

КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ГИДРОКСИДОВ Y И Sm И СОЕДИНЕНИЯ Sm(OH)₃@Y(OH)₃ С НАНОСТРУКТУРОЙ ЯДРО–ОБОЛОЧКА

© 2021 г. А. В. Сотников*, В. В. Баковец, П. Е. Плюснин

*Институт неорганической химии имени А. В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук,
пр. Академика Лаврентьева 3, Новосибирск, 630090 Россия*

**e-mail: sotnikov@niic.nsc.ru*

Поступило в Редакцию 5 мая 2021 г.

После доработки 15 мая 2021 г.

Принято к печати 20 мая 2021 г.

Исследованы механизмы разложения гидратированных гидроксидов редкоземельных металлов Sm(OH)₃·(H₂O)_{gel}·nH₂O и Y(OH)₃·(H₂O)_{gel}·nH₂O, а также соединения с наноструктурой ядро–оболочка [Sm(OH)₃·(H₂O)_{gel}·nH₂O]_q@[Y(OH)₃·(H₂O)_{gel}·nH₂O]_p. При термической обработке гидроксидов в интервале температур 25–900°C наблюдаются стадии последовательных фазовых превращений. Модель топохимических реакций по Авраами–Ерофееву описывает образование фаз в исследуемых системах с наибольшим коэффициентом корреляции. Изучена кинетика последовательных процессов дегидратации и дегидроксилирования указанных соединений с представлением кинетических уравнений топохимических реакций и расчетом кажущихся энергий активации и предэкспонент реакций. Энергия активации поликонденсации соединения с наноструктурой ядро–оболочка меньше, чем энергия активации поликонденсации индивидуальных гидратов гидроксидов Sm и Y.

Ключевые слова: кинетика дегидроксилирования, модели топохимических реакций, гидроксиды редкоземельных металлов

DOI: 10.31857/S0044460X21070155

Исследование кинетики химических реакций позволяет рассчитать необходимое и достаточное время проведения реакций, определить условия достижения наибольшего выхода [1, 2], описать механизм реакций и выявить последовательность стадий сложного химического процесса [3–6].

Халькогениды редкоземельных металлов обладают потенциалом для широкого применения, например, в качестве высокотемпературных термоэлектрических материалов [7–11]. Среди них известны соединения на основе твердых растворов сульфидов со структурой Th₃P₄ [12–18]. Введение в полупроводник диспрозия γ-модификации (γ-Dy₂S₃) ионов гадолиния Gd³⁺ позволяет суще-

ственно снизить коэффициент теплопроводности за счет дополнительного рассеяния тепла на деформациях решетки [14, 16, 18].

В ближайшем будущем термоэлектрические устройства смогут выиграть конкуренцию по эффективности и стоимости у традиционных электро-механических преобразователей энергии [19–21]. Один из основных путей получения высоких значений термоэлектрической добротности (ZT) – уменьшение коэффициента теплопроводности (κ) [22]. Альтернативный подход к повышению параметра ZT предполагает увеличение коэффициента Зеебека (S) [23]. Сочетание обоих подходов в одном материале представляется более перспективным.

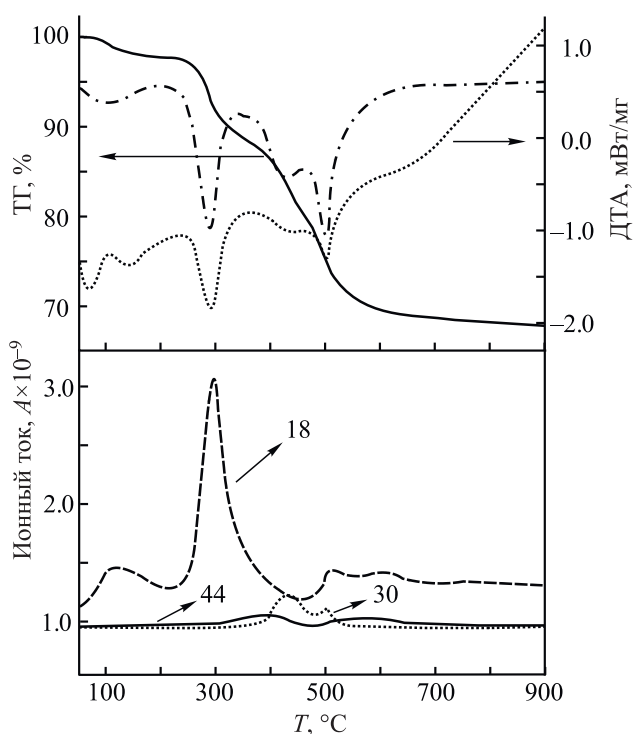


Рис. 1. Кривые термического анализа с МС-кривыми свежеприготовленного образца $Y(OH)_3 \cdot (H_2O)_{gel} \cdot nH_2O$ 2.

Это было успешно осуществлено на образцах PbS, допированных натрием, при введении наноструктурированных включений SrS и CaS [24].

Синтез керамических высокотемпературных композитов с наноструктурой ядро–оболочка на основе оксидов и сульфидов редкоземельных металлов ведется по принципу *гость–хозяин*. *Гость* имеет высокий коэффициент Зеебека и выполняет роль фононного стекла с низкой теплопроводностью, а сетчатая оболочка (*хозяин*) обладает полупроводниковым или металлическим типом проводимости и выполняет роль электронного кристалла. В качестве *хозяина* выступают сульфидные фазы, а в качестве *гостя* – оксиды и оксо-сульфиды редкоземельных металлов.

В качестве объектов исследования нами выбраны оксиды самария и иттрия. Оксид иттрия имеет очень высокий коэффициент Зеебека (~2500 мкВ/К [25]), достаточно низкую теплопроводность и высокое удельное сопротивление. Моносульфид самария имеет достаточно высокую

электропроводность (~3600 См/м [26]), но низкую ЭДС. Сочетание таких особенностей различных компонентов может повысить термоэлектрическую добротность ZT композита за счет контакта наноразмерных слоев с высокими значениями коэффициента Зеебека и электропроводности.

Оксиды редкоземельных металлов получают в виде порошков или пленок, но для синтеза наносоединений со структурой ядро–оболочка золь-гель метод имеет ряд преимуществ: низкая температура синтеза, простота и доступность проведения эксперимента [16, 18]. При использовании золь-гель метода на первом этапе формируется золь и созревает гель гидроксидов [27], в данном случае гидроксидов редкоземельных металлов, с последующей их дегидратацией до оксидов. Обезвоживание гидроксидов металлов – рутинный процесс получения оксидных материалов, однако термическое разложение гидроксида редкоземельного металла представляет собой сложный и многостадийный процесс.

При получении композитов ядро–оболочка с заданными размерами ядер и толщины оболочек важен поиск оптимальных условий синтеза исходных наноксидов для последующего получения сульфидных фаз необходимого состава. На первом этапе необходимо изучить кинетику стадий поликонденсации гидратов гидроксидов редкоземельных металлов до соответствующих оксидов и провести комплексное исследование термической стабильности и кинетических параметров последовательного превращения фаз при термической обработке индивидуальных гидроксидов Sm и Y и их соединений с наноструктурой ядро–оболочка.

