

05;12

**КИНЕТИКА  
ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ  
ПРОЦЕССОВ В СИСТЕМАХ  
 $Y_{0.5}PrO_x$  И  $Y_{0.5}TbO_x$**

© *М.В.Калинина, П.А.Тихонов, В.Б.Глушкова*

Твердые растворы, содержащие оксиды РЗЭ, проявляющие переменную валентность (Pr, Tb), обладают рядом ценных физико-химических свойств [1,23], а установление взаимосвязей в ряду состав-структура-валентное состояние позволит управлять этими свойствами материалов [1].

Изучение же кинетики окислительно-восстановительных процессов важно для выявления возможности пользоваться сенсорными свойствами изучаемых материалов.

Настоящее исследование проводили с помощью термомассетрического, рентгеноспектрального, рентгенофазового, химического методов анализа, ДТА, а также измерения электропроводности.

В работе использовали оксид иттрия марки ИТО-1, содержащий 99.9%  $Y_2O_3$ , оксид тербия марки ТБО-1, содержащий 99.9%  $Tb_4O_7$ , оксид празеодима марки По-0, содержащий 99.9%  $Pr_6O_{11}$ . Смеси исходных оксидов в заданных соотношениях перемешивали, прессовали и обжигали в вакууме ( $10^{-3}$  Па) при  $1800^\circ C$  4ч. Затем образцы отжигали при  $700-1400^\circ C$  на воздухе с последующей закалкой.

Для проведения рентгеноспектрального анализа образцы подвергали термообработке при  $800^\circ C$  в течение 5 ч на воздухе.

Фазовые соотношения в системе  $Y_{0.5}PrO_x$  были изучены нами ранее [3-5].

С помощью рентгенофазового и дифференциально-термического анализов была построена схема фазовых соотношений в системе  $Y_{0.5}TbO_x$  на воздухе (рис. 1). С помощью высокотемпературного рентгенофазового и ДТ анализов было определено существование фазовых полей твердых растворов на основе  $TbO_x \cdot F$  — типа флюорита,  $F'$  — с ромбоэдрической структурой и  $F''$  — с кубической структурой, близкой к флюориту. Фазовые границы между твердыми растворами  $C$ -структуры (кубическая типа  $Tl_2O_3$ ) и флюоритоподобными фазами ( $F$ ,  $F'$  и  $F''$ ) определены с помощью высокотемпературного рентгенофазового анализа и ДТА по аналогии с методикой в [3-5].

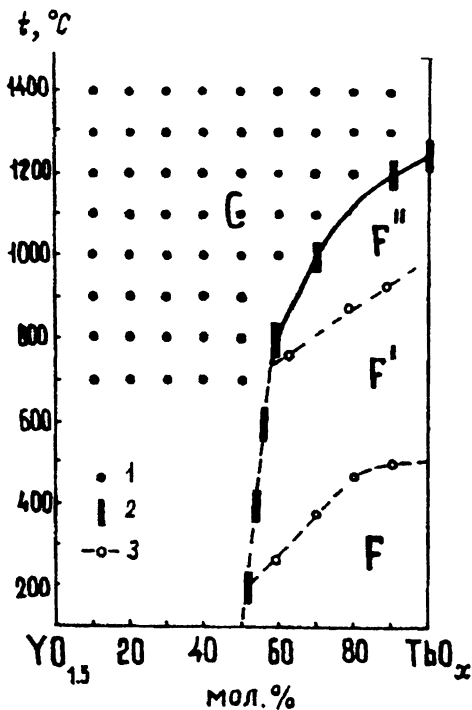


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы  $Y_{0.15}-TbO_x$ , изученная на воздухе методами отжига и закалки (1), высокотемпературного рентгенофазового анализа (2), дифференциально-термического анализа (3). Обозначения:  $C$  — фаза типа  $Tl_2O_3$ ,  $F$  — типа флюорита,  $F'$  — ромбоэдрическая структура,  $F''$  — кубическая структура, близкая к флюориту.

