

A. F. Guseva, M. V. Trifonova, N. N. Pestereva

^a Ural Federal University,

620000, Ekaterinburg, Mira 19,

Phone: +79126373816

E-mail: anna.guseva@urfu.ru

Surface reactions with participation of oxides of molybdenum and tungsten: the influence of external factors

This work is a continuation of the article "Surface reactions with participation of oxides of molybdenum and tungsten", published in the previous issue of the journal. The influence of the electric field and the pressure of oxygen in the gas phase on the rate of surface reactions for the synthesis of molybdates of manganese and copper were investigated. It's found that for the synthesis reaction of molybdate of copper the nature of the dependency of the rate of synthesis and rate of surface reactions from the external parameters are the same, indicating the crucial contribution of surface diffusion to the reactive mass transfer. For the synthesis reaction of molybdate of manganese the dependences of the rate of synthesis and of rate of surface reactions by external parameters differ, indicating that for this reaction, surface diffusion isn't the main mechanism of mass transfer.

Keywords: mass transfer; reaction surface diffusion; surface reactions; molybdates; tungstates.

© Guseva A. F., Trifonova M. V., Pestereva N. N., 2016

Introduction

In a number of experiments to study solid state reaction of synthesis of molybdates and tungstates it was observed that the reaction product is not only in the place of the direct contact of the briquettes of reagents (diffusant and substrate), but also outside it, on the free surface of the substrate briquette, fig. 1.

This phenomenon, as well as the results of experiments on the effect of substrate porosity on the rate of solid state reactions [1] prompted us to conduct a special study of the surface reaction diffu-

sion (SRD), the results of which we published earlier in [2–4]. The reaction diffu-

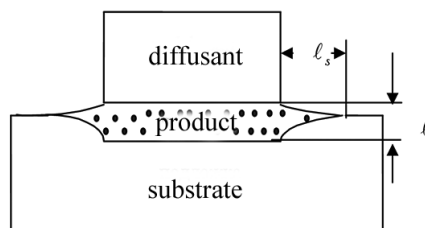


Fig. 1. The disposition layout of the briquettes of the starting materials and the layer of product

sion in the synthesis of molybdates and tungstates, as with many other complex oxides, includes bulk, grain boundary and surface mass transfer.

To explore the features of the mechanism of surface mass transfer and to assess its contribution to the reaction stream has

The experimental part

We used CuO, MoO₃, Mn₂O₃, (qualifying “h.p.”). The samples for investigation were prepared in the form of briquettes by pressing and subsequent sintering. Sintering conditions of the samples are given in table 1.

Table 1.

Sintering conditions of the samples.

Compound	Temperature of sintering, °C	Time of sintering, hour
Mn ₂ O ₃	900	24
CuO	950	18
MoO ₃	600	3

When studying of SRD in the electric field the bars of the substrate with a height of 3–5 mm and tablets of diffusant with a diameter of 15 mm and a thickness of 1.5–2.0 mm were used. Surface of the reagents was carefully polished before experiments to remove surface contamination. The reaction couple, which is of constant thickness, with platinum electrodes were placed in a corundum cell, which, in turn, was placed in the furnace preheated to the required temperature, then a constant voltage from the power source is supplied into the system. The control for the development process was performed by the measurement of the length of the surface layer ℓ_s and the thickness of the layer of product ℓ in the place of contact of the briquettes. The layout of the briquettes of the starting materials and of the layer of

product in the study of SRD in an electric field are presented in fig. 2.

been tasked to studying of the influence of external factors on the rate of surface reaction, characterized by the length of the surface layer ℓ_s , and on reaction rate in general, characterized by the thickness of layer of product in the place of contact of the briquettes reagents ℓ .

product in the study of SRD in an electric field are presented in fig. 2.

The diffusion anneals under reduced oxygen pressure were performed in the interval of $P_{O_2} = 1 \div 10^{-5}$ atm. The oxygen pressure in the system was setting by the electrochemical oxygen pump from stabilized Zirconia (ZrO₂ + 10 mol % Y₂O₃) and was controlling using an oxygen sensor made of the same material.