Известно немного работ по изучению кинетики дегидроксилирования гидроксидов редкоземельных металлов, например, установлен механизм разложения $Gd(OH)_3 \cdot 0.64H_2O$ и рассчитаны соответствующие кинетические параметры [28]. Подобных исследований для соединений Sm и Y не проводилось. Нами исследованы механизмы и кинетика разложения индивидуальных гидратов гидроксидов $Sm(OH)_3 \cdot (H_2O)_{gel} \cdot nH_2O$ 1, $Y(OH)_3 \cdot (H_2O)_{gel} \cdot nH_2O$ 2 и композита на их основе – $[Sm(OH)_3 \cdot (H_2O)_{gel} \cdot nH_2O]_q @ [Y(OH)_3 \cdot (H_2O)_{gel} \cdot nH_2O]_p$ 3 с наноструктурой ядро–оболочка, найдены кинетические параметры некоторых стадий поликонденсации этих соединений, полученных золь-гель

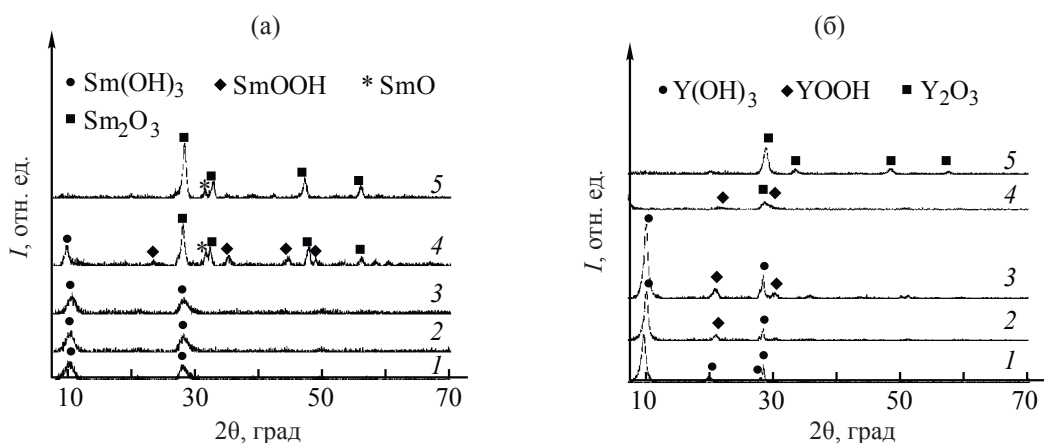


Рис. 2. РФА отожженных образцов $\text{Sm}(\text{OH})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{\text{gel}} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ **1** (а), $\text{Y}(\text{OH})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{\text{gel}} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ **2** (б), выдержка 5 мин при 50 (1), 200 (2), 300 (3), 500 (4), 700°C (5).

синтезом. Фазовые превращения подтверждены методом РФА.

Соединения $\text{Sm}(\text{OH})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{\text{gel}} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (1) и $\text{Y}(\text{OH})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{\text{gel}} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (2). Гидроксидам редкоземельных металлов свойственно присоединять большое количество воды в процессе их синтеза [28]. Кроме того, возможно поглощение углекислого газа с образованием примесей гидратированных фаз гидрокарбонатов редкоземельных металлов [29]. На кривых ТГ наблюдается потеря массы при нагревании образцов в интервале температур до 200°C (рис. 1). Температурный диапазон потери гидратной воды зависит от природы катиона Ln^{3+} [30, 31] и времени предварительной сушки золь-геля.

Разложение гидратов гидроксидов $\text{Ln}(\text{OH})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{\text{gel}} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – сложный многоступенчатый процесс, в котором при увеличении температуры образуются как достаточно устойчивые оксигидроксиды и оксиды лантанидов, так и менее устойчивые промежуточные фазы – переходные гидратные формы гидроксидов, карбонатов и т. д. [30, 31]. Это затрудняет проведение корректного кинетического анализа для некоторых ступеней разложения вследствие протекания параллельного разложения промежуточных или побочных фаз.

Нами определены кинетические параметры стадий удаления гидратной воды из соединений $\text{Ln}(\text{OH})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{\text{gel}} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и дегидроксилирования их до LnOOH и Ln_2O_3 . Конденсированные фазы

зафиксированы методом РФА при определенных температурах (рис. 2) при удалении воды из матриц геля, ксерогеля, гидроксида и т. д.

Разложение гидратов гидроксидов **1** и **2**, полученных золь-гель методом, протекает в несколько ступеней. На рис. 1 представлены кривые термического анализа с масс-спектрометрией (МС-кривыми) свежеприготовленного образца **2**. Согласно данным синхронного термического анализа, на первой ступени разложения при нагревании до температуры порядка 200°C удаляется гидратная вода. Вторая ступень разложения в интервале температур 200–400°C сопровождается эндоэффектом. Основным газообразным продуктом, выделяющимся на первых двух ступенях, – вода. Кроме этого, на второй ступени наблюдается выделение незначительного количества CO_2 в результате разложения остаточных количеств карбонатов, образующихся при синтезе золь-геля [32]. Потеря массы на второй ступени и количество выделяющейся воды свидетельствует об удалении молекул воды, прочно связанной с матрицей гидроксида в объеме геля, и об образовании оксигидроксидов редкоземельных металлов.

Дальнейшее разложение при нагревании выше 400°C протекает в две перекрывающиеся ступени: происходит образование фаз полторных оксидов из оксигидроксидов. Основное газообразное выделяющееся вещество – это вода, причем ее количество значительно меньше, чем на второй

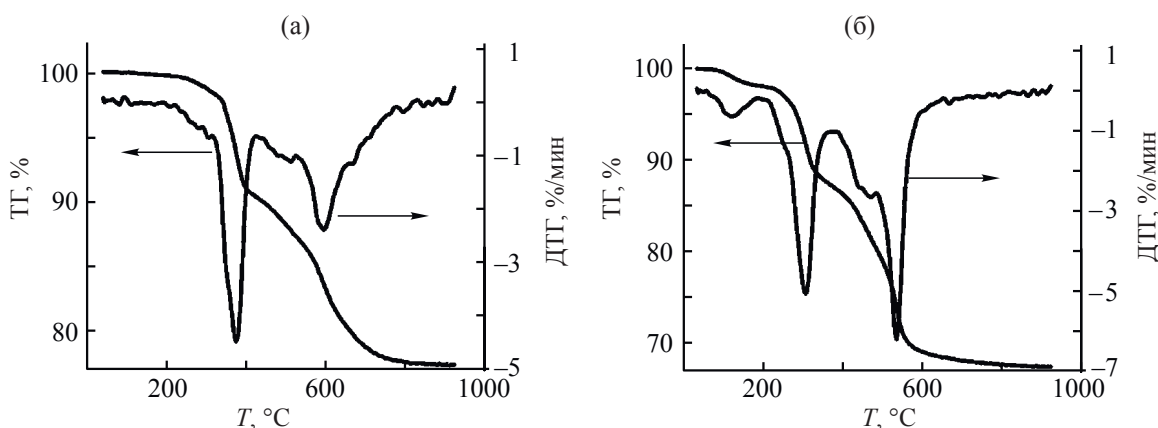


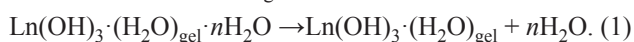
Рис. 3. ТГ- и ДТГ-кривые разложения гидроксидов самария (а) и иттрия (б). Скорость нагрева – 20 град/мин.