Методом термомассометрии на электронных микровесах типа ЭМ-5-3М в воздушной атмосфере были исследованы в широком концентрационном интервале окислительно-восстановительные процессы в твердых растворах на основе  $PtO_x$ ,  $TbO_x$ , предварительно синтезированных в вакууме. Выявлено, что при нагревании до  $500^\circ C$  образцы окисляются, а при дальнейшем повышении температуры происходит обратимое восстановление празеодима и тербия в твердых растворах с оксидом иттрия. На рис. 2 в качестве примера представлены изотермы изменения "x" в  $PtO_x$  от содержания оксида празеодима в твердых растворах с оксидом  $Y_{0.15}$  в интервале температур  $550-1100^\circ C$  (использовали равновесные значения "x", полученные из кривых температурной зависимости "x"). Из рис. 2 видно, что при больших содержаниях оксида празеодима зна-

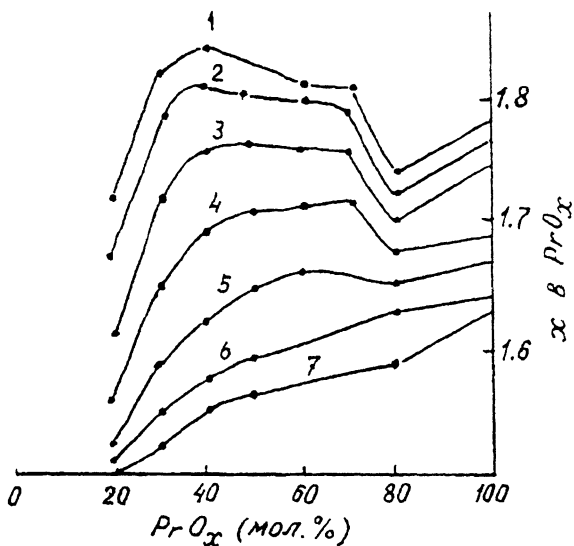


Рис. 2. Изотермы изменения  $x$  в  $\text{PrO}_x$  в зависимости от содержания оксида празеодима в системе  $\text{Y}\text{O}_{1.5}\text{-PrO}_x$  в воздушной среде. Обозначения: 1 — 550°C, 2 — 600°C, 3 — 700°C, 4 — 800°C, 5 — 900°C, 6 — 1000°C, 7 — 1100°C.

чения “ $x$ ” уменьшаются, наличие  $\text{min}$  на изотермах 1–4 связано с фазовыми изменениями в данной системе ( $C \rightarrow F$  переход). В системе  $\text{Y}\text{O}_{1.5}\text{-TbO}_x$  по термомассометрическим данным (рис. 3) наибольшее значение  $x$  соответствует составу 65 мол.%  $\text{TbO}_x$ ; эти результаты хорошо совпадают с данными рентгеновской спектроскопии и йодометрического анализа [6].

С целью исследования кинетики окислительно-восстановительных процессов в твердых растворах в интервале температур 20–900°C и в широком концентрационном интервале проведены также термомассометрические измерения. На рис. 4 а, б в качестве примера в интервале температур 360–540°C представлены кинетические кривые для твердых растворов с содержанием 50 и 60 мол.%  $\text{PrO}_x$  и 50 мол.%  $\text{TbO}_x$ . Из анализа кривых видно, что в начальный период окислительного процесса имеется индуктивный период; в конечной стадии также наблюдается замедление, что связано с эффектом насыщения кристаллической решетки твердого раствора кислородом. Математическая обработка полученных кривых изотермической кинетики окисления проведена с помощью специально разработанной программы для следующего дифференциального уравнения:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (a_0 + a_1\alpha^l)(1 - \alpha), \quad (1)$$

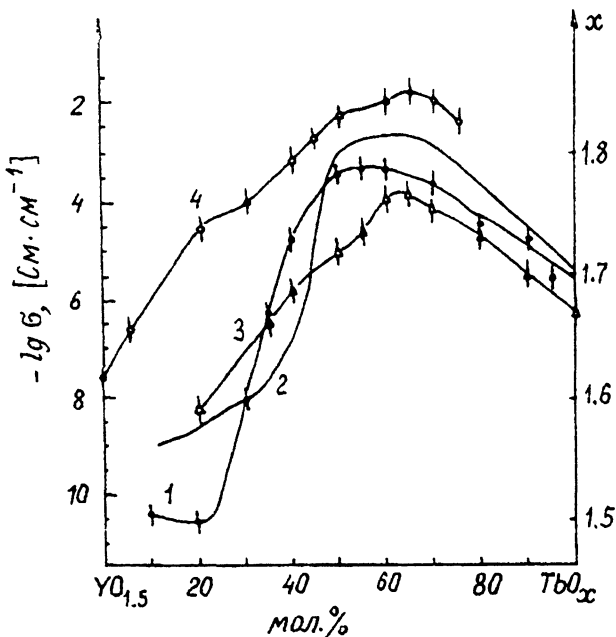


Рис. 3. Концентрационные зависимости индекса окисления  $x$  по результатам термомассометрического (1), рентгеноспектрального (2) и химического йодометрического (3) анализов, удельной электропроводности (4).

