

$\sim 0,5$ ) ионы металлов достаточно прочно удерживаются ионитом как в ЭДТА-, так и в ФТК-форме: бинарной смесью вода — этанол ионы не вымываются.

Рис. 3 иллюстрирует результаты хроматографических разделений ионов при использовании в качестве элюентов водных растворов комплексонов. Достигнуто хроматографическое разделение большинства изученных ионов из их многокомпонентных смесей (табл. 2).

Таким образом, комплексобразовательная сорбция ионов переходных металлов ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ) ионитом АВ-17×4, модифицированным ЭДТА и ФТК, из водно-этанольных растворов ( $N_0 \sim 0,5$ ) обеспечивает их избирательное концентрирование и хроматографическое разделение при использовании в качестве элюентов водных растворов ЭДТА и ФТК.

### Список литературы

1. Зимина И. Ф., Поляк Н. А. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2: Хим. Биол. Геогр. 1980. № 2. С. 16.
2. Зимина И. Ф., Игнатович А. И., Коробач Т. П. // Журн. аналит. хим. 1984. Т. 39. Вып. 2. С. 246.
3. Зимина И. Ф., Поляк Н. А., Птица Н. А., Игнатович А. И. Там же. 1980. Т. 35. Вып. 3. С. 440.
4. Крешков А. П. Аналитическая химия неводных растворов. М., 1982.
5. Панкратова Г. И., Тимофеев Н. В. и др. // III Всесоюз. совещ. по проблемам сольватации и комплексообразования в растворах: Тез. докл. Иваново, 1984. С. 142.
6. Пршибил Р. Комплексоны в химическом анализе. М., 1960. С. 63, 295.
7. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М., 1979. С. 17.
8. Некрасов Б. В. Основы общей химии. М., 1970. Т. 3. С. 240.

УДК 547.458.81 : 543.227

*Л. В. СОЛОВЬЕВА, В. П. НОВИКОВ,  
И. А. БАШМАКОВ, Ф. Н. КАПУЦКИЙ*

## ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ВИСМУТОВОЙ И ИТТРИЕВОЙ СОЛЕЙ МОНОКАРБОКСИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ И СИНТЕЗ НА ИХ ОСНОВЕ ТВЕРДОЭЛЕКТРОЛИТНОЙ КЕРАМИКИ

Твердые растворы кубической модификации оксида висмута с рядом стабилизирующих катионов обладают ионной проводимостью по кислороду и находят применение в качестве твердых электролитов в различных устройствах [1—3]. Традиционная керамическая технология их получения, заключающаяся в спекании мелких порошков неорганических соединений, чаще всего оксидов, длительна и многостадийна [4—6]. Она включает в себя ряд циклов помола и гомогенизации, образующихся в результате спекания поликристаллического материала. Многократные циклы спекание — размол — спекание, цель которых состоит в увеличении однородности состава, отрицательно сказываются на чистоте целевого продукта. Концентрация примесей в межзеренном пространстве приводит к снижению механической прочности керамики и блокированию ионной проводимости. Поэтому поиск новых эффективных методов синтеза ионопроводящей керамики является актуальной задачей.

В нашей работе рассматриваются термические твердофазные превращения висмут-иттрий содержащей карбоксилированной целлюлозы (монокрбоксилцеллюлозы (МКЦ)) и оценивается возможность ее использования для синтеза твердого электролита состава:  $1,5 \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 0,5 \text{Y}_2\text{O}_3$ .

Хотя методы, основанные на использовании солей органических труднорастворимых кислот, для получения различной функциональной керамики известны [7], соли МКЦ, на наш взгляд, в этом отношении имеют определенные преимущества: прежде всего для получения МКЦ используется целлюлоза — доступное и более дешевое органическое

сырье. При этом установлено, что если исходная целлюлоза обладает достаточно высокой зольностью ( $\sim 0,3$  масс. %), МКЦ имеет лишь незначительные количества примесей ( $Al - 10^{-4}$ ,  $Ca - 10^{-4}$ ,  $Si - 10^{-4}$  масс. %), которые при необходимости специальными методами могут быть извлечены из нее [8]. Важным обстоятельством является и тот факт, что МКЦ избирательно сорбирует катионы металлов, вследствие чего содержание примесных катионов в полимерной матрице оказывается на 1—2 десятичных порядка меньшим, чем в равновесном растворе. Полимерная матрица, выполняя роль носителя катионов, выступает одновременно и как ультрадиспергатор формирующегося в процессе ее горения оксида. Таким образом, можно предположить, что при получении сложных металлооксидов из смешанных солей МКЦ отпадает необходимость в гомогенизации исходных компонентов, так как катионы металлов локализованы у  $C_6$  элементарного звена макромолекулы [9] и распределены в ней на молекулярном уровне, а неплавкость МКЦ исключает раздельную кристаллизацию компонентов керамики.

