/n, O <sub>2</sub> , масс.%	
										Ln	V
Dy	-	-	-	77,95	6,02	16,42	77,56	6,08	-	16,26	
Ho	77,92	6,00	16,08	77,80	6,00	16,20	77,92	6,02	16,02	16,69	
Er	-	-	-	78,01	5,93	16,06	78,16	5,95	-	15,69	
Tm	78,80	5,75	15,45	78,03	5,95	16,02	78,33	5,80	-	15,77	
Yb	-	-	-	78,52	5,76	15,72	78,73	5,79	-	15,48	
Lu	78,94	5,68	15,74	78,70	5,62	15,68	78,92	5,74	-	15,34	

x) кислород выходящий по разности

значение энтальпии образования ортованадата иттербия, так же как ортофосфата, оксида и хлорида этого элемента, можно объяснить необходимостью затраты дополнительной энергии для перехода валентного электрона из стабильного  $4f^{14}$  состояния в состояние  $5d^1$ . Усиление локализации электронов в стабильную  $4f^{14}$  конфигурацию в ряду от диспрозия до иттербия вызывает увеличение ковалентной составляющей в характере химической связи ортованадатов, а, следовательно, и увеличение температуры их плавления (табл.2).

Таблица 2  
Физико-химические свойства ортованадатов  $LnVO_4$

$Ln$	$t_{пл}, ^\circ C$	$-\Delta H_{гчз}^\circ, \frac{ккал}{моль}$	$\rho_{25}, \frac{г}{см^3}$
Dy	1670	427,3	5,59
Ho	1670	426,2	5,72
Er	1680	428,6	5,79
Tm	1800	421,8	6,00
Yb	1820	414,6	6,14
Lu	1800	427,4	6,20

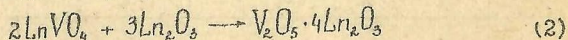
Плотность ортованадатов р.з.э. возрастает с порядковым номером редкоземельного элемента (табл.2). Значения рентгенографической плотности ортованадатов, так же как и оксидов р.з.э., выше пикнометрической, причем, в обоих случаях наименьшее расхождение наблюдается у соединений лантаноидов с наиболее стабильной электронной конфигурацией. Судя по величине отклонения пикнометрической плотности от рентгенографической, ортованадаты имеют менее дефектную структуру, чем оксиды р.з.э.

Изменение кривизны линии ликвидуса в дистектической точке в зависимости от порядкового номера р.з.э. указывает на то, что в ряду от диспрозия до лютетия степень разупорядоченности ближ-



ного порядка при плавлении ортованадатов р.з.в. возрастает. Снижение термической устойчивости ортованадатов р.з.э. происходит вследствие стабилизации электронной конфигурации атомов лантаноидов в исследуемом ряду. Ортованадаты диспрозия и гольмия, обладающие при 25 °С согласно денсиметрическим данным наиболее разупорядоченными структурами, проявляет наименьшую склонность к нарушению ближнего порядка при температуре плавления.

Оксиванадаты редкоземельных элементов. При температуре 1400 °С во всех изученных системах, за исключением системы с оксидом лутеция, в интервале концентраций 50-100 мол.% оксида р.з.э. в твердой фазе образуются оксиванадаты р.з.э. по реакции:



Оксиванадат лутеция получен при ~ 1550 °С. Тепловой эффект реакции (2) на кривых ДТА не проявляется. Образование оксиванадатов установлено методом рентгенофазового анализа. В табл. 3 приведены результаты расчета порошкотрамм оксиванадатов р.з.э. от диспрозия до иттербия, полученных при температуре 1400 °С. Оксиванадаты лантаноидов, подвергнутые плавлению при ~ 2000 °С и затем закаленные, имеют иную структуру (табл.4). При этом состав образцов, как показал химический анализ, не меняется. Подобный фазовый переход наблюдал Е.Левин у оксиванадата иттрия  $V_2O_5 \cdot 4Y_2O_3$ . Структура оксиванадатов образована на основе флюоритоподобной структуры оксидов р.з.э. Структура высокотемпературной модификации является более симметричной, чем низкотемпературной. Брюссе проиндцировал порошкотраммы оксиванадатов эрбия, тулия и иттербия низкотемпературной модификации в моноклинной сингонии. Оксиванадаты диспрозия и гольмия относятся к другой, пока неизвестной сингонии. В отличие от низкотемпературной модификации оксиванадаты высокотемпературной модификации изоструктурны во всем рассматриваемом ряду р.з.э. Природа полиморфного перехо-

