

УДК 544.41: 544.344-16 / 544.6.018

В. Ф. Зинченко, Л. В. Садковская, Е. М. Менчук

КИНЕТИКА ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ И ИОННО-ЭЛЕКТРОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В ОКСИДНЫХ СИСТЕМАХ

Розглянуто загальні феноменологічні принципи кінетики твердофазових реакцій з утворенням шару оксидів. Установлено окремі випадки кінетичних рівнянь при різних граничних умовах і механізмах реакцій. Установлено взаємозв'язок між швидкістю твердофазових реакцій в оксидних системах і співвідношенням іонної й електронної компонент їх провідності. Показано, що оптимальною умовою для перебігу твердофазової реакції є приблизний паритет іонної й електронної компонент. Описано загальні принципи експериментального визначення складових провідності в оксидних системах. Запропоновано метод застосування високотемпературної кондуктометрії для визначення кінетичних параметрів твердофазових реакцій та ступеню стабілізації валентних станів елементів у складнооксидних системах.

Ключові слова: кінетика, твердофазові реакції, оксидні системи, іонно-електронна провідність, високотемпературна кондуктометрія

Введение

Твердофазные реакции чрезвычайно разнообразны по природе и агрегатному состоянию как реагентов, так и продуктов реакций. Поэтому описание механизмов и кинетики таких реакций отличается разнообразием и достаточной сложностью.

В настоящей работе основное внимание уделяется рассмотрению реакций взаимодействия металла с кислородом, то есть, твердофазным реакциям в оксидных системах. Такие реакции сводятся к транспорту частиц (ионов, электронов) через слой продуктов реакции, то есть оксидов металлов, как это показано на схеме (рис. 1). При этом координата отсчитывается от границы раздела M / MX_n ($x = 0$) до границы раздела MX_n / X ($x = L$). Очень важно помнить, что в таких соединениях, как оксиды металлов, с ионно-ковалентным типом связи транспорт частиц фактически обеспечивает ионную κ_i и электронную κ_e проводимости. Согласно принципам термодинамики необратимых процессов, скорость любого процесса считается прямо пропорциональной некоей "движущей силе" (ΔG), за которую принимают изменение свободной энергии Гиббса за единицу продукта реакции и обратно пропорциональной некоему

© Зинченко Віктор Федосійович, завідувач відділу хімії функціональних неорганічних матеріалів Фізико-хімічного інституту ім. О.В. Богатського НАН України, доктор хімічних наук, професор, працює в галузі неорганічної хімії твердої речовини; Садковська Людмила Василівна — співробітник цього ж інституту; Менчук Катерина Максимівна — кандидат хімічних наук, доцент кафедри Одеського національного медичного університету.

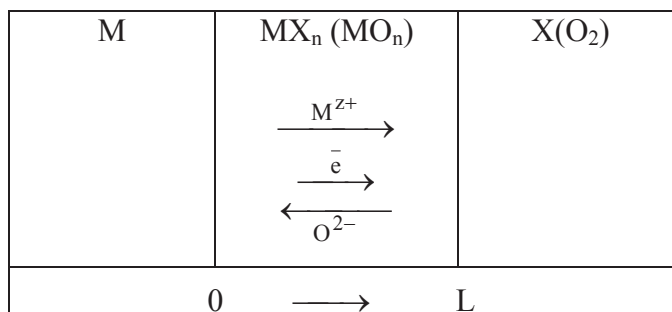


Рис. 1. Схема движения частиц через слой оксида при твердофазной реакции [1]

“эффективному сопротивлению” реакции (R^*), т.е.:

$$v = \frac{dL}{d\tau} = -\frac{\Delta G}{R^*} \quad (1)$$

Предполагается, что сопротивление реакции состоит из двух слагаемых: из контактного сопротивления R_s на границе раздела фаз (считается не зависящим от толщины слоя продукта реакции) и R_v^* — сопротивления реакции диффузии реагентов через слой продукта, пропорционального его толщине, т.е. $R_v^* = \rho L$, где ρ — удельное сопротивление. Тогда уравнение (1) записывается в следующем виде:

$$\frac{dL}{d\tau} = -\frac{\Delta G}{R_s + \rho L} \quad (2)$$

Решение указанного дифференциального уравнения приводит к вырождению:

$$\frac{L^2}{K_p} + \frac{L}{K_l} = \tau, \quad (3)$$

где введены обозначения $K_p = -\frac{2\Delta G}{\rho}$, $K_l = -\frac{\Delta G}{R_s}$.