### Экспериментальная часть

Объектом исследования служила МКЦ, полученная по методике [10], и ее висмутовая, иттриевая и висмут-иттриевая солевые формы. Содержание карбоксильных групп в МКЦ составляло 16,0 масс. %. Ее иттриевую форму получали ионообменной сорбцией из 0,2 н раствора ацетата иттрия. Вследствие сильного гидролиза ацетата висмута для получения висмутовой соли МКЦ использовали насыщенный раствор нитрата висмута, а сорбцию проводили в динамических условиях. Однако поскольку ионообменная сорбция катионов МКЦ является реакцией обратимой [9], зависящей от рН равновесного раствора, применение при солеобразовании вместо ацетата нитрата висмута (рН раствора равен 1,0) не позволяло добиться полноты замещения протонов в МКЦ катионами висмута. Степень замещения для висмутовой соли МКЦ — 49,2 масс. %.

Для обеспечения полноты замещения протона карбоксильной группы на катион висмута или иттрия и упрощения условий их совместного введения в МКЦ в заданном стехиометрическом соотношении нами был применен метод «голодной пропитки». Суть его в нашем случае состояла в пропитке МКЦ водным раствором нитрата висмута и иттрия, содержащим моль-атомное соотношение висмута и иттрия, равное 3 : 1, т. е. такое же, как и в сложном оксиде  $1,5 Bi_2O_3 \cdot 0,5 Y_2O_3$ . Поглощающая способность МКЦ, оцененная экспериментально, составляла 0,8 мл/г, а содержание в растворе катионов висмута и иттрия соответствовало обменной емкости МКЦ. После обработки МКЦ раствором солей висмута и иттрия и сушки образца на воздухе избыток кислоты, выделившейся в результате ионообменной реакции, отмывался с волокон диэтиловым эфиром.

Исследование термоокислительных превращений целлюлозы и ее солевых форм проводилось методом термогравиметрии на Q-дериواتографе типа «Паулик-Паулик-Эрдей» при следующих условиях записи дериватограмм: навеска — 50 мг, чувствительность потенциометров ДТА- $1/5$ , ДТГ- $1/10$ , ТГ — 50 мг. Максимальная температура нагрева 600 °С при скорости подъема ее в 5 град/мин.

Идентификацию конечных продуктов термоокислительной деструкции солевых форм МКЦ проводили методом рентгеноструктурного анализа. Рентгенограммы образцов записывали на рентгеновском дифрактометре ДРОН 2,0 с использованием фильтрованного никелем  $CuK_{\alpha}$ -излучения. Рентгеновский анализ использовался нами также для определения эффективного размера зерен кристаллитов [11] в шихте, полученной при отжиге смешанной висмут-иттриевой соли МКЦ. Запись рентгенограмм проводилась после прессования оксидной шихты в таблетки и их ступенчатого отжига с шагом 50 град и экспозицией 2 ч.

Измерение проводимости полученной висмут-иттриевой керамики проводилось на автоматическом мосте переменного тока Е7-8 при рабочей

частоте 1 кГц. Температура, при которой измерялась проводимость керамики, задавалась автоматическим терморегулятором «РИФ-101». Фиксация показаний осуществлялась через 10 град.

