

УДК: 546.888.3/5:546.32`42-31

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ СИСТЕМЫ $K_{1+x}V_2O_{4+x} - Sr_2V_2O_5 - SrV_2O_4$

Головкин Б.Г.

Общественный институт естественных и гуманитарных наук. Екатеринбург. Россия.

gbg1940@mail.ru

Исследован фазовый состав фрагмента системы $K_2O - SrO - V_2O_5 - V_2O_3$ при $900^{\circ}C$ в запаянных вакуумированных кварцевых ампулах при остаточном давлении воздуха 0,001 мм. рт. ст. На основании рентгенофазового анализа продуктов спекания сделан вывод о существовании трёх новых фаз: $KSr_5V_6O_{15}$, $K_{3+x}Sr_{3-x}V_6O_{15}$, $K_{1+x}SrV_{6x+4}O_{12x+8}$ ($0 \leq x \leq 1$). Последние две фазы при температурах ниже ~ 77 К притягиваются магнитом. Построена фазовая диаграмма. Приведены рентгенографические характеристики новых соединений.

Ключевые слова: система $K_2O - SrO - V_2O_5 - V_2O_3$, $KSrV_2O_5$, $KSrV_4O_8$, $KSr_5V_6O_{15}$, $K_{3+x}Sr_{3-x}V_6O_{15}$, $K_{1+x}SrV_{6x+4}O_{12x+8}$, ванадиты калия – стронция.

1. ВВЕДЕНИЕ

Электропроводность оксидных ванадиевых бронз $M_xV_2O_5$ и ванадитов стронция и калия носит преимущественно электронный полупроводниковый или даже металлический характер [1-4], что может иметь самые различные применения в компьютерной и бытовой технике. Цель настоящей работы – получить новые соединения данного класса в системе $K_2O - SrO - V_2O_5 - V_2O_3$ в круге составов $Sr_2V_2O_5 - SrV_2O_4 - K_{1+x}V_2O_{4+x}$ ($0 \leq x \leq 1$, что соответствует крайним составам KV_2O_4 и $K_2V_2O_5$).

В системе $V - O$ существуют гомологические ряды V_nO и V_nO_{2n-1} ($n = 1 - 9, \infty$), V_nO_{n+1} (n изменяется от 1 до ∞), V_nO_{2n+1} ($n = 2 - 6, \infty$) [1, 5]. Дополнительно к этим рядам

известны оксиды $V_6O_{13,27}$ [6], $V_{13}O_{24}$ [7], $V_{14}O_6$ [8], $V_{52}O_{64}$ [9, 10], $VO_{1,17}$ [10], $VO_{0,0834}$, $V_{0,1127}$, $VO_{0,1245}$, $VO_{0,1296}$ [11].

В системе $K_2O - V_2O_5 - V_2O_4 - V_2O_3$ существуют ванадаты, представимые рядом $K_{2n}V_2O_{5+n}$ ($n = 1/5; 1/4; 1/3; 3/5; 1; 5/3; 2; 3$ [4, 12] и фазы, типа кислородных ванадиевых бронз состава $K_xV_2O_5$ со следующими областями гомогенности: $0 \leq x \leq 0,01$ (α); $0,19 \leq x \leq 0,27$ (β); $0,37 \leq x \leq 0,40$ (λ); $0,42 \leq x \leq 0,44$ (μ); $0 \leq x \leq 0,01$; $\approx 0,51$ (ν); $0,61 \leq x \leq 0,65$ (ν'); $1,05 \leq x \leq 1,20$ (ϕ) [1, 4, 13 – 15], а также $\psi - K_2V_{6+2x}O_{16+5x-y}$ ($0 \leq x \leq 1$); $\chi' - K_2V_6O_{16}$; $\chi'' - K_{2+2x}V_6O_{16}$ ($0,35 \leq x \leq 0,45$); $KV_{5\pm y}O_{13-\varepsilon}$ [4, 16]; $K_2V_{18}O_{45}$ [17]; KV_3O_7 [18]; $K_2V_3O_8$ [19, 20]; $K_2V_3O_7$ [4]; $K_3V_3O_7$ [20]; KVO_2 [21]; K_3VO_3 [22] и две фазы, полученные под давлением $K_{3,46}V_{40,6}O_{68,3}$ [23] и $K_3V(VO_4)_2$ [24].