Рассмотрим два предельных случая:

1. Толщина фазы продукта незначительна, т.е. $L \rightarrow 0$. Этот случай отвечает начальной стадии реакции, когда $R_v^* \ll R_s^*$. В этом случае в выражении (3) первым слагаемым можно пренебречь и записать его в следующем виде:

$$L = K_l \tau, \quad (4)$$

то есть толщина слоя продукта растет пропорционально времени, поэтому уравнение (5) получило название линейного закона.

2. Толщина фазы продукта значительна, то есть $L \rightarrow \infty$. В этом случае $R_v^* \gg R_s^*$, и можно пренебречь вторым слагаемым уравнения (3), и оно может быть записано в виде:

$$L^2 = K_1\tau \text{ или } L = \sqrt{K_p\tau}. \quad (5)$$

Это соотношение было получено эмпирическим путем Тамманом и получило название "параболического закона" роста твердой фазы. Наиболее разработанными моделями механизма взаимодействия твердых веществ в порошкообразном (мелкодисперсном) состоянии являются диффузионные модели, основанные на предположении о том, что лимитирующей стадией процесса является объемная диффузия реагентов через слой продукта реакции (т.е. в области действия параболического закона). В модели Яндера [2] предполагается, что порошкообразные реагенты состоят из одинаковых сферических частиц, причем размеры частиц одного из реагентов заметно преобладают. В этом случае получается следующее уравнение:

$$(1 - \sqrt[3]{1 - \alpha})^2 = k_1\tau, \quad (6)$$

где α — степень превращения реагентов в продукт реакции.

Взаимосвязь скорости твердофазной реакции с ионно-электронной проводимостью

Реакцию взаимодействия оксидов можно рассматривать как работу гальванического элемента, поверхности раздела которого поддерживаются при различном химическом потенциале неметаллического компонента. При диффузии катионов и электронов внутри слоя сложного оксида создается градиент электрического потенциала, величина которого равна:

$$\nabla\varphi = \sum \frac{v_i}{z_i} \nabla\mu_i + \frac{v_e}{e} \nabla\mu_e, \quad (7)$$

где v_i, v_e — доли проводимости ионов κ_i и электронов κ_e , равные, соответственно: $v_i = \frac{\kappa_i}{\kappa_i + \kappa_e}$, $v_e = \frac{\kappa_e}{\kappa_i + \kappa_e}$, а $\nabla\mu_i, \nabla\mu_e$ — градиенты химических потенциалов ионов и электронов.

Общее уравнение для потока частиц k -сорта записывается в виде:

$$J_k = -\frac{\kappa_k}{q_k} (\nabla\mu_k + q_k \nabla\varphi). \quad (8)$$

В соответствии с предположением Вагнера о локальном термодинамическом равновесии на межфазных границах можно считать правую часть уравнения не зависящей от времени, и для области закона Таммана записать:

$$K_p = \frac{2}{z_M z_X e^2 N_M} \int_{\mu_X(0)}^{\mu_X(L)} \frac{\kappa_i \kappa_e}{\kappa_i + \kappa_e} d\mu_X. \quad (9)$$

Далее представим интеграл с помощью теоремы о среднем значении в виде:

$$\int_{\mu_X(0)}^{\mu_X(L)} \frac{\kappa_i \kappa_e}{\kappa_i + \kappa_e} d\mu_X = \frac{\bar{\kappa}_i \bar{\kappa}_e}{\bar{\kappa}_i + \bar{\kappa}_e} [\mu_X(L) - \mu_X(0)]. \quad (10)$$

$$\text{Отсюда получим } K_p = -\frac{2\Delta G}{z_M^2 e^2 N_M} \frac{\bar{\kappa}_i \bar{\kappa}_e}{\bar{\kappa}_i + \bar{\kappa}_e}. \quad (11)$$

Рассмотрим два предельных случая.