где  $\alpha$  — степень превращения вещества ( $0 \leq \alpha \leq 1$ );  $a_0$  — начальная скорость;  $a_1$  — коэффициент ускорения;  $l = 1.2$  — показатель степени, полученный методом подбора.

Это уравнение описывает кинетические кривые окисления твердых растворов с учетом автокаталитического характера этого процесса [7]. В таблице представлены коэффициенты для уравнения (1), рассчитанные из экспериментальных данных с помощью разработанной программы в системах  $YO_{1.5}-PrO_x$  и  $YO_{1.5}-TbO_x$ . Видно, что с увеличением температуры для каждого состава в обеих системах максимальная скорость  $V_{max}$  (максимальная скорость рассчитана из дифференциального уравнения (1)) увеличивается; величины скоростей для твердых растворов на основе  $PrO_x$  и  $TbO_x$  различаются по величине более чем в 2–4 раза. Скорость увеличивается также с увеличением степени окисления празеодима или тербия в твердых растворах (рис. 2, 3). Это, видимо, связано с повышенной подвижностью атомов кислорода, слабо связанных с этими ионами в кластерах, а также со структурными особенностями твердых растворов.

Предварительно по уравнению Ерофеева-Авраами  $\alpha = 1 - l^{-k\epsilon^h}$  был рассчитан показатель  $n$  по результатам из-

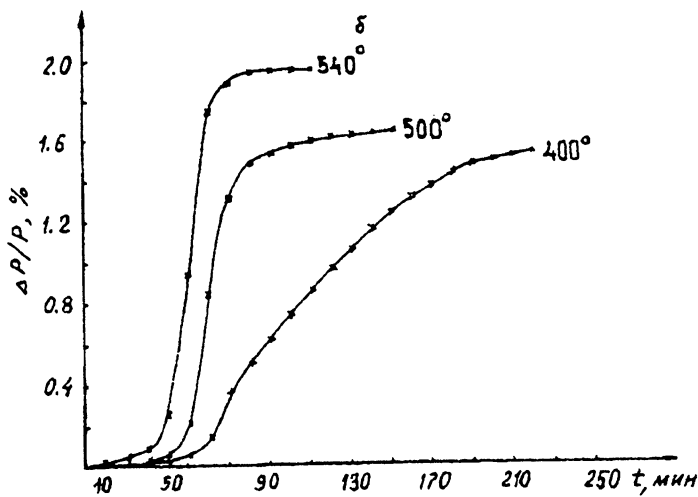
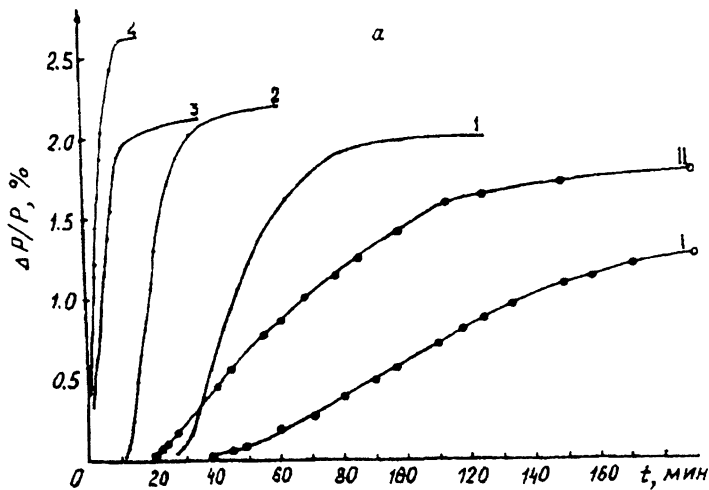


Рис. 4. а — кинетические кривые процесса окисления оксида празеодима в системе  $YO_{1.5}-PrO_x$  (образец состава, мол.%):  $50YO_{1.5}+50PrO_x$ : I — 360, II — 380°С;  $40YO_{1.5}+60PrO_x$ : I — 360, 2 — 380, 3 — 410, 4 — 420°С; б — кинетические кривые окисления образца твердого раствора исходного состава  $(TbO_{1.5})_{0.70}(YO_{1.5})_{0.30}$ .