В системе $SrO - V_2O_5 - V_2O_4 - V_2O_3$ [1-4] образуются ванадаты $Sr_nV_2O_{5+n}$ ($n = 1 - 4$) [12] и фазы, типа кислородных ванадиевых бронз составов $Sr_xV_2O_5$ со следующими областями гомогенности: $0 \leq x \leq 0,02$ (α); $0,15 \leq x \leq 0,26$ (β); $0,28 \leq x \leq 0,30$ (β'); $0,51 \leq x \leq 0,54$ (δ); SrV_2O_{5+x} ($0 \leq x \leq 0,5$); Sr_xVO_2 , где $0,13 \leq x \leq 0,17$ (ζ); $x \approx 0,30$ (ς); SrV_2O_{4+y} ($0,4 \leq x \leq 0,8$); ванадиты SrV_3O_7 , SrV_5O_{11} , $SrVO_3$, $Sr_6V_6O_{19}$, $Sr_2V_3O_9$ [1, 4, 25], $Sr_2VO_{4-\delta}$ [26], $Sr_3V_2O_7$ [27], $Sr_4V_3O_{9,7}$ [28], SrV_6O_{11} [29], $SrV_{13}O_{18}$ [2] и $SrV_6O_{15,7; 15,8; 15,85}$ [30].

Из тройных соединений, содержащих в своём составе ванадий в разных степенях окисления, в системе $K_2O - SrO - V_2O_5 - V_2O_3$ известен только $K_2SrV_3O_9$ [31], и 5 ванадатов $KSrVO_4$, $KSr(VO_3)_3$, $K_2Sr(VO_3)_4$, $K_4Sr(VO_3)_6$, $K_6Sr(VO_3)_8$ [12].

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходные смеси для образцов готовили из пированадатов калия $K_4V_2O_7$ и стронция $Sr_2V_2O_7$, металлического порошкообразного ванадия и V_2O_5 квалификации «х.ч.», прессовали в таблетки под давлением 150 кГ/см^2 и отжигали при $850-900^\circ\text{C}$ в вакуумированных кварцевых ампулах с остаточным давлением воздуха $0,01 \text{ мм. рт. ст.}$ в течение 16 часов с промежуточными перетираниями и брикетированием. О достижении

равновесного состояния судили по данным рентгенофазового анализа образцов (ДРОН-2, $\text{CuK}\alpha$ -излучение). Для идентификации фаз использовали приведённую выше литературу и базу данных Copyright International Centre for Diffraction Data (ICDD). Электропроводность образцов измеряли на постоянном токе при комнатной температуре на таблетках диаметром 1 см и толщиной 0,5 см.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты фазового анализа полученных образцов представлены фазовой диаграммой (Рис. 1).