Случай 1. Преобладает электронная проводимость ($\kappa_e \gg \kappa_i$) и тогда можно записать:

$$K_p = -\frac{2\Delta G}{z_M^2 e^2 N_M} \bar{\kappa}_i, \quad (12)$$

то есть кинетика процесса образования продукта определяется его ионной составляющей. С учетом уравнения Нернста–Эйнштейна получаем:

$$K_p = -\frac{2\Delta G}{kT} \left(\bar{D}_M + \frac{z_X}{z_M} \bar{D}_X \right). \quad (13)$$

Случай 2. Преобладает ионная проводимость ($\kappa_i \gg \kappa_e$), и тогда получаем:

$$K_p = -\frac{2\Delta G}{z_M^2 e^2 N_M} \bar{\kappa}_e, \quad (14)$$

то есть процесс определяется уровнем электронной составляющей проводимости. В целом, чем выше уровень ионной и электронной составляющих проводимости, чем ближе они между собой, тем более высокими являются константы скорости образования сложного оксида.

Проанализируем уравнение (11) с точки зрения температурной зависимости K_p . Из формальной кинетики известно:

$$K_p = B \exp(-\Delta E_a / RT), \quad (15)$$

где ΔE_a — энергия активации процесса, B — структурно-позиционный фактор, слабо зависящий от температуры. Если приравнять правые части уравнений (14) и (15) друг другу, получим:

$$B \exp(-\Delta E_a / RT) = -\frac{2\Delta G}{z_M^2 e^2 N_M} \frac{\bar{\kappa}_i \bar{\kappa}_e}{\bar{\kappa}_i + \bar{\kappa}_e}. \quad (16)$$

Ионную и электронную составляющие проводимости можно записать в виде:

$$\kappa_i = \kappa_i^0 \exp(-\Delta E_{\kappa_i} / RT), \quad \kappa_e = \kappa_e^0 \exp(-\Delta E_{\kappa_e} / RT), \quad (17)$$

где κ_i^0, κ_e^0 — предэкспоненциальные множители, $\Delta E_{\kappa_i}, \Delta E_{\kappa_e}$ — энергии активации ионной и электронной составляющих проводимости, соответственно.

Как показано ранее, для суммарной электропроводности ее температурную зависимость формально также можно записать в виде экспоненты, т.е.

$$\kappa = \kappa_i + \kappa_e = \kappa_0^* \exp(-\Delta E_{\kappa}^* / RT), \quad (18)$$

где ΔE_{κ}^* — эффективная величина энергии активации общей проводимости, связанная с истинными значениями энергий активации для каждой из составляющих соотношением:

$$\Delta E_{\kappa}^* = v_i \Delta E_{\kappa_i} + v_e \Delta E_{\kappa_e}. \quad (19)$$

После преобразования уравнения (16) с учетом уравнения (19) получим:

$$\Delta E_a = \Delta E_{\kappa_i} v_e + \Delta E_{\kappa_e} \cdot v_i \quad (20)$$

Отсюда можно сделать вывод, что при условии, что $v_i = 0,5$, значения ΔE_a и ΔE_{κ}^* должны совпадать, то есть скорость реакции твердофазного синтеза изменяется с температурой симбатно температурной зависимости электропроводности. В случае, когда значительно преобладает электронная проводимость (однако, при сохранении полупроводникового типа), т.е. при $v_i \rightarrow 0$, оказывается, что $\Delta E_a \approx \Delta E_{\kappa_i}$, а $\Delta E_{\kappa}^* \approx \Delta E_{\kappa_e}$. Поскольку обычно $\Delta E_{\kappa_i} \ll \Delta E_{\kappa_e}$, то в этом случае $\Delta E_a \ll \Delta E_{\kappa}^*$, то есть температурная зависимости скорости реакции твердофазного синтеза выражена гораздо слабее по сравнению с таковой для электропроводности.

Противоположная картина должна наблюдаться в случае преобладания ионной составляющей проводимости, т.е. $v_i \rightarrow 1$. В этом случае $\Delta E_a \approx \Delta E_{\kappa_e}$, а $\Delta E_{\kappa}^* \approx \Delta E_{\kappa_i}$, т.е. $\Delta E_a > \Delta E_{\kappa}^*$, и температурная зависимость скорости реакции твердофазного синтеза выражена сильнее по сравнению с таковой для электропроводности.