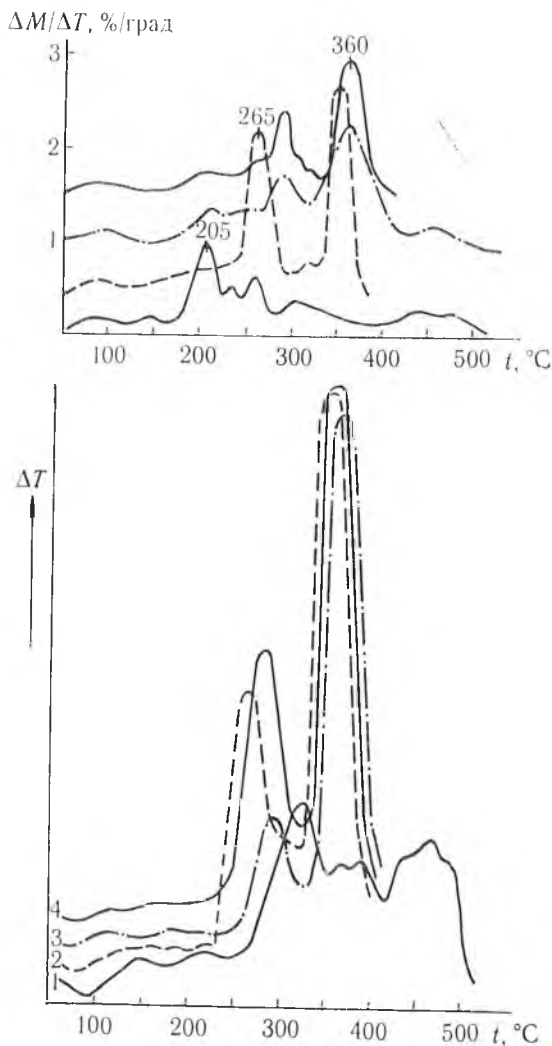


Рис. 1. Кривые ДТГ и ДТА:  
1 — МКЦ (16,0 масс. % групп —COOH); 2 — висмутовая соль МКЦ; 3 — иттриевая соль МКЦ; 4 — висмут-иттриевая соль МКЦ

На рис. 1 представлены результаты термического анализа висмутовой, иттриевой и висмут-иттриевой солей МКЦ. Для сравнения приведены данные по термическому разложению МКЦ. На кривых ДТГ и ДТА МКЦ отчетливо фиксируются максимумы потери массы и соответствующие им максимумы скорости тепловыделения в области температур 205, 330 и 450 °С, связанные главным образом с процессами декарбонирования, выгорания смолистой фракции, образующейся в результате дегидратационных и деполимеризационных процессов, а также с тлением угольного остатка [12].

Введение катионов висмута и иттрия в МКЦ приводит к смещению заключительной стадии термодеструкции в низкотемпературную область. Углеродная основа солевых форм полимерной кислоты при термовоздействии полностью выгорает с максимумом тепловыделения при 360 и 370 °С соответственно для висмутовой и иттриевой солей МКЦ. В температурном интервале 400—450 °С, по данным рентгеноструктурного анализа, заканчивается формирование фаз оксида  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Сопоставле-

ние кривых ДТГ кислотной и солевых форм МКЦ в области температур, при которых осуществляются декарбоксилирование и деполимеризационные процессы, показывает, что декарбоксилирование карбоксилат-анионов протекает при более высоких температурах и этот процесс в целом совпадает с деполимеризацией и выгоранием смолистой фракции. Как