Таблица 3.

Результаты расчета поршковых оксидов редкоземельных элементов,  
полученных при 1400°C

$V_2O_5 \cdot 4Dy_2O_3$		$V_2O_5 \cdot 4Ho_2O_3$		$V_2O_5 \cdot 4Er_2O_3$		$V_2O_5 \cdot 4Tm_2O_3$		$V_2O_5 \cdot 4Yb_2O_3$	
$\%a$	d, Å	$\%b$	d, Å	$\%c$	d, Å	$\%d$	d, Å	$\%e$	d, Å
70	3,12	67	3,13	92	3,12	69	3,10	5	4,37
100	3,10	100	3,11	100	3,07	100	3,07	11	5,51
59	2,98	55	3,00	81	2,99	47	3,02	97	3,07
62	2,664	8	2,87	11	2,85	41	2,96	86	3,02
26	1,914	81	2,667	2	2,74	35	2,92	91	2,99
27	1,848	2	2,51	100	2,652	6	2,82	77	2,94
18	1,610	2	2,08	3	2,47	3	2,67	4	2,87
16	1,570	30	1,912	5	2,07	72	2,629	10	2,79
		11	1,892	21	1,899	5	2,44	100	2,600
		10	1,862	19	1,874	22	1,897	3	2,53
		28	1,845	21	1,866	18	1,878	3	2,43
		2	1,731	18	1,837	10	1,858	3	2,40
		7	1,629	3	1,719	12	1,855	5	2,18
		8	1,614	6	1,621	27	1,817	4	2,08
		8	1,600	17	1,609	4	1,707	1	1,906
		6	1,568	8	1,590	4	1,695	17	1,870
				16	1,572	11	1,600	22	1,852
				8	1,560	16	1,587	31	1,831



Таблица 4.

Результаты расчета порошковых оксидантов редземельных элементов, полученных при  $\sim 2000^\circ\text{C}$

$V_2O_5 \cdot 4D_{4f}O_3$	$V_2O_5 \cdot 4H_2O_3$	$V_2O_5 \cdot 4E_2O_3$	$V_2O_5 \cdot 4T_2O_3$	$V_2O_5 \cdot 4Y_2O_3$	$V_2O_5 \cdot 4Lu_2O_3$
$\%/\%$	$\%/\%$	$\%/\%$	$\%/\%$	$\%/\%$	$\%/\%$
d, Å	d, Å	d, Å	d, Å	d, Å	d, Å
43	3,13	42	3,10	4	3,52
100	3,06	100	3,04	44	3,07
56	2,667	5	2,88	100	3,00
28	1,896	27	2,637	8	2,84
29	1,870	4	2,47	39	2,607
12	1,621	3	2,13	2	2,11
21	1,603	18	1,877	25	1,859
		15	1,852	19	1,824
		3	1,716	5	1,695
		7	1,603	3	1,639
		11	1,588	9	1,588
		11	1,575	14	1,565
				4	1,686
				4	1,634
				8	1,583

да пока не изучена. Обратный переход высокотемпературной модификации в низкотемпературную протекает медленно и имеет сложный характер. Наличие генетической связи структур оксиванадатов и оксидов редкоземельных элементов позволяет предполагать, что полиморфные превращения оксиванадатов аналогичны структурным превращениям оксидов р.з.э., у которых наблюдается переход менее симметричной модификации в более симметричную при повышении температуры.