Определение ионной и электронной составляющих проводимости материалов

Поскольку кинетика твердофазных реакций, как показано выше, в значительной степени определяется соотношением ионной и электронной составляющих проводимости, представляется важной задача определения отдельных составляющих либо их доли в общей проводимости.

К настоящему времени разработано довольно большое число экспериментальных методов определения величин v_i и v_e . Они подразделяются на два вида: прямые методы и косвенные.

К *прямым методам* относятся различные модификации метода Тубандта, которые сводятся к измерению количества вещества, подвергнувшегося электрохимическому превращению в процессе протекания постоянного электрического тока через образец проводника. В этом случае:

$$v_i = \frac{n}{z F q}, \quad (21)$$

где n — количество преобразованного в электрохимическом процессе вещества, z — число электронов, участвующих в элементарном химическом акте, F — число Фарадея, q — количество электричества, прошедшего через образец. Недостатком метода Тубандта являются значительные трудности его экспериментального исполнения.

Другим *прямым методом*, лишенным недостатков метода Тубандта и обладающим большой экспрессностью, является метод, основанный на использовании блокирующих электродов либо ионных фильтров, позволяющий измерять отдельно электронный и ионный токи. Так, блокирующие электроды в случае оксидных материалов могут быть выполнены из платины либо другого индифферентного материала. При небольших напряжениях ($U \ll U_d$, где U_d — напряжение разложения вещества) они пропускают только электронный ток и позволяют определять только электронную составляющую проводимости. Ионными фильтрами служат таблетки твердых электролитов, проводящих ток по соответствующим ионам, но не пропускающих электронные носители. В стационарном состоянии выполняются соотношения:

$$v_e = \frac{i_s}{i_0}, \quad v_i = \frac{i_s}{i_0} \quad (U = \text{const}), \quad (22)$$

где i_s , i_0 — соответственно, стационарное и начальное значения постоянного тока.

Из *косвенных методов* следует отметить два основных: а) метод электропроводности и б) метод ЭДС концентрационных гальванических элементов. Первый из указанных методов основан на том факте, что ионная составляющая проводимости слабо зависит от отклонения от стехиометрического соотношения металл-неметалл, в то же время как электронная (дырочная) является функцией степени отклонения состава. Для оксидов мерой такого отклонения служит парциальное давление кислорода. Величина отклонения от стехиометрии различна для различных температур и зависит от природы оксида. В соответствии с теорией разупорядочения для оксидов можно записать:

$$\kappa_e = AP_{O_2}^{1/m}. \quad (23)$$

где A , m — постоянные величины, зависящие от природы оксида и температуры. Тогда общая электропроводность составляет:

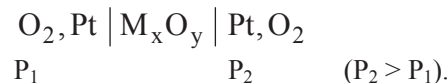
$$\kappa = \kappa_i + \kappa_e = \kappa_i + AP_{O_2}^{1/m}. \quad (24)$$

Путем дифференцирования указанного выражения по парциальному давлению получим:

$$d\kappa / dP_{O_2} = A / m P_{O_2}^{1/m-1}. \quad (25)$$

Построив указанную зависимость в логарифмических координатах, можно найти значения m и A , а отсюда — и величину κ_e , а значит и v_e .

Метод электродвижущих сил (ЭДС) был предложен Вагнером и в настоящее время является самым распространенным. Один из вариантов (в случае оксидных материалов) заключается в измерении ЭДС газового концентрационного элемента типа:



После преобразования уравнения Вагнера и интегрирования получим в первом приближении выражение для ЭДС:

$$E = \frac{RT}{4F} \bar{\nu}_i \ln \frac{P_2}{P_1} = \bar{\nu}_i E^\circ \quad (26)$$

где $\bar{\nu}_i$ — среднее значение ионной доли проводимости в образце. Для оксидных систем удовлетворительные результаты достигаются при условии, что один электрод ячейки находится в воздухе ($P_{\text{O}_2} \approx 0,21$ атм.), а с другой — в кислороде при атмосферном давлении ($P_{\text{O}_2} \approx 1$ атм.).