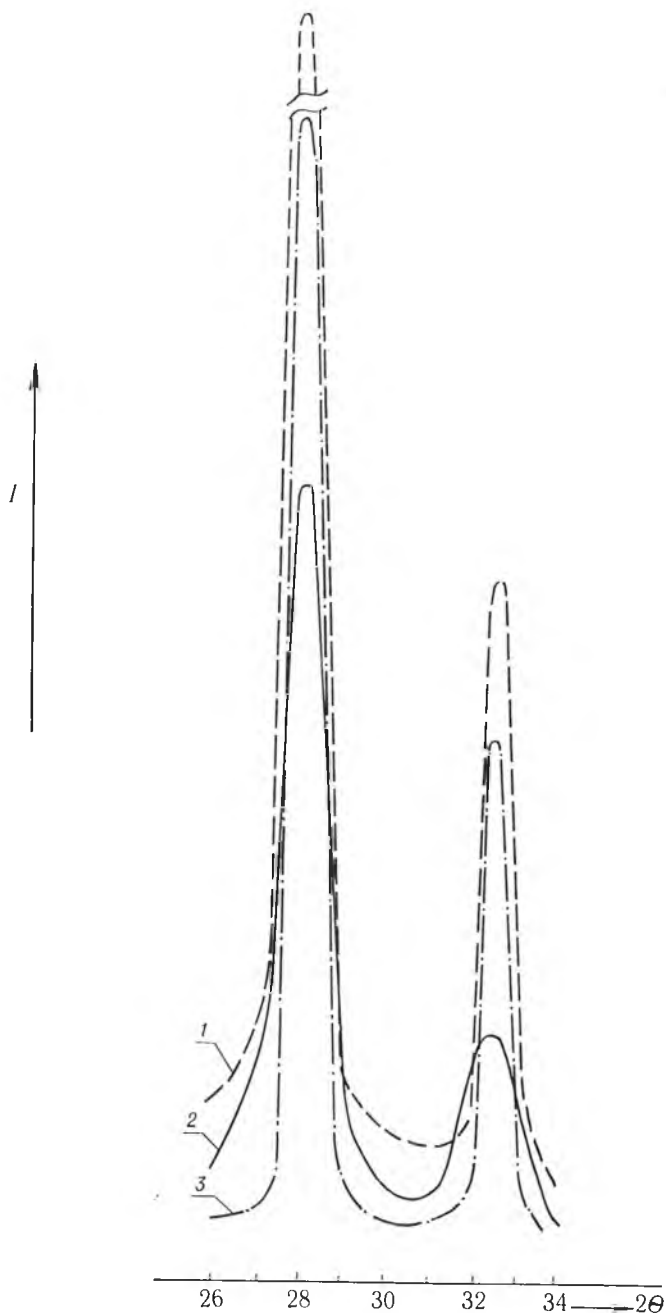


Рис. 2. Фрагменты рентгенограмм образцов твердого раствора состава  $1,5 \text{ Vi}_2\text{O}_3 \cdot 0,5 \text{ Y}_2\text{O}_3$ , полученного отжигом смешанной Vi-Y-солевой формы МКЦ:

1 — оксидная шихта состава  $1,5 \text{ Vi}_2\text{O}_3 \cdot 0,5 \text{ Y}_2\text{O}_3$  (отжиг Vi-Y-МКЦ при  $450^\circ\text{C}$ ); 2 — образец, подвергнутый прессованию под давлением 10 кбар (наблюдается частичная аморфизация); 3 — тот же образец, отожженный при  $700^\circ\text{C}$  2 ч

точных продуктов твердофазных превращений карбонатов, разлагающихся затем до соответствующих оксидов и  $\text{CO}_2$  [13, 14]. В нашем

следует из работы [12], поливалентные катионы, помимо ионообменного связывания карбоксильной группой, могут образовывать координационные комплексы с глюкозидным кислородом, что приводит к ограничению их подвижности в полимерной матрице. Видимо, это обстоятельство и является причиной некоторого повышения термоустойчивости солевых форм МКЦ на начальной стадии терморазложения. Хотя декарбоксилирование карбоксилат-анионов протекает при более высоких температурах, катионы висмута и иттрия катализируют деполимеризационные процессы и выгорание смолистой фракции. Максимум развития этого процесса, как следует из кривых ДТА (см. рис. 1), для висмутовой, иттриевой солей МКЦ и ее H-формы лежит при 260, 290 и  $330^\circ\text{C}$  соответственно.

Термическое декарбоксилирование многих моно- и дикарбоксилатов катионов поливалентных металлов может сопровождаться не только восстановлением катионов до свободного металла, но и образованием

в качестве промежу-

случае при разложении висмутовой соли МКЦ одновременно с декарбонизацией карбоксилат-аниона происходит восстановление катионов висмута до элементарного висмута. Веществами, способными восстанавливать катионы висмута (потенциал восстановления  $E \text{Vi}^{+3}/\text{Vi}^0 = +0,226 \text{ В}$ ), могут быть  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ , альдегиды и др. [15], образующиеся при деполимеризации полимерной матрицы и деструкции глюкопиранозного звена. Включенные в угольную основу атомы висмута затем окисляются кислородом воздуха до оксида висмута. Экзотермический характер этой реакции интенсифицирует выгорание угольного остатка с максимумом на кривой ДТА при  $360^\circ\text{C}$ , что существенно ниже по сравнению с Н-формой МКЦ.

Потенциал восстановления катионов иттрия  $E \text{Y}^{+3}/\text{Y}^0 = -2,37 \text{ В}$ , что делает невозможным непосредственное восстановление катионов иттрия до элементарного иттрия водородом, оксидом углерода [11] и другими веществами, образующимися при терморазложении МКЦ. В этом случае как промежуточный продукт твердофазных превращений иттриевой соли МКЦ образуется аморфный диоксимонокарбонат иттрия, фиксирующийся при температуре отжига иттриевой соли МКЦ до  $300^\circ\text{C}$ . С повышением температуры происходит распад диоксимонокарбоната иттрия до  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{CO}_2$ . Полное превращение иттриевой соли МКЦ в оксид иттрия, по данным рентгеноструктурного анализа, происходит при достижении  $450^\circ\text{C}$ . Распад диоксимонокарбоната иттрия и образование оксида иттрия протекает с экзотермическим эффектом, что способствует выгоранию угольного остатка при более низкой температуре, чем при разложении Н-формы МКЦ.