X-ray analysis of the reaction product was carried out on diffractometer DRF-2.0 by radiation Co_{K α} . The survey was conducted at a speed of 2.0 °/min in the range of angles 2 θ from 5 to 35 °.

Microscopic analysis of the surface and of chips of the briquettes after annealing was performed using microscope MBS-9

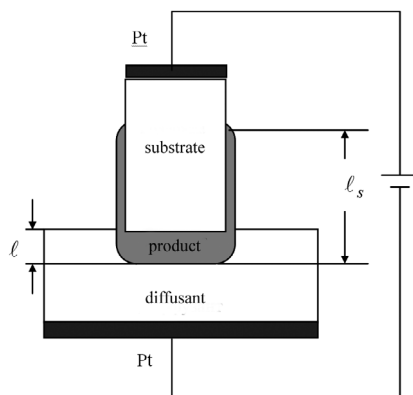


Fig. 2. The layout of the briquettes of the starting materials and of the layer of product in the study of SRD in an electric field ($U = \text{const}$).

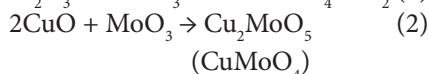
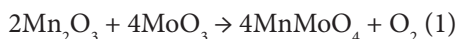
with magnification in 16 to 56 times and optical microscope POLAM-112 in transmitted light at magnification of 300–420 times.

The measurement of the mass of briquettes before and after diffusion annealings was carried out on an analytical balance Sartorius – BL60S with an accuracy of 0.0001 g

Results and discussion

The influence of an electric field.

The influence of the electric fields at SRD (ℓ_s) and the rate of solid-phase reactions in general (ℓ) for two systems CuO-MoO₃ и Mn₂O₃-MoO₃, in which the reactions occur:



In brackets there is the minor product of the reaction.

The experiment was conducted at a temperature of 600 °C with potentiostatic conditions; the voltage on the reaction cell was varied from –400 to +400 V when the thickness of the assembly of briquettes was 5 mm.

For the positive direction of passing of the electric current it's adopted such direction when the briquette of MoO₃ is positively polarized, and the substrate ((CuO, Mn₂O₃) is negative: (–) substrate|MoO₃ (+), $U > 0$. The dependence of characteristics of the process velocity from the voltage is presented in fig. 3–4.

For the system CuO-MoO₃ was found that electric field significantly influences the rate of surface reaction and the overall rate of synthesis. The length of the surface layer depending on the voltage level and direction of transmission of the electric

The effective density of samples was determined by the volume and mass of samples and hydrostatic weighing. Its value ranged from 60 to 85 %. The morphology of the substrate and product, as well as their elemental composition was investigated using the electron microscope JSM-3 with a microanalyzer at magnification of 300 - 3000 times.

current varies from 90 to 1300 μm, and the thickness of the layer in the place of contact varies from 10 to 130 μm (fig. 3). Thus, the influence of an electric field in the range of values of $U = -400...+400$ allows to change the value of 14 times and to change the value of 13 times. This shows that the intensity of influence of the electric field on the rate of surface reaction and reaction rate in general is about the same.

As can be seen from fig. 3, the nature of the effect of electric field on the rate of surface reaction and speed of interaction in the place of contact is similar. This indicates a similar mechanism of the SRD and interaction at the site of contact of the briquettes of the reagents. In place of

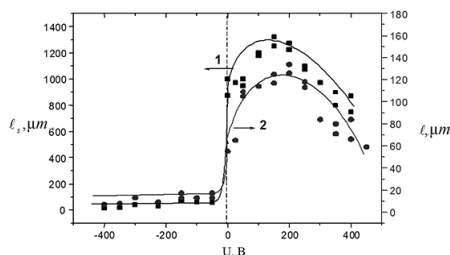


Fig. 3. The dependence of the length of the surface layer (1) and the thickness of the layer (2) in the place of contact of the briquettes reagents from the voltage on the cell of the CuO-MoO₃, $t = 600\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 3\text{ hours}$

the contact the mass transfer is carried out both by surface and by grain boundary and bulk diffusion. The same nature of the impact of electric field on the SRD and on the speed of interaction at the site of contact, it seems, may be an indication that surface diffusion is the main mode of mass transfer in this system.