Изучение кинетики твердофазных реакций методом высокотемпературной кондуктометрии

Для изучения кинетики твердофазных реакций используют два типа методов: периодические и непрерывные. Представляет интерес такой непрерывный метод изучения кинетики твердофазных реакций, как высокотемпературная кондуктометрия. Он особенно эффективен, когда один или оба реагента обладают высокой проводимостью, а продукт — низкой (либо наоборот). Рассмотрим подробнее указанный метод. В качестве простейшей модели выберем две длинномерные таблетки из простых оксидов A и B , образующих при взаимодействии сложный оксид AB . Предполагается, что таблетки отполированы и плотно прижаты друг к другу.

Сопротивление системы в начальный момент определяется выражением:

$$R = R_A + R_B + R_{A/B}, \quad (27)$$

где $R_{A/B}$ — сопротивление границы раздела фаз A и B . С учетом известного соотношения $R = \rho l/s$ можно записать для изменения сопротивления:

$$\Delta R = \frac{1}{s} \left[\rho_A (l'_A - l_A) + \rho_B (l'_B - l_B) + \rho_{AB} l_{AB} \right] + R_{A/AB} + R_{B/AB} - R_{A/B} \quad (28)$$

Если пренебречь различием плотностей соединения AB и реагентов, то можно записать:

$$\begin{aligned} l_{AB} &= (l_A + l_B) - (l'_A + l'_B), \text{ и если } l_A = l_B = l, \text{ то} \\ l_{AB} &= 2l - (l'_A + l'_B). \end{aligned} \quad (29)$$

Случай 1. Значения $\rho_A \approx \rho_B$, причем они довольно малы, т.е. исходные оксиды обладают, весьма высокой ионно-электронной проводимостью; в то же время продукт реакции (сложный оксид) является высокоомным, то есть $\rho_{AB} \gg \rho_{A(B)}$. Этому случаю отвечает, например, система $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$. Тогда при достаточной толщине слоя продукта, l_{AB} значениями контактных сопро-

тивлений можно пренебречь и записать выражение для изменения сопротивления в виде:

$$\Delta R = \frac{1}{s} [\rho_{A(B)} (2l - l_{AB}) + \rho_{AB} l_{AB}]. \quad (30)$$

Скорость изменения сопротивления v_R в этом случае можно выразить соотношением:

$$v_R = \frac{dR}{d\tau} = \frac{d(R + \Delta R)}{d\tau} = \frac{1}{s} (\rho_{AB} - \rho_{A(B)}) \frac{dl_{AB}}{d\tau}. \quad (31)$$

Если учесть, что рост слоя AB в этот промежуток времени осуществляется по параболическому закону, то есть $l_{AB}^2 = K_p \tau$, то вышеприведенное выражение преобразуется следующим образом:

$$\frac{dR}{d\tau} = \frac{1}{2s} (\rho_{AB} - \rho_{A(B)}) \sqrt{\frac{K_p}{\tau}}. \quad (32)$$

$$\text{откуда} \quad K_p = \left(\frac{s \, dR / d\tau}{\rho_{AB} - \rho_{A(B)}} \right)^2 \tau \approx \left(\frac{s \, dR / d\tau}{\rho_{AB}} \right)^2. \quad (33)$$

Случай 2. Один из реагентов (А) обладает заметно меньшим удельным сопротивлением как по сравнению со вторым компонентом (В), так и по сравнению со сложным оксидом (АВ), т. е. $\rho_A \ll \rho_B \approx \rho_{AB}$ (например, система $Pt_2O_3-ZrO_2$). В этом случае получается аналогичное (33) выражение с той лишь разницей, что компонент В не фигурирует в выражении для скорости изменения сопротивления. Знак скорости $dR / d\tau$ (положительный) сохраняется.

Случай 3. Удельное сопротивление продукта реакции значительно меньше, чем для каждого из реагентов, то есть $\rho_{AB} \ll \rho_A \approx \rho_B$. Примером может служить, например, система $Eu_2O_3-Cr_2O_3$. В этом случае, естественно, суммарное сопротивление в ходе реакции уменьшается, и знак $dR / d\tau$ изменяется на отрицательный.