учения кинетики окисления твердых растворов как на основе оксида празеодима, так и оксида тербия [8]. Значение параметра  $n < 0.5$  указывает на то, что лимитирующим фактором окислительного процесса является химическая реакция присоединения кислорода.

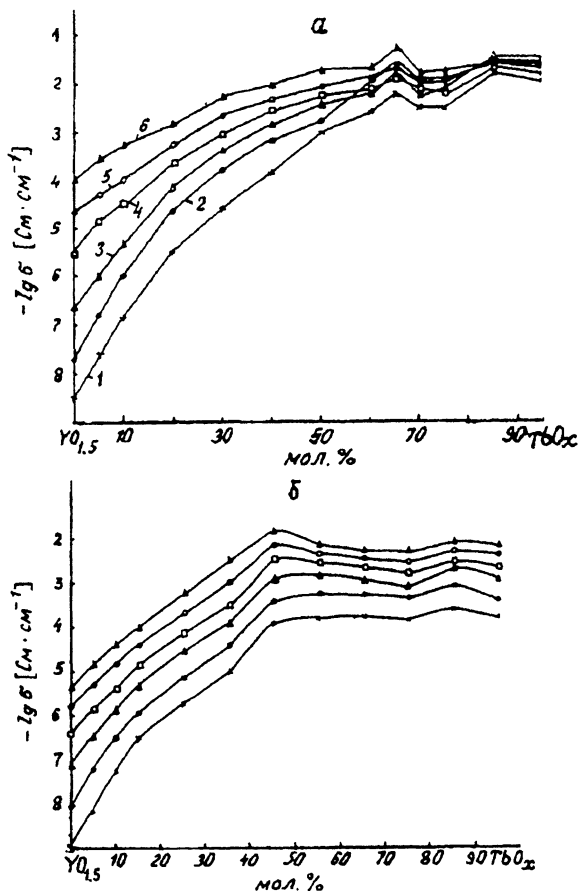


Рис. 5. Изотермы удельной электропроводности твердых растворов в системе  $(\text{TbO}_x)_y(\text{Y}_{0.5})_{1-y}$  на воздухе (а) и в атмосфере аргона (б). Обозначения: 1 —  $400^\circ\text{C}$ , 2 —  $600^\circ\text{C}$ , 3 —  $800^\circ\text{C}$ , 4 —  $1000^\circ\text{C}$ , 5 —  $1200^\circ\text{C}$ , 6 —  $1400^\circ\text{C}$ .

Параллельно с окислительно-восстановительными процессами были исследованы электрические свойства твердых растворов. На рис. 5, а, б представлены изотермы изменения удельной электропроводности в зависимости от состава твердых растворов на воздухе и в атмосфере аргона. Как видно из рис. 5, значения электропроводности возрастают с увеличением концентрации оксида тербия, что связано с тем, что тербий частично переходит в 4-валентное состояние и доля электронной проводимости резко возрастает (она составляет  $\sim 96\%$  для состава с содержанием 95 мол.%  $\text{TbO}_x$ ). Сравнивая рис. 5, а и б, можно убедиться в том, что удельная электропроводность большинства состава