The complex non-monotonic character of the dependences can be explained within the framework of the hypothesis about electroosmotic entrainment of MoO_3 by counterions of the double electric layer arising at the interfaces, along which there is a transfer diffusant. The essence of this hypothesis is described in detail in [1–2, 5].

For the system $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$ the strong effect of electric field on the rate of surface reaction (ℓ_s) and reaction in general (ℓ) is also found, fig.4.

The length of the surface layer depending on the voltage level and direction of transmission of the electric current ranges from 1200 to 2000 μm , and the thickness of the layer in the place of contact ranges from 3 to 24 μm

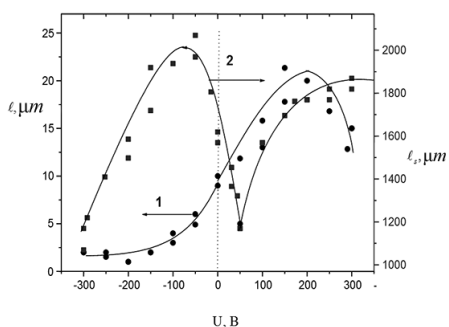


Fig. 4. The dependence of the thickness of the layer at the site of contact of briquettes of the reagents (1) and the length of the surface layer(2) of the voltage on the cell $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$, $t = 600^\circ\text{C}$, $\tau = 3$ hours

Thus, the influence of the electric field in the range of values of $U = -300 \dots +300$ V allows to change ℓ_s 1.7 times, and ℓ allows to change 8 times. This shows that the intensity of the influence of the electric field on the rate of surface reaction is much less than the rate of reaction in general.

The shape of curves $\ell_s, \ell = f(U)$ is also very different (fig. 4). In the field of values of voltage $-80 \dots +50$ V the nature of the influence of the electric field ℓ on and ℓ_s is opposite: an increase in the voltage increases the layer thickness at the site of contact of the reagents and decrease of the length of the surface layer. This shows the difference of the mechanism of mass transfer at the surface and at the site of contact. Apparently, in this system, the surface diffusion isn't the main transport stream, which presumably can be grain-boundary diffusion.

Influence of oxygen activity in the gas phase on the rate of surface reactions.

The layout of the briquettes of the reagents and reaction product in studies of the reaction diffusion at the different pressures of oxygen is presented in fig. 5.

In these series of experiments there was radial (two-dimensional) distribution of diffusant on the substrate surface.

To discuss the results of experimental values ℓ and ℓ_s the rate constants of

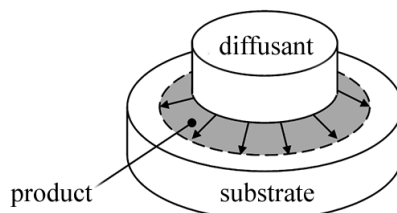


Fig. 5. The layout of the briquettes of the reagents and reaction product

the interaction at the site of contact of the briquettes of reagents (K) were calculated by the equation $K = \ell^2/\tau$ and the rate constant of surface reaction (K_s) were calculated according to the equation $K = x\ell^3 + y\ell^2 + z\ell^3/\tau$. This type of constant K_s is due to fact that for radial diffusion the growth of the surface layer is described the third-order polynomial as shown in our article published in the previous issue of the magazine:

$$x\ell_s + y\ell_s^2 + z\ell_s^3 = \Delta G\tau \quad (3)$$

The dependences of the rate constants from p_{O_2} in logarithmic coordinates are presented on fig. 6.

For the system Mn_2O_3 - MoO_3 values of $d\lg K_s/d\lg P_{O_2}$ and $d\lg K/d\lg P_{O_2}$ are respectively $-1/6$ and $-1/4$, and for the system CuO - MoO_3 are respectively $-1/8$ and $-1/9$

Thus, for both systems, the decrease of the oxygen pressure increases the speed of interaction, both on the surface and at the site of contact.