Измерена пикнометрическая плотность оксиванадатов р.з.э. обеих модификаций. Плотность высокотемпературной модификации несколько выше плотности низкотемпературной для одного и того же элемента (табл.5).

Таблица 5  
Физико-химические свойства оксиванадатов  $V_2O_5 \cdot 4Ln_2O_3$

Ln	$t_m, ^\circ C$	Плотность (25 $^\circ C$ ); г/см <sup>3</sup>	
		низкотемпературная модификация	высокотемпературная модификация
Dy	1830	6,86	6,98
Ho	1800	7,05	7,31
Er	1880	7,38	7,49
Tm	1900	7,56	7,62
Yb	1910	7,69	7,96
Lu	1915	-	8,11

ИК спектры оксиванадатов отличаются от ИК спектров оксидов и ортованадатов р.з.э. Полосы поглощения с максимумом  $\sim 450$  и  $850 \text{ см}^{-1}$  относятся к валентным колебаниям связи лантаноид - кислород и ванадий - кислород соответственно. Расщепление последней полосы поглощения на ИК спектрах низкотемпературной модификации связано с понижением симметрии по сравнению с высокотемпературной модификацией.



## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Систематическое исследование фазовых равновесий в бинарных системах оксид ванадия ( $\bar{V}$ ) — оксид редкоземельного элемента ( $\bar{III}$ ) иттриевой подгруппы показало, что взаимодействие исходных оксидов в твердой фазе приводит к образованию двух соединений — ортованадата лантаноида  $LnVO_4$  при температуре  $670^\circ\text{C}$  и оксиванадата  $V_2O_5 \cdot 4Ln_2O_3$  при  $1400^\circ\text{C}$ . Известно, что особенностью многих реакций в кристаллических смесях является ступенчатое протекание процесса. Если при взаимодействии исходных веществ образуется ряд соединений, то этот процесс носит последовательный характер. Исследования многих авторов показали, что последовательность образования соединений не зависит от соотношения реагентов в исходной смеси. Независимо от этого соотношения, первичным продуктом является определенное соединение.

Ортованадат лантаноида, образование которого протекает в смеси исходных оксидов при  $670^\circ\text{C}$ , является первичным продуктом взаимодействия оксидов ванадия ( $\bar{V}$ ) и редкоземельных элементов. До температуры  $670^\circ\text{C}$  на кривых нагревания смесей исходных компонентов термических эффектов не отмечается. Экзотермический эффект при  $670^\circ\text{C}$  сопровождается образованием ортованадата р.з.э. Взаимодействие ортованадата с избытком оксида р.з.э. приводит при температуре  $1400^\circ\text{C}$  к образованию оксиванадата р.з.э. состава  $V_2O_5 \cdot 4Ln_2O_3$ , реакция образования которого не сопровождается заметным тепловым эффектом. Именно при температуре  $1400^\circ\text{C}$  начинает проявляться термическая неустойчивость ортованадатов. Структура ортованадата теряет свою "жесткость", становится подвижной и при наличии избытка оксида редкоземельного элемента происходит образование нового соединения с энергетически более выгодной при данной температуре структурой.



Характерной особенностью взаимодействия оксидов ванадия и редкоземельных элементов является быстрота протекания реакции (1) и (2). Высокие скорости реакций отмечены также другими исследователями при образовании титанатов, танталатов и ниобатов р.з.э. Реакция образования ортованадатов р.з.э., структура которых отличается от структуры исходных оксидов, сопровождается ярко выраженным экзотермическим эффектом. Термодинамически эта реакция должна проходить до конца. Практическое завершение ее в короткие промежутки времени связано, видимо, с появлением жидкой фазы, так как температура реакции образования ортованадатов ( $670^{\circ}\text{C}$ ) близка к температуре плавления оксида ванадия ( $685^{\circ}\text{C}$ ), хотя формально по виду исходных веществ и конечных продуктов этот процесс не отличается от твердофазного.