ступени. Кроме этого, выделяется незначительное количество NO и CO_2 . Выделение NO может быть вызвано неполным удалением нитрат-ионов при промывании осадков гидроксидов редкоземельных металлов.

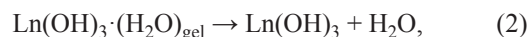
Поскольку количество гидратной воды в исходном гидроксиде изменяется от образца к образцу, что зависит от условий созревания гелей и их хранения, для проведения кинетических экспериментов образцы сушили 2 ч при 250°C в атмосфере аргона до постоянной массы.

При нагревании образца **1** до температуры 180°C (рис. 3а) не наблюдается значительного изменения массы образца, в отличие от образца **2** (рис. 3б). Потеря массы образца **1** составляет 0.4%, а образца **2** – 1.6%. Наблюдаемая потеря массы связана с удалением воды, адсорбированной из воздуха свежепрокаленными образцами. Различие в количестве адсорбированной воды может быть связано со способностью гидроксида иттрия более прочно связывать молекулы воды по сравнению с гидроксидом самария.

Таким образом, первая стадия поликонденсации предварительно высушенного гелеобразного образца при нагревании до $\sim 200^\circ\text{C}$ соответствует дегидратации с потерей молекул гидратной воды (1). Остающиеся гидроксиды содержат значительное количество воды, связанной в пористой наноструктуре геля $(\text{H}_2\text{O})_{\text{gel}}$.



В области температур $200\text{--}400^\circ\text{C}$ для $\text{Sm}(\text{OH})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{\text{gel}}$ и $180\text{--}350^\circ\text{C}$ для $\text{Y}(\text{OH})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{\text{gel}}$ на кривых ТГ и ДТГ наблюдаются ступени потери массы с максимумами при 360 и 300°C . Потеря массы на этих ступенях вызвана удалением воды, связанной в наноструктуре геля (2), и одновременным разложением гидроксидов с образованием оксигидроксидов редкоземельных металлов (3). Кроме этого, в этом температурном интервале возможно образование промежуточных фаз, аналогичных $\text{Gd}_2\text{O}(\text{OH})_4$ [28], а также частичное разложение примесей карбонатов редкоземельных металлов.



Суммарная потеря массы на данном этапе составляет 9.5% для образца **1** и 10.4% для образца **2**. Для этого температурного интервала разложения гидроксидов произведен расчет кинетических параметров.

В области температур $410\text{--}650^\circ\text{C}$ (образец **1**) и $380\text{--}570^\circ\text{C}$ (**2**) на представленных кривых ТГ и ДТГ наблюдаются ступени, относящиеся к формированию фаз полуторных оксидов Sm_2O_3 и Y_2O_3 с максимумами при 580 и 520°C , а также несколько плохо разделенных ступеней в области температур $410\text{--}530$ и $370\text{--}480^\circ\text{C}$ соответственно, возможно, связанных с разложением примесных фаз, содержащих карбонат- и нитрат-ионы. При термолитизе образца **1** наблюдается образование фазы моноок-

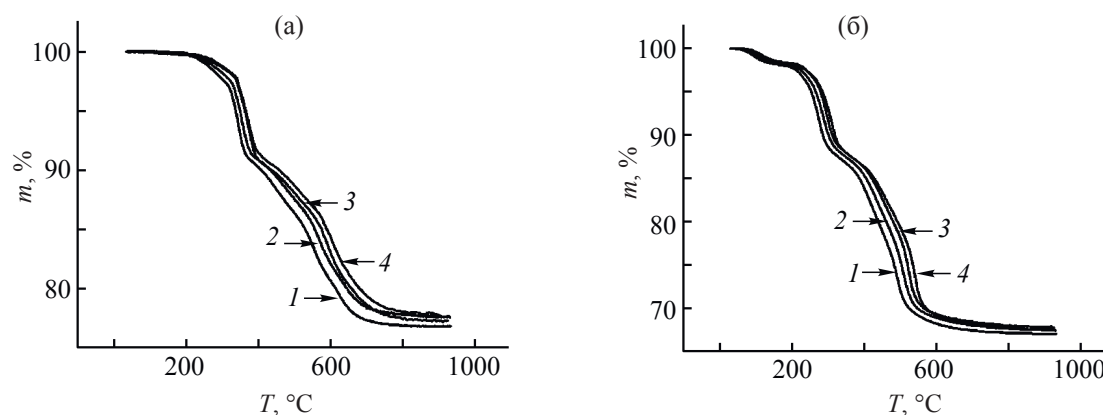


Рис. 4. ТГ-Кривые разложения гидроксидов самария (а) и иттрия (б) при скоростях нагрева 5 (1), 10 (2), 20 (3) и 40 (4) град/мин.

сида SmO на границах сосуществующих фаз, что подтверждается методом РФА (рис. 2а). В интервале температур 370–480°C на ДТГ-кривой образца 2 наблюдается дополнительный пик, вероятно, связанный с тем, что дегидроксилирование протекает через стадию образования устойчивых промежуточных нестехиометрических соединений в системе $Y(OH)_3 \cdot (H_2O)_{gel} - Y_2O_3$ на границах сосуществующих фаз.

Суммарная потеря массы в образцах на всех ступенях разложения составляет 22.9 (1) и 32.7% (2). Расчет кинетических параметров проведен в интервале температур 520–700 и 480–600°C для стадий образования полуторных оксидов Sm и Y.

Таким образом, анализ механизма разложения гидроксидов Sm и Y позволил выделить четыре стадии образования фаз: дегидратация до

$Sm(OH)_3 \cdot (H_2O)_{gel}$ и $Y(OH)_3 \cdot (H_2O)_{gel}$, удаление воды, связанной в наноструктуре геля $(H_2O)_{gel}$, образование оксогидроксидов и завершающая стадия – формирование полуторных оксидов самария и иттрия.

Экспериментальные ТГ-кривые разложения гидроксидов самария и иттрия при скоростях нагрева 5, 10, 20 и 40 град/мин представлены на рис. 4.

Предварительная обработка ТГ-кривых методом модифицированной линейной регрессии показала, что наилучшие модели топохимических реакций, описывающих образование фаз в исследуемых системах, – это An (Авраами–Ерофеева), Fn (кинетическое уравнение *n*-ного порядка) или CnB (реакции с автокатализом). В табл. 1 приведены результаты оценки надежности и критерии выбора *F* с высокими коэффициентами корреля-

Таблица 1. Результаты кинетического анализа и критерии надежности моделей топохимических реакций, описывающих дегидроксилирование гидроксида Sm

F_{exp}	F_{crit}^a	Уравнение	Коэффициент корреляции
1.00	1.30	An	0.9995
1.40	1.30	Fn	0.9993
1.41	1.30	CnB	0.9993
1.41	1.30	Bna	0.9993
1.99	1.30	F1	0.9993
2.01	1.30	D1F	0.9992
2.04	1.30	C1B	0.9992

^a F_{crit} – критическое значение параметра *F*. Если значение $F_{exp} > F_{crit}$, в этом случае используемая модель топохимической реакции не подходит для описания эксперимента.