As was proved earlier in [1-2], the main mechanisms of mass transfer during the synthesis of molybdates are the surface and grain-boundary diffusion.

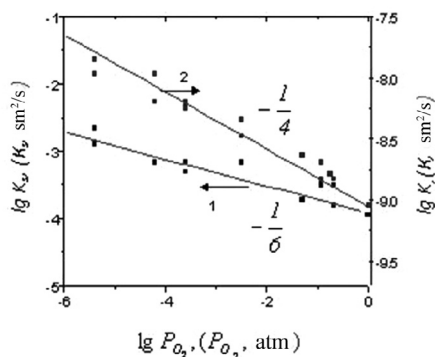


Fig. 6. The dependence of the constants K_s and K from the pressure of the oxygen in the gas phase in the system Mn_2O_3 - MoO_3 ($t = 600\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 3$ hours)

The speed of these reactions is proportional to the concentration of extended defects and, apparently, little depends on the concentration of point defects. About the veracity of this claim the following fact is evidenced. The diffusion coefficient of molybdenum in monocrystal $PbMoO_4$, determined by the method of radioactive indicators, increases with growth p_{O_2} : $D_{Mo} = K \cdot P_{O_2}^{+1/7}$ [6], which indicates the growth of point defects in molybdenum sublattice with growth p_{O_2} . At the same time, the reaction rate of the formation of $PbMoO_4$ decreases with increasing p_{O_2} [6].

The chemical nature and mechanism of formation of extended defects in complex oxides are poorly understood to date. Therefore, the quantitative interpretation of the dependence of the rate of surface reactions and reactions at the site of contact of the synthesis of molybdates is not possible to the present moment.

On a qualitative level the increase in the rate of surface interaction with decreasing p_{O_2} can be explained as follows. According to [7], in the lattice of complex oxides $MeMoO_4$, especially at the interfaces the defects of the type $O_{MoO_4}^x$ capable

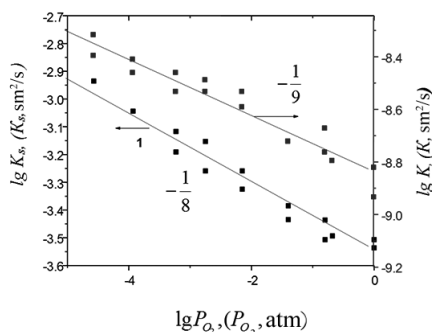
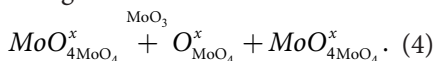


Fig. 7. The dependence of the constants K_s and K from the pressure of the oxygen in the gas phase in the system CuO - MoO_3 ($t = 600\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 3$ hours)

of migration of the component Mo in the following manner can contain:

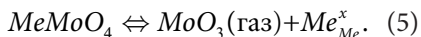


The mobile form is triangular pyramid (MoO_3) which has properties that potentially facilitate the migration of Mo:

first, can rotate around the Mo-peaks due to the oxygen exchange with the vacant position,

secondly, a pyramidal center MoO_3 with a tricoordinated atom Mo can in principle change its shape by passing Mo through the center of the base of the pyramid, fig. 8 [7].

It is logical to assume that with increasing defect the concentration of the type $O_{MoO_4}^x$ will increase the rate of mass transfer of molybdenum oxide through the layer of reaction product and, consequently, the rate of reaction. Defects $O_{MoO_4}^x$ may form at the exit of MoO_3 from the crystal lattice $MeMoO_4$ into the gas phase on the reaction:



In order to evaluate the effect of reducing the partial pressure of oxygen at equilibrium (5) the following experiment was carried out. The pre-weighed briquettes of molybdenum oxide were annealed in an oxygen 10^{-5} atm) at atmosphere ($p_{O_2} = 1$ atm) and in the helium atmosphere ($p_{O_2} = 3 \times 10^{-5}$ atm) and at the temperature of 600

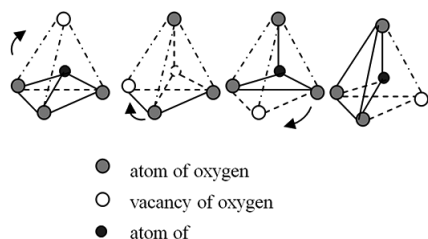


Fig. 8. The inversion center of MoO_3 [7]

°C during 15 hours and the change in mass after annealing was determined. Since the briquettes have different weight and volume, the change in mass was resulted in the area of the entire surface of the briquettes. The results of the experiment are shown in table 2.