№ п/п	Состав, %	$T^{\circ}C$	$a_0$	$a_1$	$V_{max}$
1.	$YO_{1.5}-PrO_x$ 50-50	410	$1.166 \cdot 10^{-2}$	$1.567 \cdot 10^{-1}$	$3.88 \cdot 10^{-2}$
2.	$YO_{1.5}-PrO_x$ 50-50	430	$7.526 \cdot 10^{-3}$	$1.788 \cdot 10^{-1}$	$4.07 \cdot 10^{-2}$
3.	$YO_{1.5}-PrO_x$ 40-60	360	$3.965 \cdot 10^{-3}$	$1.042 \cdot 10^{-1}$	$2.42 \cdot 10^{-2}$
4.	$YO_{1.5}-PrO_x$ 40-60	380	$4.357 \cdot 10^{-3}$	$1.244 \cdot 10^{-1}$	$2.85 \cdot 10^{-2}$
5.	$YO_{1.5}-PrO_x$ 40-60	400	$1.21 \cdot 10^{-2}$	$9.25 \cdot 10^{-2}$	$2.98 \cdot 10^{-2}$
1.	$YO_{1.5}-TbO_x$ 50-50	400	$1.376 \cdot 10^{-3}$	$5.27 \cdot 10^{-2}$	$1.22 \cdot 10^{-2}$
2.	$YO_{1.5}-TbO_x$ 50-50	500	$1.073 \cdot 10^{-3}$	$1.34 \cdot 10^{-1}$	$2.94 \cdot 10^{-2}$
3.	$YO_{1.5}-TbO_x$ 30-70	400	$2.69 \cdot 10^{-3}$	$3.54 \cdot 10^{-2}$	$9.06 \cdot 10^{-3}$
4.	$YO_{1.5}-TbO_x$ 30-70	500	$3.1 \cdot 10^{-3}$	$1.45 \cdot 10^{-1}$	$3.18 \cdot 10^{-2}$

вов в атмосфере аргона ( $P_{O_2} = 1 \text{ Па}$ ) меньше, чем на воздухе при  $1000-1400^{\circ}C$  на порядок величины и еще более в интервале  $400-800^{\circ}C$ . Такое различие обусловлено тем, что в аргоне тербий находится преимущественно в 3-валентном состоянии, а на воздухе доля 4-валентного состояния тербия возрастает. Максимальное значение электронной проводимости при  $400-1000^{\circ}C$  установлено у твердого раствора  $(TbO_x)_{0.65}(YO_{1.5})_{0.35}$ , в котором тербий находится в максимальном состоянии окисления. Обнаружен значительный гистерезис в интервале температур  $600-800^{\circ}C$  между кривыми нагревания и охлаждения, что соответствует наличию гистерезиса окислительно-восстановительных и структурных превращений в системе ( $C \rightarrow F$  структурное превращение).

Установленная таким образом зависимость величины удельной электропроводности твердых растворов в системе оксид иттрия-оксид тербия от парциального давления кислорода в газовой среде позволила предложить эти материалы в качестве газовых сенсоров в различных устройствах экологического контроля [9].

## Список литературы

- [1] Мосевич А.Н., Тихонов П.А., Зайцев Ю.М., Кравчинская М.В., Макаров Л.Л. // Ж. неорганич. химии. 1986. Т. 31. В. 10. С. 2457-2461.
- [2] Юсупова С.Г., Глушкова В.Б., Тихонов П.А., Мосевич А.Н., Калинина М.В. // Ж. Физич. химии. 1988. Т. XII. С. 2534-2539.
- [3] Глушкова В.Б., Адылов Г.Т., Юсупова С.Г., Сигалов Л.М., Кравчинская М.В., Рахимов Р.Х. // Неорганические материалы. 1988. Т. 24. N 5. С. 795-799.
- [4] Hyde V.G., Veep D.J.M., Eyring L. // Rare Earth Research II. 1964. P. 277-296.
- [5] Кравчинская М.В., Тихонов П.А., Мерезжинский К.Ю. // Тез. докл. V Всесоюзн. совещ. по высокотемперат. химии силикатов и окислов. Л., 1982. С. 189-191.
- [6] Тихонов П.А., Мосевич А.Н., Макаров Л.Л., Лоцилов С.Б., Кравчинская М.В., Зайцев Ю.М. ДАН СССР. 1988. Т. 298. N 1. С. 152-153.
- [7] Поляков В.О., Тихонов П.А., Кравчинская М.В., Дмитриевский А.Б. ЛТИ им. Ленсовета. Деп. в ВИНТИ. М., 1986.
- [8] Кравчинская М.В. Диссертация на соискание канд. хим. наук. Л., ИХС АН СССР им. И.В. Гребенщикова.
- [9] Попов В.П., Кравчинская М.В., Юсупова С.Г., Тихонов П.А., Глушкова В.Б. Чувствительный элемент для датчика давления кислорода. Патент № 1373101, зарег. в Госуд. реестре изобретений 30.03.92 г. Приоритет от 18 апреля 1986 г.

Поступило в Редакцию  
31 января 1996 г.