Таблица 2. Стадии разложения соединений $\text{Ln}(\text{OH})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{\text{gel}} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ **1, 2** и $[\text{Sm}(\text{OH})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{\text{gel}} \cdot n\text{H}_2\text{O}]_q @ [\text{Y}(\text{OH})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{\text{gel}} \cdot n\text{H}_2\text{O}]_p$ **3**

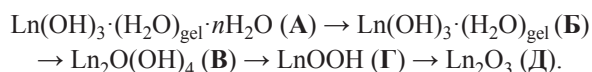
Соединение	Стадия	Процесс	Модель топохимических реакций
1, 2	A→B	Отщепление гидратной воды	Авраами–Ерофеева (An)
	B→B	Образование LnOOH	An
	B→Г		An
	Г→Д	Образование Ln_2O_3	An
3	$\text{A}_{\text{Sm@Y}} \rightarrow \text{B}_{\text{Sm@Y}}$	Отщепление гидратной воды	An
	$\text{B}_{\text{Sm@Y}} \rightarrow \text{B}_{\text{Sm@Y}}$	Образование LnOOH	An
	$\text{B}_{\text{Sm@Y}} \rightarrow \text{Г}_{\text{Sm@Y}}$		An
	$\text{Г}_{\text{Sm@Y}} \rightarrow \text{Д}_{\text{Sm@Y}}$	Образование Ln_2O_3	An

Таблица 3. Кинетические параметры стадий разложения гидроксидов редкоземельных металлов **1–3**

Стадия	Схема процесса	1		2		3	
		$E_{\text{каж}}$, кДж/моль	$\lg A$, c^{-1}	$E_{\text{каж}}$, кДж/моль	$\lg A$, c^{-1}	$E_{\text{каж}}$, кДж/моль	$\lg A$, c^{-1}
A→B	$\text{Ln}(\text{OH})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{\text{gel}} \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ln}(\text{OH})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{\text{gel}}$	–	–	95±7	10.5±0.9	46±3	3.3±0.4
B→B	$\text{Ln}(\text{OH})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{\text{gel}} \rightarrow \text{Ln}(\text{OH})_3$	177±7	16.1± 0.7	173±2	14.1±0.2	155±8	14.8±1.1
B→Г	$\text{Ln}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{LnOOH}$	252± 5	19.2±0.4	218±10	12.8±0.8	202±11	16.0±1.4
Г→Д	$\text{LnOOH} \rightarrow \text{Ln}_2\text{O}_3$	288±6	18.6±0.2	242±3	16.9±0.2	293±14	18.9±1.0

ции подходящих моделей в системе с самарием. Аналогичные результаты получены и для системы с иттрием. По этим результатам для дальнейшего анализа всех стадий была выбрана модель An топохимической реакции (табл. 2).

Разложение гидроксидов редкоземельных металлов может быть описано последовательными стадиями **A–Д**:



Кинетические уравнения последовательных стадий термолитиза соединений **1, 2** и их параметры (модель An) представлены ниже.



Стадия **A→B** не рассматривается ввиду незначительного содержания адсорбированной воды ($n \cdot \text{H}_2\text{O}$).

$$\text{B} \rightarrow \text{B}, f(\alpha) = (1 - \alpha) \cdot [-\ln(1 - \alpha)]^{0.44},$$

$$E_{\text{каж}} 177 \pm 7 \text{ кДж/моль},$$

$\lg A = 16.1 \pm 0.7 [\text{c}^{-1}]$, коэффициент корреляции 0.9995, $T 200\text{--}310^\circ\text{C}$.

$$\text{B} \rightarrow \text{Г}, f(\alpha) = (1 - \alpha) \cdot [-\ln(1 - \alpha)]^{0.60},$$

$$E_{\text{каж}} 252 \pm 5 \text{ кДж/моль},$$

$\lg A = 19.2 \pm 0.4 [\text{c}^{-1}]$, коэффициент корреляции 0.9995, $T 310\text{--}410^\circ\text{C}$.

$$\text{Г} \rightarrow \text{Д}, f(\alpha) = (1 - \alpha) \cdot [-\ln(1 - \alpha)]^{0.91},$$

$$E_{\text{каж}} 288 \pm 6 \text{ кДж/моль},$$

$\lg A = 18.6 \pm 0.2 [\text{c}^{-1}]$, коэффициент корреляции 0.9997, $T 410\text{--}650^\circ\text{C}$.



A→B, $f(\alpha) = (1 - \alpha) \cdot [-\ln(1 - \alpha)]^{0.51}$, $E_{\text{каж}} 95 \pm 7 \text{ кДж/моль}$,

$\lg A = 10.5 \pm 0.9 [\text{c}^{-1}]$, коэффициент корреляции 0.9996, $T 50\text{--}180^\circ\text{C}$.

$$\text{B} \rightarrow \text{B}, f(\alpha) = (1 - \alpha) \cdot [-\ln(1 - \alpha)]^{0.59},$$

$$E_{\text{каж}} 173 \pm 2 \text{ кДж/моль},$$

$\lg A = 14.1 \pm 0.2 [\text{c}^{-1}]$, коэффициент корреляции 0.9991, $T 180\text{--}250^\circ\text{C}$.

$$\text{B} \rightarrow \text{Г}, f(\alpha) = (1 - \alpha) \cdot [-\ln(1 - \alpha)]^{0.39},$$

$$E_{\text{каж}} 218 \pm 10 \text{ кДж/моль},$$

$\lg A = 12.8 \pm 0.8 [\text{c}^{-1}]$, коэффициент корреляции 0.9996, $T 250\text{--}350^\circ\text{C}$.

$$\text{Г} \rightarrow \text{Д}, f(\alpha) = (1 - \alpha) \cdot [-\ln(1 - \alpha)]^{0.72},$$

$$E_{\text{каж}} 242 \pm 3 \text{ кДж/моль},$$

$\lg A = 16.9 \pm 0.2 [\text{c}^{-1}]$, коэффициент корреляции 0.9998, $T 380\text{--}570^\circ\text{C}$.