Table 2

The mass decrease of the MoO_3 briquettes, annealed in an atmosphere of oxygen and helium, $t = 600$ °C, $\tau = 15$ hours.

p_{O_2} , atm	1 (oxygen)	$3 \cdot 10^{-5}$ (helium)
$\frac{\Delta m}{S} \cdot 100$ %, g/sm ³	0,24%	0,39%

The results in table show that the mass decrease of the briquettes in an atmosphere of helium at about 1.6 times more than in the atmosphere of oxygen. Likely the increase of the volatility of molybdenum oxide at low oxygen pressure shifts the equilibrium (5) in the direction of the products, i.e. increasing the concentration of defects $O_{MoO_4}^x$. This, in turn, leads to an increase in the rate of mass transfer of molybdenum oxide through the layer of reaction product and to increase the of the reaction rate, as observed experimentally.

Assessing the results of impact pressure of oxygen in the gas phase on the reaction rate in the investigated systems, we also note that the proximity coefficients $d \lg K_s / d \lg P_{O_2}$ and $d \lg K / d \lg P_{O_2}$ for the system of $CuO-MoO_3$ may be an indication that surface diffusion is the main mode of mass transfer in this system.

The difference of these coefficients for the system $Mn_2O_3-MoO_3$, likely is due to the fact that surface diffusion is the main transport stream in the synthesis of $Mn-MoO_4$. These findings are in good agree-

ment with the conclusion made by us above, according to the data of the effects of electric fields on the reaction rate.

Study of the morphology of the substrate and reaction product by electron microscopy.

The morphology of the substrate and the reaction product was examined by electron microscopy to determine possible differences for the studied systems.

System CuO-MoO₃

Under the interaction of CuO and MoO₃ the formation of two individual chemical compounds CuMoO₄ and Cu₂MoO₅ may occur. The main product of the interaction is Cu₂MoO₅ and only after prolonged annealing (more than 30 hours) at the site of contact of the briquettes by means of XPA recorded trace amounts of the second phase - CuMoO₄ were recorded. Studies by electron microscopy gave the following information.

The grains of CuO substrate have the form of irregular polygons; the size 5.5–13 μm, fig. 9.

Conclusions

In terms of the results of this work we can draw the following conclusions:

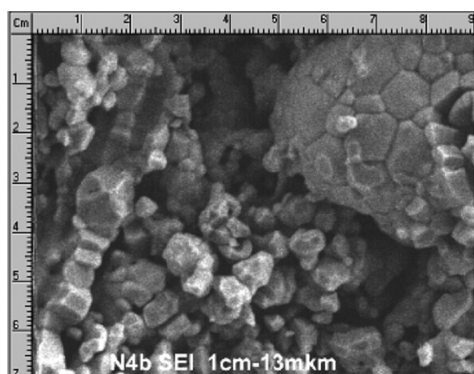


Fig. 9. The SEM image of the CuO substrate

The grains of reaction product Cu₂MoO₅ have an elongated shape, their size varies from 2 to 5 microns in width and from 8 to 20 μm in length, fig. 10.

Thus, in this system the grains of the product and substrate are quite similar in size but differ shape.

System Mn₂O₃-MoO₃

The grains of the substrate Mn₂O₃ have a rounded shape, their average size is of 2.5 μm, fig. 11.

The grains of reaction product Mn-MoO₄ also have a rounded shape, but their average size (10 μm) was approximately 4 times larger than the grain size of the substrate, fig. 12.