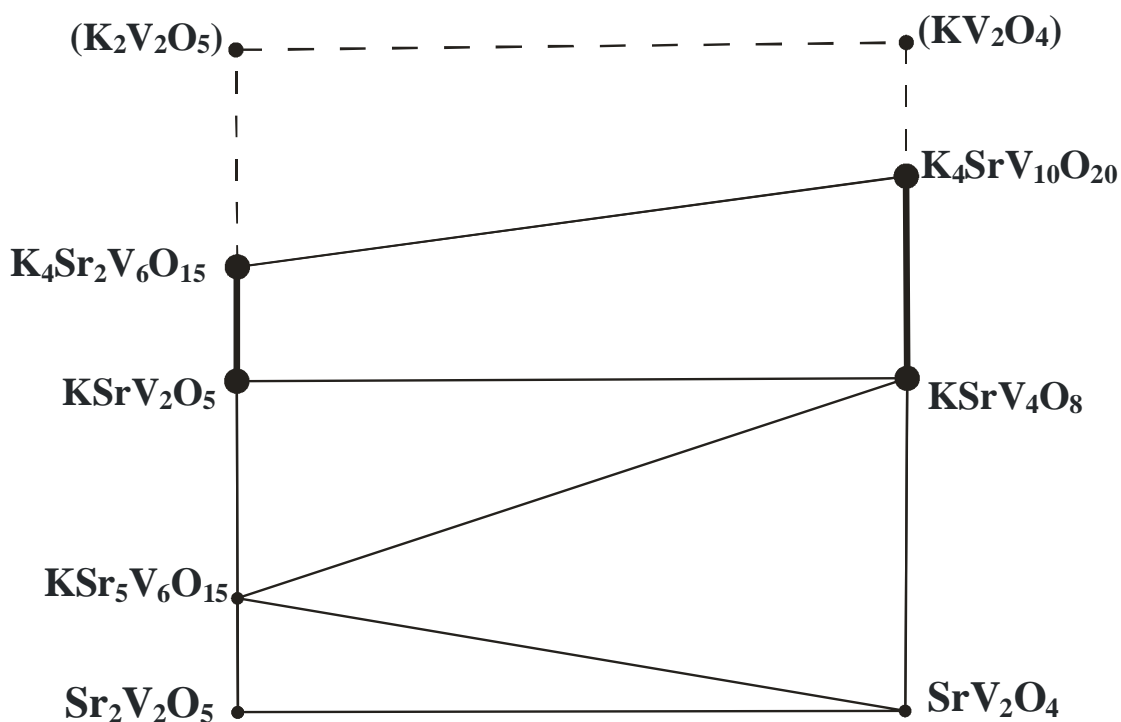


Рис. 1 Фазовая диаграмма системы $(\text{KV}_2\text{O}_4) - (\text{K}_2\text{V}_2\text{O}_5) - \text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_5 - \text{SrV}_2\text{O}_4$.

В исследованной системе $(\text{KV}_2\text{O}_4) - (\text{K}_2\text{V}_2\text{O}_5) - \text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_5 - \text{SrV}_2\text{O}_4$ обнаружены фазы переменного состава, кристаллизующиеся в ромбической сингонии: $\text{K}_{3+x}\text{Sr}_{3-x}\text{V}_6\text{O}_{15}$ с крайевыми составами KSrV_2O_5 и $\text{K}_4\text{Sr}_2\text{V}_6\text{O}_{15}$; $\text{K}_{1+x}\text{SrV}_{6x+4}\text{O}_{12x+8}$ с крайевыми составами KSrV_4O_8 и $\text{K}_4\text{SrV}_{10}\text{O}_{20}$ ($0 \leq x \leq 1$). Кроме того в данной системе найдена гексагональная

фаза $\text{KSr}_5\text{V}_6\text{O}_{15}$ со структурой $\text{Sr}_6\text{V}_6\text{O}_{19}$. Фазы $\text{K}_{3+x}\text{Sr}_{3-x}\text{V}_6\text{O}_{15}$ и $\text{K}_{1+x}\text{SrV}_{6x+4}\text{O}_{12x+8}$ равновесны между собой и фазами V_2O_3 и $\text{KSr}_5\text{V}_6\text{O}_{15}$. В области составов $\text{K}_{1+x}\text{V}_2\text{O}_{4+x}$ ($0 \leq x \leq 1$), что отвечает участку диаграммы $\text{KV}_2\text{O}_4 - \text{K}_2\text{V}_2\text{O}_5$, отмеченному штриховой линией, наблюдается смесь V_2O_3 и неидентифицированной фазы. Область составов внутри фигурационного четырёхугольника $\text{KV}_2\text{O}_4 - \text{K}_2\text{V}_2\text{O}_5 - \text{K}_4\text{Sr}_2\text{V}_6\text{O}_{15} - \text{K}_4\text{SrV}_{10}\text{O}_{20}$ не исследовалась. Параметры кристаллических решёток и рентгенографические характеристики полученных соединений представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1.