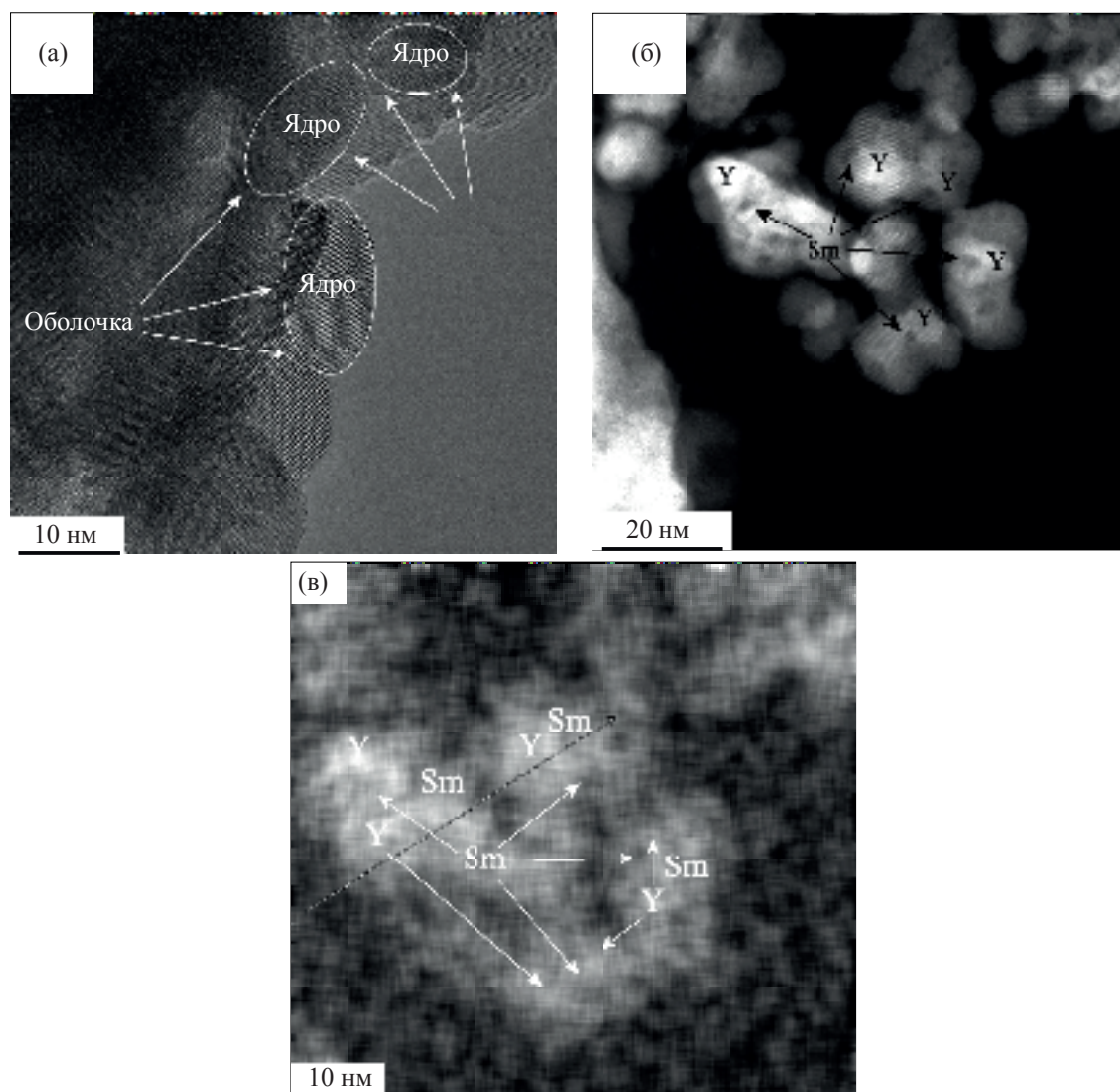


Рис. 5. Результаты HRTEM-микроскопии соединения с наноструктурой ядро–оболочка $[\text{Sm}_2\text{O}_3]_q@[\text{Y}_2\text{O}_3]_p$ (а, б) и распределение элементов (в).

Результаты расчетов методом нелинейной регрессии кинетических параметров (кажущейся энергии активации $E_{\text{каж}}$ и предэкспоненты A для стадий) приведены в табл. 3. Полученные кинетические параметры для двухстадийного образования оксогидроксидов SmOOH и YOOH отличаются от параметров, найденных для $\text{Gd}(\text{OH})_3 \cdot 0.64\text{H}_2\text{O}$ [28] (табл. 3). Это, по-видимому, связано с различной энергией связывания гидратной воды, воды в пористой наноструктуре геля и гидроксильных групп с различными редкоземельными металлами.

Соединение $[\text{Sm}(\text{OH})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{\text{gel}} \cdot n\text{H}_2\text{O}]_q @ [\text{Y}(\text{OH})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{\text{gel}} \cdot n\text{H}_2\text{O}]_p$ **3** с наноструктурой ядро–обо-

лочка. На рис. 5 представлены результаты HRTEM-микроскопии оксидов $[\text{Sm}_2\text{O}_3]_q@[\text{Y}_2\text{O}_3]_p$, полученных в результате отжига при 700°C образцов композита **3** на воздухе. Результаты, представленные рис. 5в, подтвердили образование композита с наноструктурой ядро–оболочка [33]. Ядра, состоящие из *гостевых* молекул $[\text{Sm}_2\text{O}_3]_q$ (темно-серого цвета), покрыты сетчатой оболочкой *хозяина* $[\text{Y}_2\text{O}_3]_p$ (светло-серого цвета). Средние размеры полученных частиц $[\text{Sm}_2\text{O}_3]_q@[\text{Y}_2\text{O}_3]_p$ составляют 40–60 нм.

Дегидратация и дегидроксилирование соединения **3** протекают, как при разложении индиви-

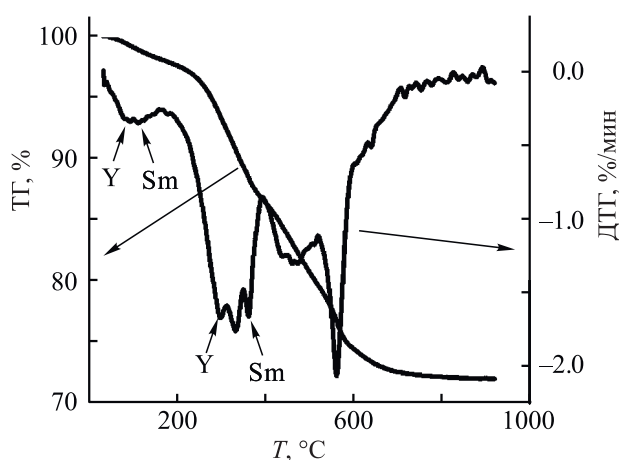


Рис. 6. ТГ- и ДТГ-кривые разложения соединения **3** с наноструктурой ядро–оболочка. Скорость нагрева – 20 град/мин.

дуальных гидроксидов редкоземельных металлов. В интервале температур 25–410°C происходит удаление гидратной воды, связанной в пористой матрице геля, и воды, образующейся при разложении гидроксидов, и образование оксигидроксидов редкоземельных металлов. На ДТГ-кривой наблюдаются пики, соответствующие разложению индивидуальных гидроксидов (рис. 6).

На рис. 7 представлены ТГ-кривые потери массы образцов соединения **3** с при скоростях нагрева 5, 10, 20 и 40 град/мин. Для температурного интервала 25–410°C рассчитаны кинетические параметры стадии дегидратации и стадий удаления воды, связанной с матрицей геля, и воды, образующейся при разложении гидроксидов с образованием оксигидроксидов редкоземельных металлов в системе самария (ядро) и иттрия (оболочка). Наилучшее описание ТГ-кривых проведено в рамках модели An последовательных стадий поликонденсации композита, как единого образования. Разложение рассматривается как процесс, в котором дегидратация, удаление воды (H_2O)_{gel} и образование оксигидроксидов редкоземельных металлов происходят одновременно как в системе самария, так и в системе иттрия:

– дегидратация: $\text{A}_{\text{Sm@Y}} \rightarrow \text{B}_{\text{Sm@Y}}$;

– удаление воды, связанной в пористой наноструктуре геля (H_2O)_{gel}, и воды, выделяющейся при разложении гидроксидов с образова-

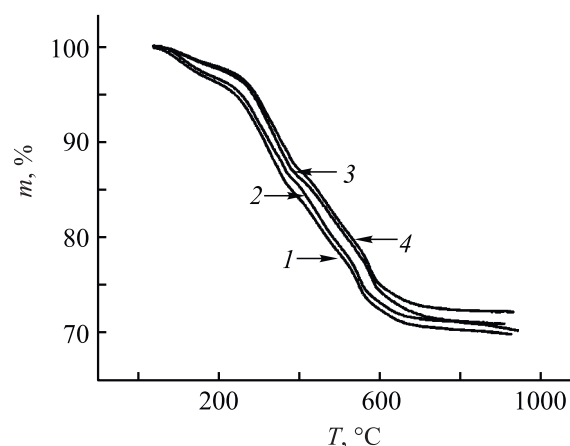


Рис. 7. ТГ-Кривые разложения соединения **3** с наноструктурой ядро–оболочка при скоростях нагрева 5 (1), 10 (2), 20 (3) и 40 (4) град/мин.