Thus, the fundamental differences in the morphology of the grains of the product and the substrate (the form of grains, the ratio of the grain size of the substrate/product) are revealed for the two studied systems. This fact indirectly indicates differences in the mechanism of the reaction diffusion in the investigated systems.

1. It is established that the nature of the impact of electric field on the rate of surface interactions and reaction speed in general is the same for the synthesis

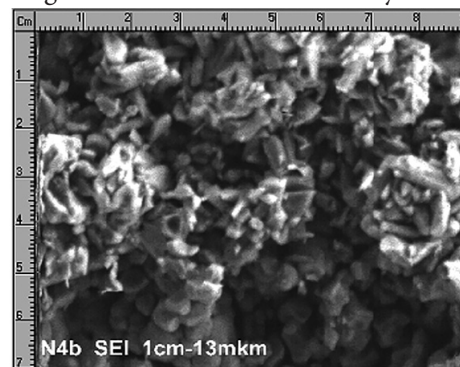


Fig. 10. SEM image of product Cu₂MoO₅

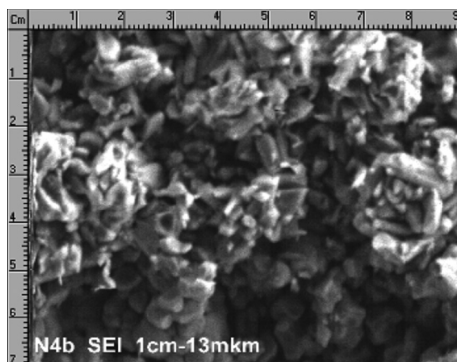


Fig. 11. SEM image of substrate Mn_2O_3

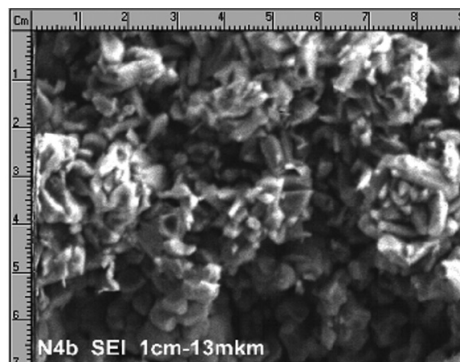


Fig. 12. SEM image of product $MnMoO_4$

of copper molybdate and is varied for the synthesis of manganese molybdate.

2. It is established that decreasing of oxygen pressure leads to increased speed of interaction both on the surface and in the region of contact of the reagents for the systems CuO/MoO_3 and Mn_2O_3/MoO_3 , which may be associated with an increase in the concentration of defects of type $O_{MoO_4}^x$ under decreasing of oxygen pressure. The intensity of the impact on the speed of surface interactions and reaction speed in general is close for the syn-

thesis of copper molybdate and differs for the synthesis of manganese molybdate.

3. By electron microscopy the morphology of the substrates and reaction product in the systems CuO/MoO_3 and Mn_2O_3/MoO_3 was researched. The differences in the form of grains, and the ratio of the grain sizes of the product/substrate in the investigated systems were determined.

4. The educated guess was made about that the main traffic stream in the synthesis of copper molybdate is surface diffusion, in contrast to the synthesis of manganese molybdate.

1. A. Ya. Neiman, A. F. Guseva. New Data on Mechanism of Mass Transfer in Solid-State Reactions I. Reactions in an Electric Field. *Kinetics and Catalysis*. 1994;35(II):188-194.
2. A. Ya. Neiman, A. F. Guseva. New Data on the Mechanism of Mass Transfer in Solid-Phase Reactions: II. Chemical and Electrochemical Surface Phenomena. *Kinetics and Catalysis*. 1999;40(I):38-49.
3. A. Ya. Neiman, A. F. Guseva, M. V. Trifonova Surface Reaction in the course of molybdates and tungstates formation. *Solid State Ionics*. 2001;141-142:321-329.
4. A. Ya. Neiman, A. F. Guseva, M. V. Trifonova, I. V. Sukhankina. Reactive Surface Diffusion during Synthesis of Molybdates and Tungstates: The Role of Phase Constitution of Product. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2005;50:319-324.
5. A. Ya. Neiman, A. F. Guseva. Electrochemical approach to solid state reactions and interphase phenomena. *Russian J. of Electrochemistry*. 1993;29(11):1388-1395.
6. A. Ya. Neiman, L. M. Fedorova, A. A. Afanasyev. Point defect interaction in $PbMoO_4$. *Inorganic Materials*. 1986;22(5):811-815
7. A. Ya. Neiman. Cooperative transport in oxides: Diffusion and migration processes involving Mo (VI), W (VI), V (V) and Nb (V). *Solid State Ionics*. 1996;83:263-273.

