

STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Zależności fazowe w obszarze subsolidusowym trójskładnikowego układu tlenków $\text{CaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ i właściwości fizykochemiczne faz

mgr inż. Bożena Pilarek

Promotor: prof. dr hab. inż. Irena Szczygieł

Celem pracy było wyznaczenie nieznanych wcześniej zależności fazowych w układzie trójskładnikowym $\text{CaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ w obszarze subsolidusowym oraz identyfikacja i charakterystyka faz tworzących się w tym układzie. Przegląd literatury wykazał, że tlenek niobu(V), jeden ze związków konstytuujących układ trójskładnikowy, wykazuje złożony polimorfizm a jego właściwości strukturalne i fizykochemiczne mimo wielu badań nie zostały jasno określone. Zależności fazowe w układach podwójnych tworzących układ potrójny $\text{CaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$, tj.: $\text{CaO-Nd}_2\text{O}_3$, $\text{CaO-Nb}_2\text{O}_5$ oraz $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ także nie zostały dobrze poznane mimo prowadzonych od wielu lat badań nad niobanami wapnia, niobanami neodymu, a także podwójnymi niobanami zawierającymi wapń i lantanowiec, w tym także neodym.

Badania układu potrójnego i tworzących się w nim faz prowadzono posługując się metodami XRD, SEM-EDS, DTA-TGA, IR, Ramana, spektroskopii luminescencyjnej, UV-Vis-DR i EPR. Scharakteryzowano właściwości strukturalne, termiczne, optyczne i elektryczne oraz morfologię wybranych faz. Do najważniejszych rezultatów uzyskanych w ramach pracy doktorskiej należą:

- Opracowanie charakterystyki strukturalnej i termicznej trzech dostępnych komercyjnie proszków Nb_2O_5 . Badania wykazały, że struktura krystaliczna tlenku niobu(V) zależy od pochodzenia, a więc i metody wytwarzania, o której producenci standardowo nie informują. Stwierdzono, że wśród zbadanych proszków tylko jeden był czysty fazowo, pozostałe były mieszaniną co najmniej dwóch odmian polimorficznych tlenku niobu(V). Badania zależności fazowych prowadzono z użyciem tlenku niobu(V) Sigma Aldrich, ponieważ jako

- jedyny wśród zbadanych preparatów dostarczany jest jako czysty fazowo proszek, odznacza się najwyższą czystością i umożliwia syntezę czystych fazowo niobanów wapnia.
- Zweryfikowanie i wyznaczenie nieznanymi wcześniej zależności fazowych w układach dwuskładnikowych $\text{CaO-Nb}_2\text{O}_5$ i $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ w całym zakresie składów. Parametry strukturalne jednofazowych złożonych tlenków udokładniono metodą Rietvela.
 - Zbadanie równowag fazowych występujących w układach dwuskładnikowych $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\text{-Nd}_2\text{O}_3$ i $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7\text{-Nd}_3\text{NbO}_7$, stanowiących przekroje binarne w układzie potrójnym $\text{CaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$. Badania w obszarze subsolidus wykazały tworzenie się roztworów stałych granicznych; określono granice ich istnienia oraz wzory ogólne: $(\text{Ca}_4\text{Nb}_2)_{1-x}\text{Nd}_{2x}\text{O}_{9-6x}$ ($0 < x < 0,5$) i $(\text{Ca}_2\text{Nb}_2)_{2x}\text{Nd}_3\text{NbO}_{14x+7}$ ($0 < x < 1$). Wykazano, że roztwór stały $(\text{Ca}_4\text{Nb}_2)_{1-x}\text{Nd}_{2x}\text{O}_{9-6x}$ krystalizuje w układzie jednoskośnym, grupie przestrzennej $P21/c$, właściwym dla wysokotemperaturowej odmiany związku $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$. Przeanalizowano zależność temperaturową podatności magnetycznej i temperatury Curie-Weissa dla tego roztworu stałego. Drugi roztwór stały, $(\text{Ca}_2\text{Nb}_2)_{2x}\text{Nd}_3\text{NbO}_{14x+7}$, krystalizuje w strukturze rombowej z grupą przestrzenną $Pmcn$ właściwej dla matrycy Nd_3NbO_7 . Na podstawie widm IR i Ramana ustalono, że dwuwymiarowe warstwy ośmiościanów NbO_6 w strukturze roztworu stałego izolowane są przez warstwy jonów Ca^{2+} statystycznie podstawionych jonami Nd^{3+} .
 - Zaobserwowanie występowania teksturowania krystalograficznego w granicach istnienia obu roztworów stałych, które postępuje wraz ze wzrostem zawartości jonów Nd^{3+} dla $(\text{Ca}_4\text{Nb}_2)_{1-x}\text{Nd}_{2x}\text{O}_{9-6x}$ oraz wraz ze wzrostem temperatury i zawartości jonów Ca^{2+} dla $(\text{Ca}_2\text{Nb}_2)_{2x}\text{Nd}_3\text{NbO}_{14x+7}$.
 - Badania spektroskopowe wykazały, że nowe fazy należą do grupy półprzewodników o wysokiej przerwie energetycznej i wykazują perspektywiczne właściwości luminescencyjne. Podstawienie jonu Nd^{3+} w strukturze $(\text{Ca}_2\text{Nb}_2)_{2x}\text{Nd}_3\text{NbO}_{14x+7}$ ($x = 1$) lantanem lub gadolinem pozwala uzyskać materiały o wysokim czasie zaniku luminescencji.
 - Zbadanie równowag fazowych w układzie trójskładnikowym $\text{CaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ w temperaturze 1200°C w atmosferze powietrza oraz zaproponowanie izotermicznego przekroju tego układu. W obszarze subsolidusowym układu potrójnego $\text{CaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ stwierdzono istnienie 9 przekrojów binarnych, które dzielą omawiany zakres składów na 10 cząstkowych układów potrójnych. Na podstawie wyników analizy XRD określono rodzaj współistniejących faz w układach cząstkowych.