В случае взаимодействия реагентов в поликристаллическом состоянии, то есть пресованных порошкообразных смесей задача значительно усложняется. Вначале воспользуемся уравнением формальной кинетики, которое в общем виде выглядит следующим образом:

$$\frac{1}{1-n} [1 - (1-\alpha)^{1-n}] = k\tau, \quad (34)$$

где n — эффективная величина, аналогичная порядку химической реакции в молекулярных системах. Аналитическое решение этого уравнения в общем виде невозможно, возможны лишь частные решения либо решение в численном виде. В данном разделе представляется необходимым выразить величину α через значения параметров проводимости реагентов и продукта реакции. Если степень дисперсности порошка достаточно велика, то эффективная величина электропроводности гетерогенной системы (k^*) может быть описана формулой Пуанкаре, т.е.

$$\kappa^* = w_A \kappa_A + w_B \kappa_B + w_{AB} \cdot \kappa_{AB}, \quad (35)$$

где w_A, w_B, w_{AB} — массовые доли реагентов и продукта реакции.

Если принять, что $w_A \approx w_B$, то $w_{AB} = 1 - 2w_{A(B)}$. В состоянии, далеко от полного завершения процесса, можно записать, что $\alpha = a w_{AB}$, где a — коэффициент пересчета от массовой к молярной доле. Отсюда $w_{AB} = \frac{\alpha}{a}$; $w_A = w_B = \frac{1 - w_{AB}}{2} = \frac{1 - \alpha/a}{2} = \frac{a - \alpha}{2a}$. Тогда уравнение (35) записывается в следующем виде:

$$\kappa^* = \left(\frac{a - \alpha}{2a} \right) (\kappa_A + \kappa_B) + \kappa_{AB} \frac{\alpha}{a} = \frac{\kappa_A + \kappa_B}{2} + \frac{\alpha}{a} \left(\kappa_{AB} - \frac{\kappa_A + \kappa_B}{2} \right). \quad (36)$$

Если обозначить $\frac{\kappa_A + \kappa_B}{2} = \bar{\kappa}_{\text{реар.}}$, то в окончательном виде получим:

$$\kappa^* = \bar{\kappa}_{\text{реар.}} + \frac{\alpha}{a} (\kappa_{AB} - \bar{\kappa}_{\text{реар.}}). \quad 37$$

Приведенное соотношение справедливо лишь при близких молярных массах, плотностях и электропроводностях реагирующих веществ. Для начальной стадии процесса, когда α очень невелико, (т. е. $\alpha \ll 1$), уравнение (34) сводится к виду:

$$\frac{\tau (\kappa_{AB} - \bar{\kappa}_{\text{реар.}})}{(\kappa^* - \bar{\kappa}_{\text{реар.}}) a} = \frac{1}{k} - \frac{n}{2} \tau. \quad (38)$$

Если электропроводность сложного оксида, как это обычно имеет место, значительно ниже, чем у исходных реагентов, т.е. $\kappa_{AB} \ll \bar{\kappa}_{\text{реар.}}$, то уравнение (38) упрощается, и в случае выполнимости уравнения Яндера можно записать:

$$\left(1 - \sqrt[3]{\frac{a (\kappa^* - \bar{\kappa}_{\text{реар.}})}{(\kappa_{AB} - \bar{\kappa}_{\text{реар.}})}} \right)^2 = k_1 \tau. \quad (39)$$

Оценка взаимодействия в сложных оксидах методом высокотемпературной кондуктометрии

В процессе взаимодействия простых оксидов между собой с образованием сложных оксидов (соединений либо частично упорядоченных твердых растворов) происходит стабилизация (либо, наоборот дестабилизация) валентного состояния элементов в данном оксиде в зависимости от типа его химической координации (т.е. внешнесферном или внутрисферном положении в кристаллической структуре). Последняя определяется донорно-акцепторными (кислотно-основными) характеристиками оксида, которые, в свою очередь, определяются структурно-энергетическими параметрами связей металл-кислород (ионность и длина связи, жесткость связи и др.). Обычно в случае оксида-донора стабилизируется его наи-