ем оксигидроксидов редкоземельных металлов:
 $\text{B}_{\text{Sm@Y}} \rightarrow \text{V}_{\text{Sm@Y}} \rightarrow \text{Г}_{\text{Sm@Y}}$.

Рассчитанные кинетические параметры (модель An) – энергии активации и значения предэкспонент – представлены в табл. 3.

$$\text{A}_{\text{Sm@Y}} \rightarrow \text{B}_{\text{Sm@Y}}, f(\alpha) = (1 - \alpha) \cdot [-\ln(1 - \alpha)]^{0.51}, \\ E_{\text{каж}} 46 \pm 3 \text{ кДж/моль},$$

$$\lg A = 3.3 \pm 0.4 \text{ [с}^{-1}\text{]}, \text{ коэффициент корреляции } 0.9985, T 50\text{--}180^\circ\text{C}.$$

$$\text{B}_{\text{Sm@Y}} \rightarrow \text{V}_{\text{Sm@Y}}, f(\alpha) = (1 - \alpha) \cdot [-\ln(1 - \alpha)]^{0.42}, \\ E_{\text{каж}} 155 \pm 8 \text{ кДж/моль},$$

$$\lg A = 14.8 \pm 1.1 \text{ [с}^{-1}\text{]}, \text{ коэффициент корреляции } 0.9995, T 180\text{--}280^\circ\text{C}.$$

$$\text{V}_{\text{Sm@Y}} \rightarrow \text{Г}_{\text{Sm@Y}}, f(\alpha) = (1 - \alpha) \cdot [-\ln(1 - \alpha)]^{0.12}, \\ E_{\text{каж}} 202 \pm 11 \text{ кДж/моль},$$

$$\lg A = 16.0 \pm 1.4 \text{ [с}^{-1}\text{]}, \text{ коэффициент корреляции } 0.9996, T 280\text{--}390^\circ\text{C}.$$

$$\text{Г}_{\text{Sm@Y}} \rightarrow \text{Д}_{\text{Sm@Y}} \text{ (модель An)}, \\ f(\alpha) = (1 - \alpha) \cdot [-\ln(1 - \alpha)]^{0.15}, E_{\text{каж}} 293 \pm 14 \text{ кДж/моль},$$

$$\lg A = 18.9 \pm 1.0 \text{ [с}^{-1}\text{]}, \text{ коэффициент корреляции } 0.9994, T 400\text{--}590^\circ\text{C}.$$

Принимая во внимание, что интервалы температур для отдельных стадий дегидратации и дегидроксилирования малы и не превышают 100–200°C, можно считать, что предэкспоненты кинетических уравнений остаются постоянными. Кроме того, их величины для всех стадий достаточно близки, кроме стадии дегидратации. Ли-

митирующими стадиями оказываются стадии с наибольшими кажущимися энергиями активации. Таким образом, из табл. 3 следует, что удаление гидратной воды из композита существенно облегчено, что, вероятно, связано с его пониженной плотностью по сравнению с индивидуальными соединениями; удаление воды, адсорбированной в нанопористой структуре геля ядро–оболочка, также облегчено по причине его меньшей плотности; для индивидуальных соединений лимитирующая стадия поликонденсации гидроксидов – стадия дегидроксилирования фазы LnOOH с образованием полуторного оксида Ln_2O_3 ; стадия дегидратации гидроксидов ускоряется в ряду соединений **1–2–3**. Для композита **3** лимитирующая стадия образования наноструктуры ядро–оболочка – дегидроксилирование ядра SmOOH до Sm_2O_3 ; энергия активации стадий дегидратации и дегидроксилирования соединения с наноструктурой ядро–оболочка меньше, чем энергия активации стадий, протекающих при поликонденсации индивидуальных гидроксидов.

Таким образом, в работе изучены механизмы дегидратации и дегидроксилирования индивидуальных гидратированных гидроксидов самария и иттрия **1** и **2**, а также соединения **3** с наноструктурой ядро–оболочка до соответствующих оксидов Sm_2O_3 , Y_2O_3 и $[\text{Sm}_2\text{O}_3]_q@[\text{Y}_2\text{O}_3]_p$ в интервале температур 25–900°C. Найдены кинетические параметры последовательного образования фаз при термической обработке соединений **1–3**. В ряду изученных соединений наибольшей кажущейся энергией активации фазовых превращений обладает соединение **1**.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидроксиды самария (1) и иттрия (2) получали золь-гель методом [16]. В качестве исходных реагентов использовали полученные из оксидов нитраты $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (доля основных компонентов не менее 99.9%). Гидроксиды Sm и Y осаждали водным раствором аммиака из растворов нитратов самария и иттрия. Концентрация растворов нитратов редкоземельных металлов и аммиака 0.2 моль/л. Растворы нитратов и водного раствора аммиака одновременно подавали в колбу со скоростью 100 капель в минуту с помо-

щью распыляющих форсунок, нагревали до 70°C при перемешивании. После осаждения в течение 1 ч дополнительно перемешивали 30 мин. Полученный осадок отфильтровывали, промывали водой до нейтрального pH и сушили при 250°C и получали индивидуальные соединения **1** и **2**.

Соединение 3 с наноструктурой ядро–оболочка получали по подобной схеме с последовательной подачей растворов: сначала осаждали гидроксид самария, после чего в колбу подавали растворы нитрата иттрия, самария и водного раствора аммиака для осаждения гидроксида **2** на поверхности частиц соединения **1**.

Фазовый состав полученных соединений определяли методом порошковой дифрактометрии. Рентгенофазовый анализ поликристаллов проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (CuK_α -излучение, Ni фильтр, диапазон 2θ 10–80°, шаг 0.03°, накопление – 2 с). Картограмму распределения элементов Sm и Y в соединении **3** с наноструктурой ядро–оболочка получали методом просвечивающей электронной микроскопии на приборе JEOL 2010, ускоряющее напряжение – 200 кВ, разрешающая способность – 1.4 Å.

Синхронный термический анализ, включающий в себя одновременное проведение термогравиметрических определений дифференциальной сканирующей калориметрии и масс-спектрометрического анализа выделенного газа проводили на приборе STA 449F1 Jupiter фирмы NETZSCH, совмещенном с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403D Aeolos. Эксперименты проводили в смеси аргона и кислорода (20 об% O_2) при скорости потока газа 50 мл/мин, использовали тигли из Al_2O_3 , скорость нагрева 10 град/мин в температурном диапазоне 30–1000°C. Обработку экспериментальных данных проводили с использованием пакета программ Proteus analysis [34]. Для термогравиметрических исследований использовали термовесы Netzsch TG 209 F3. Эксперименты проводили в потоке синтетического воздуха (80 об% Ar, 20 об% O_2 , скорость потока 40 мл/мин) при скоростях нагрева 5, 10, 20 и 40 град/мин. Массы исходных навесок для измерений 10 мг.