Термическое разложение смешанной висмут-иттриевой соли МКЦ (см. рис. 1, кривая 4) в значительной степени соответствует термическим характеристикам разложения индивидуальных солей и подчиняется правилу аддитивности. Первый максимум на кривой ДТА для смешанной соли находится при  $285^\circ\text{C}$  и занимает промежуточное положение между максимумом для висмутовой ( $260^\circ\text{C}$ ) и иттриевой солей МКЦ ( $290^\circ\text{C}$ ). Его расположение, близкое к максимуму висмутовой соли МКЦ, обусловлено большей мольной долей висмута в смешанной соли МКЦ.

Несмотря на различие в механизмах разложения висмутовой и иттриевой солей МКЦ, образование промежуточных продуктов разложения (элементарного висмута и диоксимонокарбоната иттрия) и фаз оксидов происходит в практически совпадающих температурных интервалах. Аддитивный характер разложения смешанной соли МКЦ и экзотермичность процесса разложения висмутовой и иттриевой солей МКЦ благоприятствуют взаимодействию образующихся оксидов висмута и иттрия. Данные рентгеноструктурного анализа показывают, что уже после нагрева смешанной соли МКЦ до  $450^\circ\text{C}$  в полученной

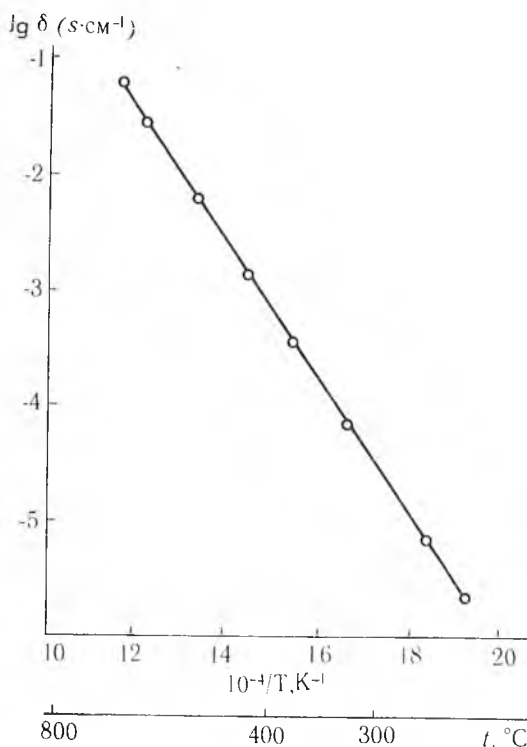


Рис. 3. Температурная зависимость электропроводности твердого электролита состава  $1,5 \text{Vi}_2\text{O}_3 \cdot 0,5 \text{Y}_2\text{O}_3$ , синтезированного из смешанной Ви-У-солевой формы МКЦ

оксидной шихте присутствует только одна фаза — твердый раствор  $1,5 \text{ Bi}_2\text{O}_3 \cdot 0,5 \text{ Y}_2\text{O}_3$  со структурой флюорита (рис. 2, кривая 1). Эффективный размер кристаллитов, рассчитанный по полуширинам дифракционных линий [11], составляет 15—17 нм, что находится в близком соответствии с данными электронной микроскопии. Спрессованные под давлением 5—10 кбар из полученной висмут-иттриевой оксидной шихты образцы по прочности не уступают хорошо спеченным. При этом на рентгенограммах резко возрастает диффузный фон и ширина дифракционных линий по сравнению с рентгенограммой исходного неспрессованного порошка, что свидетельствует о частичной аморфизации материала. Эффективный размер частиц при этом уменьшается до 12—14 нм (см. рис. 2, кривая 2). Такое изменение характера рентгенограмм можно, очевидно, объяснить следующим образом.