Реакция образования оксиванадатов р.з.э. (2) представляет собой реакцию присоединения оксида р.з.э. к ортованадату. Так как структура оксиванадатов р.з.э. строится на основе флюоритоподобной структуры оксидов редкоземельных элементов, то в результате реакции (2) не происходит коренной перестройки структуры при переходе от оксидов к оксиванадатам. Изменение свободной энергии Гиббса реакции образования оксиванадатов связано, видимо, в основном с изменением энтропийного фактора. Термическая неустойчивость структуры ортованадатов р.з.э. при  $1400^{\circ}\text{C}$  приводит к увеличению подвижности ее катионов. Это, наряду с фактом близости структур оксидов и оксиванадатов р.з.э., позволяет рассматривать диффузию в процессе образования оксиванадатов как кооперативную, что и объясняет большие скорости массопереноса при протекании реакции (2).

Переход менее симметричной модификации в более симметричную, наблюдаемый у оксиванадатов р.з.э., как и у титанатов, аналогичен фазовым переходам оксидов редкоземельных элементов с



радины ряда, таких как прометий, самарий и европий. Второй катион (ванадий или титан) в указанных соединениях как бы увеличивает суммарный радиус катиона, что можно рассматривать как смещение лантаноида в сторону р.з.э., для оксидов которых характерна моноклинная структура (В-форма). При повышении температуры моноклинная модификация оксидов р.з.э. переходит в более устойчивую гексагональную А- либо Н-форму.

Левин и Брюссе при исследовании взаимодействия оксидов ванадия и редкоземельных элементов указывали на образование двух оксиванадатов:  $V_2O_5 \cdot 4Ln_2O_3$  и  $V_2O_5 \cdot 5Ln_2O_3$ . Нам удалось установить образование только одного оксиванадата -  $V_2O_5 \cdot 4Ln_2O_3$ . Судя по рентгенографическим данным, представленным в работах Левина и Брюссе, структуры обоих оксиванадатов очень похожи одна на другую и строятся на основе флюоритоподобной структуры оксида редкоземельного элемента. Составы соединений отличаются на 3,3 мол.% оксида р.з.э. Поэтому для определения наряду с  $V_2O_5 \cdot 4Ln_2O_3$  оксиванадата  $V_2O_5 \cdot 5Ln_2O_3$  в виде дискретной фазы необходимо проведение прецизионных рентгенографических исследований.

Образование метаванадатов р.з.э. в смеси исходных оксидов маловероятно. Отжиг при температуре ниже  $400^\circ C$  не привел к заметному взаимодействию оксидов. В.В.Серебрянников и Е.А.Чувахина (Арбит) установили, что метаванадаты редкоземельных элементов, полученные из водных растворов солей, устойчивы лишь до температуры  $400^\circ C$ , выше которой они распадаются на оксид ванадия и соответствующий ортованадат.

Особенности электронного строения редкоземельных элементов, в которых идет заполнение глубоко лежащего  $4f$ -уровня, находит проявление в различии свойств образующихся соединений, что позволяет выделить, хотя и достаточно условно, в ряду ред-

изометрических элементов от диспрозия до лютеция три подгруппы: I - диспрозий и гольмий; II - эрбий, тулий и иттербий; III - лютеций.

## ВЫВОДЫ

1. Исследованы фазовые превращения в бинарных системах оксид ванадия ( $V$ ) - оксид р.з.э., где р.з.э. - диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, иттербий и лютеций, и построены фазовые диаграммы указанных систем.

2. Во всех изученных системах при  $670^\circ C$  образуются соответствующие ортованадаты ( $LnVO_4$ ), плавящиеся конгруэнтно при температуре от  $1670$  до  $1820^\circ C$  и дающие при  $670^\circ C$  эвтектику с оксидом ванадия. Состав эвтектик изменяется от I до 10 мол.% оксида р.з.э.