Термогравиметрические данные обрабатывали в специальном пакете программ Netzsch Thermokinetics 3.1 [35]. Специальный программ-

ный модуль Model-free на основе известных исследований [36–43] позволяет обрабатывать несколько термогравиметрических кривых, полученных при разных скоростях нагрева. Далее использовался тот же набор экспериментальных данных для поиска соответствующих кинетических уравнений топохимических процессов. Выборку проводили по 16 моделям топохимических реакций, учитывающих химическую реакцию на границе раздела, образование зародышей, диффузию и т. д. Расчеты проводили с помощью метода Борхардта–Дэниелса в рамках множественного линейного регрессионного метода [28]. Далее анализировали значения условного критерия F_{exp} для установления модели, которая статистически более точно описывает наблюдаемые процессы ДТГ [28]. Выбор используемой при расчетах модели топохимической реакции проводили по принципу: чем ближе значение параметра F_{exp} к единице, тем более подходящая модель.

Далее анализировали характер изменения степеней превращения одной фазы в другую по принципу нелинейной регрессии, что позволило определить кинетические параметры (кинетическое уравнение, энергия активации, предэкспонента реакции) для многоступенчатых процессов, наблюдаемых в исследуемых системах.

Случайные погрешности значений энергии активации для рассматриваемых реакций разложения обычно не превышают 10% [28]. При выполнении расчетов были учтены известные рекомендации по анализу кинетических параметров по данным термического анализа (расчет минимум по трем различным температурным режимам, аппроксимация кинетических зависимостей методом линейной и нелинейной регрессий т. д.) [44]. Полученные уравнения, используемые для расчета кинетических параметров, являются топохимическими, а расчетные параметры (энергия активации и предэкспонент реакции) – кажущимися с точки зрения формальной кинетики элементарных химических реакций.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Сотников Александр Вадимович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-3601-9689>

Баковец Владимир Викторович, ORCID: <http://0000-0002-2938-4015>

Плюснин Павел Евгеньевич, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-7494-6240>

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Т.Д. Пивоваровой (Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН) за помощь в синтезе гидроксидов самария и иттрия и В.А. Логвиненко (Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН) за помощь в интерпретации результатов.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено при финансовой поддержке в рамках научного проекта Президента РФ № МК-3688.2021.1.3.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сотников А.В., Баковец В.В. // Неорг. матер. 2014. Т. 50. № 12. С. 1309; *Sotnikov A.V., Bakovets V.V.* // Inorg. Mater. 2014. Vol. 50. N 12. P. 1214. doi 10.1134/S002016851412019X
2. *Bakovets V.V., Sotnikov A.V., Korolkov I.V.* // J. Am. Ceram. Soc. 2017. Vol. 100. N 4. P. 1320. doi 10.1111/jace.14692
3. *Ayodele B.V., Hossain M.A., Chong S.L., Soh J.C., Abdullah S., Khan M.R., Cheng C.K.* // J. Therm. Anal. Cal. 2016. Vol. 125. P. 423. doi 10.1007/s10973-016-5450-6
4. *Chang C., Mao D.* // Int. J. Chem. Kinet. 2006. Vol. 39. N 2. P. 75. doi 10.1002/kin.20221
5. *Mohammadi M., Salarirad M.M.* // Ind. Engin. Chem. Res. 2013. Vol. 52. N. 22. P. 7333. doi 10.1021/ie400127q
6. *Logvinenko V.A., Aliev S.B., Bolotov V.A., Dybtsev D.N., Fedin V.P.* // J. Therm. Anal. Cal. 2017. Vol. 127. N 1. P. 779. doi 10.1007/s10973-016-5398-6
7. *Bell L.E.* // Sci. 2008. Vol. 321. P. 1457. doi 10.1126/science.1158899
8. *Aswal D.K., Basu R., Singh A.* // En. Conv. Man. 2016. Vol. 114. P. 50. doi 10.1016/j.enconman.2016.01.065
9. *Zhu T., Liu Y., Fu C., Heremans J.P., Snyder J.G., Zhao X.* // Adv. Mater. 2017. Vol. 29. P. 1605884. doi 10.1002/adma.201605884
10. *Sotnikov A.V., Bakovets V.V., Korotaev E.V., Trubina S.V., Zaikovskiy V.I.* // Mater. Res. Bull. 2020. Vol. 131. P. 110963. doi 10.1016/j.materresbull.2020.110963