Параметры кристаллических решёток полученных соединений

Формула	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
$\text{K}_4\text{Sr}_2\text{V}_6\text{O}_{15}$	$10,680 \pm 0,008$	$12,368 \pm 0,008$	$11,920 \pm 0,008$	1547,51
KSrV_2O_5	$10,639 \pm 0,008$	$12,352 \pm 0,008$	$11,952 \pm 0,008$	1570,64
$\text{K}_4\text{SrV}_{10}\text{O}_{20}$	$13,093 \pm 0,008$	$13,640 \pm 0,008$	$14,560 \pm 0,008$	2600,25
KSrV_4O_8	$13,101 \pm 0,008$	$13,689 \pm 0,008$	$14,580 \pm 0,008$	2614,87
$\text{KSr}_5\text{V}_6\text{O}_{15}$	$9,720 \pm 0,004$	–	$20,075 \pm 0,008$	1642,50

Таблица 2.

Рентгенографические характеристики $\text{K}_4\text{SrV}_{10}\text{O}_{20}$ и $\text{K}_4\text{Sr}_2\text{V}_6\text{O}_{15}$

$\text{K}_4\text{SrV}_{10}\text{O}_{20}$				$\text{K}_4\text{Sr}_2\text{V}_6\text{O}_{15}$			
$d_{\text{эксп.}}, \text{Å}$	$d_{\text{расч.}}, \text{Å}$	I отн. %	hkl	$d_{\text{эксп.}}, \text{Å}$	$d_{\text{расч.}}, \text{Å}$	I отн. %	hkl
9,44	9,4455	2	110	5,34	5,3400	11	200
7,30	7,2800	2	002	3,562	3,5600	30	300
6,83	6,8200	12	020	3,290	3,2883	8	311

6,56	6,5463	9	200	3,185	3,1902	40	123
4,977	4,9771	3	022	3,091	3,0920	46	040
4,871	4,8677	2	202	2,979	2,9800	38	004
3,950	3,9543	3	023	2,892	2,8971	15	014
3,894	3,8987	7	203	2,870	2,8704	100	104
3,638	3,6400	18	004	2,737	2,7399	23	322
3,273	3,2731	100	400	2,628	2,6281	23	331
3,161	3,1570	2	313	2,524	2,5218	13	233
3,149	3,1485	3	330	2,476	2,4736	5	050
3,110	3,1094	30	411	2,335	2,3409	15	015
2,839	2,8415	15	034	2,246	2,2470	15	314
2,726	2,7280	74	050	2,246	2,2445	15	250
2,726	2,7270	74	333	2,226	2,2244	12	025
2,622	2,6238	34	125	2,185	2,1890	20	413
2,622	2,6185	34	500	2,1034	2,1036	11	144
2,584	2,5865	6	324	2,1034	2,1048	11	510
2,468	2,4640	30	502	2,1034	2,1025	11	501
2,396	2,3960	4	414	2,0601	2,0613	31	060
2,317	2,3133	27	350	1,9901	1,9867	8	006
2,282	2,2826	3	325	1,8565	1,8591	14	145
2,212	2,2106	10	145	1,7810	1,7800	8	600
2,1805	2,1822	14	600	1,7810	1,7800	8	245
2,1560	2,1580	18	601	1,6729	1,6725	18	444
2,1560	2,1547	18	610	1,6421	1,6418	20	027
2,1450	2,1458	3	434	1,6223	1,6227	26	127
2,1139	2,1128	7	136	1,6223	1,6223	26	207

1,9999	1,9985	6	622	1,5489	1,5496	6	080
1,8241	1,8232	24	422				
1,8195	1,8200	14	008				
1,6923	1,6924	23	446				
1,6762	1,6758	3	138				
1,6746	1,6743	2	470				
1,6394	1,6399	60	740				
1,6394	1,6395	60	281				
1,6367	1,6366	60	800				
1,6367	1,6360	60	238				
1,6058	1,6056	9	109				
1,5620	1,5622	4	283				

Фазы $K_{3+x}Sr_{3-x}V_6O_{15}$ и $K_{1+x}SrV_{6x+4}O_{12x+8}$ при температурах ниже 77 К притягиваются к магниту. Твёрдые растворы $K_{3+x}Sr_{3-x}V_6O_{15}$ являются изоляторами, соединения $K_{1+x}SrV_{6x+4}O_{12x+8}$ оказались относительно проводящими ($\sigma \approx 0,01$ сименс/см), а $KSr_5V_6O_{15}$ уже хорошо проводит электрический ток ($\sigma \approx 1$ сименс/см).