3. Полученные ортованадаты изоструктурны, кристаллизуются в тетрагональной сингонии по структурному типу минерала циркона ( $ZrSiO_4$ ).

4. Определены теплоты реакций образования из оксидов ортованадатов в ряду диспрозий - лютеций, рассчитаны их энтальпии образования. Установлено, что термическая стабильность ортованадатов в исследуемом ряду р.з.э. уменьшается.

5. При температуре  $1400^\circ C$  во всех изученных системах, за исключением системы с оксидом лютеция, образуются оксиванадаты состава  $V_2O_5 \cdot 4Ln_2O_3$ . Соответствующий оксиванадат лютеция получен при более высокой температуре ( $1550^\circ C$ ). Все оксиванадаты плавятся по перитектической реакции при температуре от  $1800^\circ C$  до  $1915^\circ C$ . Состав переходной точки для всех изученных систем 76-77 мол.% оксида р.з.э. Оксиванадаты образуют при температуре от  $1580$  до  $1710^\circ C$  с соответствующими ортованадатами р.з.э. эвтектику, состав которой лежит в интервале от 60 до 70 мол.% оксида р.з.э.



6. Оксиванадаты р.з.э. в ряду от диспрозия до иттербия имеют две полиморфные модификации. Переход менее упорядоченной низкотемпературной формы в более упорядоченную высокотемпературную происходит при температуре около 1550 °С. Структура оксиванадатов не известна. В высокотемпературной модификации все изученные оксиванадаты изоструктурны, в низкотемпературной модификации изоструктурность в этом ряду не сохраняется.

7. ИК спектры оксиванадатов рассматриваемого ряда р.з.э. характеризуются наличием двух полос поглощения. Расщепление полосы, относящейся к валентным колебаниям связи ванадий - кислород, на ИК спектрах низкотемпературной модификации оксиванадатов свидетельствует о более низкой симметрии этой модификации по сравнению с высокотемпературной.

8. Плотность (25 °С) ортованадатов и оксиванадатов в ряду от гадолиния до лутетия возрастает с порядковым номером элемента. Плотность высокотемпературной модификации оксиванадатов несколько выше плотности низкотемпературной для одного и того же элемента. Пикнометрическая плотность ортованадатов и оксидов р.з.э. ниже рентгенографической, что свидетельствует о дефектности структуры. Наименьшее расхождение значений плотности наблюдается в начале и конце ряда указанных элементов.

9. Люминесцентное свечение оксиванадатов, визуальное наблюдаемое при ультрафиолетовом облучении в процессе плавления на оптической установке, значительно превосходит свечение ортованадатов, применяемых в настоящее время в качестве люминофоров.

Основное содержание диссертации изложено  
в работах:

1. Усталова О.Н., Рыкова Г.А., Скориков В.М., Тананаев И.В.  
Взаимодействие оксида ванадия ( $\bar{V}$ ) с оксидами гольмия и  
эрбия. Ж. неорг. химии, 1978, 23, 7, 1733-1736.

2. Рыкова Г.А., Усталова О.Н., Скориков В.М., Тананаев И.В. Взаимодействие оксида ванадия ( $\bar{V}$ ) с оксидами диспрозия, тулия, иттербия и лантана. Ж. неорг. химии, 1979, 24, 1, 183-187.
3. Усталова О.Н., Рыкова Г.А., Ягольников Г.Г., Скориков В.М., Тананаев И.В. Взаимодействие оксида ванадия ( $\bar{V}$ ) с оксидами редкоземельных элементов. Сб. "Тугоплавкие соединения редкоземельных металлов", Наука, Новосибирск, 1979, с.125-128.
4. Усталова О.Н., Рыкова Г.А., Скориков В.М., Тананаев И.В. Оксиванадаты редкоземельных элементов иттриевой подгруппы. Ж. неорг. химии, 1980, 25, 5.



АЛО3256, зак.2493, тир.150 экз, полиграфобъединение "Сибирь"