более устойчивое из низших валентных состояний, а в случае оксида-акцептора — наиболее устойчивое из его высших валентных состояний либо дестабилизируется промежуточное валентное состояние. Стабилизация валентного состояния должна приводить к уменьшению электронной (дырочной) компоненты его проводимости. Обратное явление должно наблюдаться при дестабилизации валентного состояния оксида. Изменение ионной составляющей проводимости при этом не столь существенно; обычно при образовании соединения она несколько уменьшается, а при образовании неупорядоченных твердых растворов возрастает. Поскольку при взаимодействии оксидов фиксируется общий эффект изменения электропроводности, было предложен параметр, отражающий степень отклонения величины электропроводности от его аддитивной величины для обоих оксидов:

$$\gamma = \kappa^* / \kappa, \quad (40)$$

где κ — соответственно, величина электропроводности сложного оксида и гипотетической гомогенной поликристаллической смеси простых оксидов, не взаимодействующих химически при данной температуре. Для приближенной оценки κ^* можно воспользоваться видоизмененным уравнением Пуанкаре (35) в начальный момент времени, т.е. до начала взаимодействия:

$$\kappa^* = w_A \kappa_A + w_B \kappa_B. \quad (41)$$

Данные по электропроводности простых оксидов при высоких температурах взяты из работ [1, 3]. Рассчитанные таким образом величины γ для различных сложных оксидов лантанидов приведены в табл. 1.

Таблица 1

**Значения коэффициента высокотемпературной электропроводности
сложных оксидов [4–6]**

$\text{Ln}_x\text{M}_y\text{O}_z$ Ln	$\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (1473 K)	$\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (1573 K)	$\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (1473 K)	$\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (1473 K)	LnCrO_3 (1273 K)
La	–	37	–	67,8	0,04
Pr	986	–	1821	3080	72,2
Nd	563	640	5,97	17,6	0,44
Sm	631	–	2,27	5,27	0,34
Eu	631	115	0,62	0,48	0,05
Gd	708	78	–	0,04	0,05
Tb	1427	3800	154	199	12,9
Dy	829	–	0,07	0,09	0,04
Ho	1335	–	0,16	0,15	0,07
Er	7380	–	0,06	0,06	0,14
Tm	1289	–	0,49	1,06	0,04
Yb	1200	–	–	2,85	0,19
Lu	746	–	–	1,03	0,02

Как следует из представленных в табл. 1 данных, для всех сложных оксидов празеодима и тербия значения γ достигает значительных величин — десятков, сотен и тысяч. Это связано с тем, что простые оксиды празеодима и тербия обладают значительной электронной проводимостью, обусловленной значительной нестехиометричностью указанных оксидов, формулу которых правильнее записывать в виде $\text{Pr}(\text{Tb})_2\text{O}_{3+\delta}$, где $0 < \delta < 1$. Что же касается сложных оксидов остальных лантанидов и р-, d-металлов, их можно подразделить условно на 3 группы: а) сложные оксиды типа прочных соединений (дицирконаты и дититанаты), для которых величина γ значительна (десятки – тысячи). В этом случае происходит одновременная стабилизация валентного состояния как лантанида $\text{Ln}(\text{III})$, так и р-, d-металла ($\text{Sn}(\text{IV})$, $\text{Ti}(\text{IV})$); б) сложные оксиды типа непрочных соединений и частично упорядоченных твердых растворов (дицирконаты и дигафнаты), значения γ которых составляет десятые (сотые) доли — единицы. При этом структурное разупорядочение соединений, по видимому, приводит к значительному увеличению подвижности кислородных анионов и, как следствие, росту ионной проводимости, что в некоторых случаях перекрывает уменьшение электронной проводимости за счет стабилизации валентного состояния $\text{Ln}(\text{III})$; в) сложные оксиды (хромиты), величина γ которых (исключая PrCrO_3 и TbCrO_3) заметно ниже 1. В этом случае дестабилизация валентного состояния $\text{Cr}(\text{III})$ в сторону более высоких валентных состояний, видимо, заметно перекрывает стабилизацию валентного состояния $\text{Ln}(\text{III})$, что приводит к значительному увеличению электронной проводимости в сложном оксиде.