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы фазовые равновесия и построена фазовая диаграмма системы $(KV_2O_4) - (K_2V_2O_5) - Sr_2V_2O_5 - SrV_2O_4$. Получены новая токопроводящая фаза $KSr_5V_6O_{15}$ со структурой $Sr_6V_6O_{19}$ и две новые фазы переменного состава $K_{3+x}Sr_{3-x}V_6O_{15}$ и $K_{1+x}SrV_{6x+4}O_{12x+8}$ ($0 \leq x \leq 1$), обладающие магнитными свойствами при низких температурах. Оценены рентгенографические характеристики и параметры их кристаллических решёток.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волков В.Л. Фазы внедрения на основе оксидов ванадия / Свердловск. УНЦ АН СССР. 1987. 180 С.
2. Iwasaki K., Takizawa H., Yamane H., Kubota S., Takahashi J., Uheda K., Endo T. / Synthesis, crystal structure refinement, electrical and magnetic properties of $BaV_{13}O_{18}$ and $SrV_{13}O_{18}$ // Mater. Res. Bull. 2003. V. 38. №1. P. 141 – 148.
3. Lan Y.C., Chen X.L., He Chen M. / Structure magnetic susceptibility and Resistivity properties of $SrVO_3$ // J. Alloys and Compounds. 2003. V. 354. № 1 – 2. P. 95 – 98.
4. Фотиев А.А., Волков В.Л., Капусткин В.К. Оксидные ванадиевые бронзы. «Наука». М. 1978. 174 С.
5. Васютинский Н.А. / Гомология оксидов ванадия. // Известия АН СССР. Неорганические материалы. 1986. Т. 22. № 12. С. 2005 – 2008.
6. Bose M., Basu A. / A Comparative Studies of $V_6O_{13,27}$ and V_6O_{13} . // J. Solid State Chem. 1989. V.81. №2. P. 147 – 151.
7. Historsu Y., Sato H. / Periodic microsyntaxy in V_nO_{2n-1} . / Mat. Res. Bull. 1980. V.15. № 1. P. 41 – 44.
8. Давыдов Д.А., Гусев А.И. / Моноклинный упорядоченный субоксид ванадия $V_{14}O_6$. // Физика твёрдого тела. 2009. Т. 51. № 1. С. 147 – 154.
9. Гусев А.И., Давыдов Д.А. / Тетрагональная сверхструктура $V_{52}O_{64}$ кубического монооксида ванадия с вакансиями в металлической подрешётке. // Письма в ЖЭТФ. 2008. Т. 88. № 2. С. 119 – 125.
10. Andersson E., Gjonnes J. / Ordered phases in the monoxide region of the vanadium – oxygen system. // Acta Chem Scand. 1970. V.24. № 6. P. 2250 – 2252.
11. Inaba Hideaki, Tsujimura Seiichi, Naito Keiji. / Heat capacity of Vanadium-oxygen alloy. // J. Solid State Chem. 1983. V. 46. № 2. P. 162 – 171.
12. Слободин Б.В. Ванадаты S-элементов. ИХТТ УрО РАН. Екатеринбург, 2008. 136 С.
13. Волков В.Л., Головкин Б.Г. / Рентгенографическое исследование оксидных ванадиевых бронз $Me_xV_2O_5$. // ИАН СССР. Неорганические материалы. 1990. Т. 25. № 5. С. 1111 – 1112.