11. *Sotnikov A.V., Ohta M., Jood P.* // ACS Omega. 2020. Vol. 5. N 22. P. 13006. doi 10.1021/acsomega.0c00908
12. *Сотников А.В., Баковец В.В., Агажанов А.Ш., Станкус С.В., Пищур Д.П., Соколов В.В.* // ФТТ. 2018. Т. 60. № 3. С. 482; *Sotnikov A.V., Bakovets V.V., Agazhanov A.Sh., Stankus S.V., Pishchur D.P., Sokolov V.V.* // Phys. Sol. St. 2018. Vol. 60. N 3. P. 487. doi 10.1134/S1063783418030290
13. *Bakovets V.V., Sotnikov A.V., Agazhanov A.Sh., Stankus S.V., Korotaev E.V., Pishchur D.P., Shkatulov A.I.* // J. Am. Ceram. Soc. 2018. Vol. 101. N 10. P. 4773. doi 10.1111/jace.15735
14. *Лугуев С.М., Лугуева Н.В., Соколов В.В.* // Тепл. аэромех. 2012. Т. 19. № 3. С. 375; *Luguev S.M., Lugueva N.V., Sokolov V.V.* // Therm. Aeromech. 2012. Vol. 19. N 2. P. 343. doi 10.1134/S0869864312020175
15. *Гаджиев Г.Г., Исмаилов Ш.М., Абдулаев Х.Х., Хамидов М.М., Омаров З.М.* // Теплофизика высоких температур. 2001. Т. 39. № 3. С. 437; *Gadzhiyev G.G., Ismailov Sh.M., Abdullaev Kh.Kh., Khadimov M.M., Omarov Z.M.* // High. Temper. 2001. Vol. 39. N. 3. P. 407. doi 10.1023/A:1017510725871
16. *Сотников А.В., Баковец В.В., Охта М., Агажанов А.Ш., Станкус С.В.* // Физика твердого тела. 2020. Т. 62. № 4. С. 537; *Sotnikov A.V., Bakovets V.V., Ohta M., Agazhanov A.Sh., Stankus S.V.* // Phys. Solid State. 2020. Vol. 62. N. 4. P. 611. doi 10.1134/S1063783420040216
17. *Ohta M., Hirai S., Kuzuya T.* // J. Electron. Mater. 2011. Vol. 40. N 5. P. 537. doi 10.1007/s11664-010-1436-5
18. *Баковец В.В., Сотников А.В., Агажанов А.Ш., Станкус С.В.* // Тепл. аэромех. 2020. Т. 27. № 3. С. 465; *Bakovets V.V., Sotnikov A.V., Agazhanov A.Sh., Stankus S.V.* // Therm. Aeromech. 2020. Vol. 27. N 3. P. 439. doi 10.1134/S0869864320030129
19. *He J., Kanatzidis M.G., Dravid V.P.* // Mater. Today. 2013. Vol. 16. N 5. P. 166. doi 10.1016/j.mattod.2013.05.004
20. *Zebarjadi M., Esfarjani K., Dresselhaus M.S., Ren Z.F., Chen G.* // Energy Environ. Sci. 2012. Vol. 5. N. 1. P. 5147. doi 10.1039/C1EE02497C
21. *Шевельков А.В.* // Усп. хим. 2008. Т. 77. № 1. С. 3; *Shevelkov A.V.* // Russ. Chem. Rev. 2008. Vol. 77. N 1. P. 1. doi 10.1070/RC2008v077n01ABEH003746
22. *Snyder G.J., Toberer E.S.* // Nat. Mater. 2008. Vol. 7. N 2. P. 105. doi 10.1038/nmat2090
23. *Liu W., Jie Q., Kim H.S., Ren Z.* // Acta Mater. 2008. Vol. 87. N 155. P. 357. doi 10.1016/j.actamat.2014.12.042
24. *Zhao L.-D., He J., Wu C.-I., Hogan T.P., Zhou X., Uher C., Dravid V.P., Kanatzidis M.G.* // J. Am. Chem. Soc. 2012. Vol. 134. N 18. P. 7902. doi 10.1021/ja301772w
25. *Rowe D.M.* Handbook of thermoelectrics. New York: CRS Press, 1995. 720 p.
26. *Голубков А.В., Казаний М.М., Каминский В.В., Соколов В.В., Соловьев С.М., Трушников Л.Н.* // Неорг. матер. 2003. Т. 39. № 12. С. 1448; *Golubkov V.V., Kazanin M.M., Kaminskii V.V., Solov'ev S.M., Trushnikova L.N.* // Inorg. Mater. 2003. Vol. 39. N 12. P. 1251. doi 10.1023/B:INMA.0000008909.13771.f3
27. *Айлер Р.* Химия кремнезема. М. Мир. 1982. С. 416.
28. *Logvinenko V.A., Bakovets V.V., Trushnikova L.N.* // J. Therm. Anal. Cal. 2014. Vol. 115. P. 1. doi 10.1007/s10973-013-3274-1
29. *Lu B., Li J.-G., Sakka Y.* // Sci. Tech. Adv. Mater. 2013. Vol. 14. P. 064202. doi 10.1088/1468-6996/14/6/064202
30. *Баковец В.В., Трушников Л.Н., Корольков И.В., Плюснин П.Е., Долговесова И.П., Пивоварова Т.Д., Алферова Н.И.* // ЖОХ. 2013. Т. 83. № 1. С. 3; *Bakovets V.V., Trushnikova L.N., Korolkov I.V., Plyusnin P.E., Dolgovesova I.P., Pivovarova T.D., Alferova N.I.* // Russ. J. Gen. Chem. 2013. Vol. 83. N. 1. P. 1. doi 10.1134/S1070363213010015
31. *Баковец В.В., Трушников Л.Н., Плюснин П.Е., Корольков И.В., Долговесова И.П., Пивоварова Т.Д., Савинцева С.А.* // ЖОХ. 2013. Т. 83. № 10. С. 1596; *Bakovets V.V., Trushnikova L.N., Plyusnin P.E., Korolkov I.V., Dolgovesova I.P., Pivovarova T.D., Savintseva S.A.* // Russ. J. Gen. Chem. 2013. Vol. 83. N 10. P. 1808. doi 10.1134/S1070363213100034
32. *Li J.-G., Li X., Sun X., Ishigaki T.* // J. Phys. Chem. (C). 2008. Vol. 112. P. 11707. doi 10.1021/jp802383a
33. *Meng A.C., Braun M.R., Wang Y., Peng S., Tan W., Lentz J.Z., Xue M., Pakzad A., Marshall A.F., Harris J.S., Cai W., McIntyre P.C.* // Mat. Today. 2020. Vol. 40. P. 101. doi 10.1016/j.mattod.2020.05.019
34. NETZSCH Proteus Software for Thermal Analysis v.6.1.0 – NETZSCH-Gerätebau GmbH– Selb/Bayern, Germany. 2013.
35. Netzsch thermokinetics. <http://www.therm-soft.com/english/kinetics.htm>.
36. *Kissinger H.E.* // Anal. Chem. 1957. Vol. 29. N 11. P. 1702. doi 10.1021/ac60131a045
37. *Friedman H.L.* // J Pol. Sci. 1963. Vol. 6. P. 183. doi 10.1002/polc.5070060121
38. *Ozawa T.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1965. Vol. 38. P. 1881. doi 10.1246/bcsj.38.1881
39. *Ozawa T.* // Thermochim. Acta. 1992. Vol. 203. P. 159. doi 10.1016/0040-6031(92)85192-X
40. *Flynn J.H., Wall L.A.* // J. Res. Nat. Bur. Stand. 1966. Vol. 70. P.478. doi 10.1016/jres.070a.043
41. *Opfermann J., Kaisersberger E.* // Thermochim. Acta. 1992. Vol. 203. P. 167. doi 10.1016/0040-6031(92)85193-Y
42. *Opfermann J., Kaisersberger E., Flammersheim H.J.* // Thermochim. Acta. 2002. Vol. 391. P. 119. doi 10.1016/S0040-6031(02)00169-7
43. *Vyazovkin S.* // J Therm. Anal. Calorim. 2006. Vol. 83. P. 45. doi 10.1007/s10973-005-7044-6
44. *Vyazovkin S., Burnham A.K., Criado J.M., Luis A., Perez-Maqueda L.A., Popescu C., Sbirrazzuoli N.* // Therm. Acta. 2011. Vol. 520 P. 1. doi 10.1016/j.tca.2020.178597

Kinetics of Thermal Decomposition of Y and Sm Hydroxides and $\text{Sm}(\text{OH})_3@Y(\text{OH})_3$ Compound with a Core–Shell Nanostructure

A. V. Sotnikov*, V. V. Bakovets, and P. E. Plyusnin

*Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
Novosibirsk, 630090 Russia
e-mail: sotnikov@niic.nsc.ru

Received May 5, 2021; revised May 15, 2021; accepted May 20, 2021

The mechanisms of decomposition of hydrated hydroxides of rare-earth metals $\text{Sm}(\text{OH})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{\text{gel}} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Y}(\text{OH})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{\text{gel}} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, as well as compounds with a core–shell nanostructure $[\text{Sm}(\text{OH})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{\text{gel}} \cdot n\text{H}_2\text{O}]_q @ [\text{Y}(\text{OH})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{\text{gel}} \cdot n\text{H}_2\text{O}]_p$ were studied. During the thermal treatment of hydroxides in the temperature range of 25–900°C, stages of successive phase transformations were observed. The model of topochemical reactions according to Avraami–Erofeev describes the formation of phases in the studied systems with the highest correlation coefficient. The kinetics of successive processes of dehydration and dehydroxylation of the indicated compounds was studied with the presentation of the kinetic equations of topochemical reactions and the calculation of the apparent activation energies and the preexponent of the reactions. The activation energy for polycondensation of a compound with a nanostructure core–shell is lower than the activation energy for polycondensation of individual hydrates of Sm and Y hydroxides.

Keywords: dihydroxylation kinetics, topochemical reactions models, rare earth metal hydroxides