Выводы

Проведен анализ литературных данных, касающихся общих принципов кинетики твердофазных реакций, образования оксидов, показана ограниченность имеющихся моделей для описания реакций синтеза сложнооксидных соединений. Показана принципиальная взаимосвязь между процессами твердофазного синтеза и ионно-электронной проводимостью оксидных материалов. Установлено, что в случае примерного паритета ионной и электронной составляющих проводимости энергия активации реакции синтеза и проводимости близки между собой. Проведен анализ экспериментальных методов определения чисел переноса зарядов различной природы в оксидных материалах. Показана возможность применения метода высокотемпературной кондуктометрии для оценки кинетических параметров непосредственно в ходе твердофазных реакций, разработаны модельные представления и выведены соответствующие соотношения. Установлена возможность применения метода высокотемпературной кондуктометрии для оценки глубины взаимодействия простых оксидов и степени стабилизации валентного состояния металлов в сложных оксидах. Рассчитанный коэффициент высокотемпературной электропроводности составляет для различных сложных оксидов от тысяч до сотых долей и определяется природой, как исходных простых оксидов, так и сложнооксидных композиций.

Рассмотрены общие феноменологические принципы кинетики твердофазных реакций с образованием слоя оксидов. Установлены частные случаи кинетических уравнений при различных предельных условиях и механизмах реакций. Установлена взаимосвязь между скоростью твердофазных реакций в оксидных системах и соотношением ионной и электронной компонент их проводимости. Показано, что оптимальным условием для протекания твердофазной реакции является примерный паритет ионной и электронной компонент. Описаны общие принципы экспериментального определения составляющих проводимости в оксидных системах. Предложен метод применения высокотемпературной кондуктометрии для определения кинетических параметров твердофазных реакций и степени стабилизации валентных состояний элементов в сложнооксидных системах.

Ключевые слова: кинетика, твердофазные реакции, оксидные системы, ионно-электронная проводимость, высокотемпературная кондуктометрия.

The general phenomenological principles of kinetics of solid-phase reactions with oxide layer formation are considered. Special cases of the kinetic equations are established under various limiting conditions and mechanisms of reactions. The interrelation between the rate of solid-phase reactions in oxides systems and a parity of ionic and electronic components of their conductivity is established. It is shown that an optimum condition for course of solid-phase reactions is the approximate parity of ionic and electronic a component. The general principles of experimental determination of components of conductivity in oxide systems are described. The method of application of high-temperature conductometry for determination of kinetic parameters of solid-phase reactions and degree of stabilisation of valence states of elements in complex oxides systems is offered.

Keywords: kinetics, solid-phase reactions, oxide systems, ionic-electronic conductivity, high-temperature conductometry.

1. Чеботин В. Н. Физическая химия твердого тела. – М.: Наука, 1982. – 320 с.
2. Третьяков Ю. Д. Химия и технология твердофазных материалов / Ю. Д. Третьяков, Х. Лепис. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985. – 256 с.
3. Смакула О. Монокристаллы. Пер. з нім. – К.: Рада, 2000. – 426 с.
4. Минаев И. М. Электрофизические и термоэлектрические характеристики хромитов лантаноидов в высокотемпературной области / И. М. Минаев, Г. А. Тетерин, В. Ф. Зинченко, В. Д. Козлов // Изв. АН СССР, Неорганические материалы. – 1991. – Т. 27, № 6. – С. 1286–1289.
5. Тетерин Г. А. Изучение разупорядочения в сложнооксидных материалах на основе оксидов циркония/гафния и РЗЭ методами ИК спектроскопии и высокотемпературной кондуктометрии / Г. А. Тетерин, Ю. В. Воробьев, В. Ф. Зинченко и др. // Укр. хім. журнал. – 1988. – Т. 54, № 6. – С. 574–577.
6. Зинченко В. Ф. Электромиграционные характеристики и термическая устойчивость дистантов РЗЭ / В. Ф. Зинченко, В. Д. Козлов, Г. А. Тетерин, И. М. Минаев // Изв. АН СССР, Неорганические материалы. – 1989. – Т. 25, № 3. – С. 450–453.