В результате отжига смешанной соли МКЦ до  $450^\circ\text{C}$  образуется оксидное соединение, сохраняющее волокнистую фактуру исходного целлюлозного материала. Слабое механическое воздействие (например, растирание шихты перед прессованием) приводит к превращению ее в тонкодисперсный порошок, представляющий собой микроскопические фрагменты (осколки) волокон. При прессовании происходит реакционная диффузия ультрадисперсных частиц, приводящая к возникновению аморфных прослоек между зернами и уменьшению размеров кристаллических областей, что и находит отражение в соответствующем изменении рентгенограмм образца.

Последующий ступенчатый отжиг вызывает сужение дифракционных линий (см. рис. 2, кривая 3). Изменение рентгенограммы образца заканчивается по достижении температуры отжига  $650\text{—}700^\circ\text{C}$  вследствие отжига дефектов и рекристаллизации аморфных прослоек между зернами кристаллитов. При этом плотность керамики, определенная рентгенографически, становится неотличимой от теоретической. Если увеличить температуру отжига смешанной висмут-иттриевой соли МКЦ с  $450$  до  $550^\circ\text{C}$ , явления аморфизации, инициированного высоким давлением, не наблюдаются. В этом случае отжиг дефектов происходит в порошке оксидной шихты. Тем не менее первичные частицы шихты остаются достаточно тонкодисперсными и обладают хорошей спекаемостью. В керамическом способе синтеза [1—3] окончательное формирование твердого раствора происходит при  $950\text{—}1000^\circ\text{C}$  и более продолжительном времени термообработки (до 10 ч). При столь высоких температурах отжига из-за летучести оксида висмута может нарушаться стехиометрия целевого продукта. Поэтому смесь исходных компонентов, как правило, содержит оксид висмута в большем количестве, чем это необходимо в соответствии со стехиометрией твердого раствора.

Полученная термическим разложением смешанной соли МКЦ висмут-иттриевая керамика исследовалась на проводимость при различных температурах. Как следует из рис. 3, экспериментальная зависимость от  $1/T$  представляет собой прямую линию, что характерно для термоактивационной проводимости твердых электролитов. Энергия активации проводимости, найденная из тангенса угла наклона этой прямой, составила 1,14 эВ, что хорошо согласуется с экспериментальными данными энергии активации проводимости для образцов, полученных по традиционной технологии.

Таким образом, использование смешанной висмут-иттриевой соли МКЦ для синтеза висмут-иттриевой твердоэлектролитной керамики позволяет упростить процесс за счет исключения ряда стадий керамической технологии, в частности тонкого помола исходных компонентов, гомогенизации смеси, снизить температуру и время синтеза плотных образцов без ущерба для электрофизических свойств.

#### Список литературы

1. Жук П. П., Вечер А. А., Самохвал В. В. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2: Хим. Биол. Геогр. 1984. № 1. С. 8.

2. Новиков В. И., Леонович И. Б., Стругач Л. С., Рудаков В. В. // Весті АН БССР. Сер. хім. навук. 1985. № 3. С. 3.
3. Высокотемпературный электролиз газов. М., 1985. С. 229.
4. Химическая технология керамики и огнеупоров. М., 1972. С. 551.
5. Бабич Э. А., Улановский Б. М. Технология производства ферритов и радиокерамики. М., 1984. С. 223.
6. Тонкая техническая керамика. М., 1986. С. 276.
7. Yukishige Kitano, Yuuji Mori, Akira Ishitani. // Journ. Amer. Ceram. Soc. 1988. V. 71. № 12. С. 512.
8. Ефремова О. Г., Гликман С. А. // Уч. зап. СГУ. 1952. Вып. 30. С. 55.
9. Ермоленко И. Н. Спектроскопия в химии окисленных целлюлоз. Минск, 1959. С. 159.
10. Капуцкий Ф. Н., Башмаков И. А., Герт Е. В., Бобровский А. П. // ЖПХ. 1976. Т. 49. № 11. С. 2476.
11. Гинье А. Рентгенография кристаллов. М., 1961. С. 604.
12. Ермоленко И. Н., Гулько Н. В., Люблинер И. П. Элементосодержащие угольные волокнистые материалы. Минск, 1982. С. 352.
13. Кохановский В. В., Павлюченко М. М. // ЖНХ. 1973. Т. 18. № 11. С. 2907.
14. Кохановский В. В., Павлюченко М. М. // Весті АН БССР. Сер. хім. навук. 1974. № 3. С. 3.
15. Иванов С. А., Стефанович А. В., Веневцев Ю. Н. // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. 1989. № 1. С. 30.