14. Сураг Л.Л., Волков В.Л., Фотиев А.А. / Диаграмма состояния системы $V_2O_5 - K_{1,20}V_2O_5$. // Журн. физической химии. 1975. Т. 39. № 11. С. 3009 – 3010. Деп. В ВИНТИ за № 2382–75 от 04.08. 1975 г.
15. Savariault J.M., Galy J. / β - $K_{0,50}V_2O_5$. Synthesis and structural investigation of a new potassium vanadium oxide bronze: β - $K_{0,50}V_2O_5$. // J. Solid State Chem. 1992. V. 101. № 1. P. 119 – 127.
16. Feltz A., Schmalfluss S. / Untersuchungen an elektronenleitenden Oxidsystemen; Über die Verbindung $K_5V_5O_{13}$. // Z. Chem. 1975. B. 15. № 9. S. 370 - 371.
17. Kera Y. / The formation of metastable potassium trivanadate from melts. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1984. V. 57. № 6. P. 1478 – 1482.
18. Trombe J.C., Szajwaj O., Solles Ph., Galy J. / Synthesis of new mixed valence compounds $MV^{5+}V^{4+}_2O_7$ (M = NH_4 , K): crystal structure of $NH_4V_3O_7$ and electrical properties of KV_3O_7 . // J. Solid State Chem. 2007. V. 180. № 7. P. 2102 – 2109.
19. Theobald F., Theobald J.G. / The elec. And magnetic properties were studied of $(NH_4)_2V_3O_8$ and $K_2V_3O_8$ crystals. // Bull. Soc. Chim. Belg. 1988. V. 97. № 4. P. 241 – 243.
20. Tudo J., Laplas G., Jolibois B. / Etude de la reduction de V_2O_5 par l'hydrogene naissant en presence d'ions potassium. // C.R. Acad. Sci. 1971. C 272. № 3. S. 307 – 310.
21. Barker M.G., Hooper A.J. / Reactions of Potassium Monoxide with the Oxides of Vanadium. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. Inorg. Chem. 1973. № 23. P. 2614 – 2617.
22. Yang N., Wang S., Du H., Qin Y., Zheng S., Zhang Y. // Эффективность кристаллизационного разделения K_2CrO_4 и K_3VO_3 в щелочной многокомпонентной системе в среде KOH. // Guocheng gongchengxuebao. // Chin. J. Process Eng. 2012. V. 12. № 3. P. 402 – 408.
23. Abric W., Range K.L. / Hochdruckreaktionen von Oxometallaten. V. Struktur-chemische Differenzierungen in einer Tunnelstruktur: Hochdrucksynthese und Kristallstruktur von $K_{3,46}V_{40,6}O_{68,3}$. // Z. Kristallogr. 1987. B. 178. № 1 – 4. S. 225 – 238.
24. Abriel W., Rau F., Range K.J. // High pressure synthesis of $K_3V(VO_4)_2$ a new compound with Glaserit type structure. // Mater. Res. Bull. 1980. V. 15. № 8. P. 1099 – 1104.
25. Bouloux J.C., Galy J., Hagenmüller P. / Les systemes ternaires $MO - V_2O_5 - VO_2$ // Rev. Chim. Miner. 1974. T. 11. № 1. P. 48 – 71.
26. Suzuki N., Noritako T., Kobayashi S., Yanamoto N., Hioki N. / Electrical and magnetic properties of oxygen deficient layered perovskite $Sr_2VO_{4-\delta}$ with $\delta = 0,18; 0,29; 0,38$ // Physica. C. 1991. V. 185 – 189. Pt. 1. P. 699 – 700.

27. Fukushima N., Tanaka S., Niu H., Ande K. / Metal-insulator transition in $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_7$ // *Physica. C.* 1991. V. 185 – 189. Pt. 1. P. 715 – 716.
28. Gong W., Xue J.S., Gredan J.E. / Syngl Crystals of New Ruddlesden-Poppr phases $(\text{SrLa}_3)\text{V}_2\text{O}_7$ and $\text{Sr}_4\text{V}_3\text{O}_{9,7}$ Preparation Crystal Structure, and Electrical Resistivity // *J. Solid State Chem.* 1991. V. 91. № 1. P. 180 – 185.
29. Hata Y., Kanke Y., Kita E., Suzuki H., Kido G. / Crystal structure and magnetism of $\text{SrV}_6\text{O}_{11}$ singl crystals // *J. Apple. Phys.* 1999. V. 85. № 8. Part “a”. P. 4768 – 4770.
30. Головкин Б.Г. / Гексаванадаты стронция // *Журнал неорганической химии.* 1990. Т. 35. № 6. С. 1402 – 1404.
31. Tsirlin A.A., Chernaya V.V., Shpanchenko R.V. Antipov E.V., Haderman J. / Crystal structure and properties of the new complex vanadium oxide $\text{K}_2\text{SrV}_3\text{O}_9$. // *Mater. Res. Bull.* 2005. V. 40. № 5. P. 800 – 809.