А. Ф. Гусева, М. В. Трифонова,
Н. Н. Пестерева

Уральский федеральный университет,
620000, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19
Тел.: +7 (912) 637-38-16,
E-mail: anna.guseva@urfu.ru

Поверхностные реакции с участием оксидов молибдена и вольфрама: влияние внешних факторов

Данная работа является продолжением статьи «Поверхностные реакции с участием оксидов молибдена и вольфрама», опубликованной в предыдущем номере журнала. Исследовано влияние электрического поля и давления кислорода в газовой фазе на скорость поверхностных реакций синтеза молибдатов марганца и меди. Установлено, что для реакции синтеза молибдата меди характер зависимостей скорости синтеза и скорости поверхностной реакции от внешних параметров одинаков, что свидетельствует об определяющем вкладе поверхностной диффузии в реакционный массоперенос. Для реакции синтеза молибдата марганца зависимости скорости синтеза и скорости поверхностной реакции от внешних параметров отличаются, что свидетельствует о том, что для этой реакции поверхностная диффузия не является основным механизмом массопереноса.

Ключевые слова: массоперенос; поверхностная реакционная диффузия; поверхностные реакции; молибдаты; вольфраматы.

© Гусева А. Ф., Трифонова М. В., Пестерева Н. Н., 2016

Введение

В ряде экспериментов по изучению твердофазных реакций синтеза молибдатов и вольфраматов было замечено, что продукт реакции располагается не только в месте непосредственного контакта брикетов реагентов (диффузанта и подложки), но и вне его, на свободной поверхности брикета подложки, рис. 1.

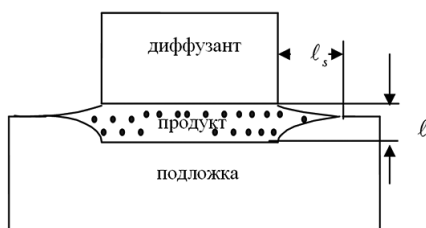


Рис. 1. Схема расположения брикетов исходных веществ и слоя продукта

Это явление, а также результаты экспериментов по влиянию пористости подложки на скорость твердофазных реакций [1] побудили нас провести специальное исследование поверхностной реакционной диффузии (ПРД), основные результаты которого опубликованы нами ранее в [2–4]. Реакционная диффузия при синтезе молибдатов и вольфрамов, как и многих других сложных оксидов, включает объемный, зернограничный и поверхностный массоперенос.

Экспериментальная часть

В работе использовались CuO , MoO_3 , Mn_2O_3 (квалификации «ос.ч.»). Образцы для исследования готовили в виде брикетов прессованием и последующим спеканием. Условия спекания образцов приведены в табл. 1.

Таблица 1
Условия спекания образцов

Вещество	Температура отжига, °C	Время отжига, час
Mn_2O_3	900	24
CuO	950	18
MoO_3	600	3

При изучении ПРД в электрическом поле использовали бруски подложки высотой 3–5 мм и таблетки диффузанта диаметром 15 мм и толщиной 1,5–2,0 мм. Поверхность реагентов тщательно шлифовали перед опытом для удаления загрязнения поверхности. Реакционную пару, имеющую постоянную толщину, вместе с платиновыми электродами помещали в алундовую ячейку, которую, в свою очередь, помещали в печь, заранее разогретую до необходимой температуры, после этого на систему подавалось постоянное напряжение от источника

С целью исследовать особенности механизма поверхностного массопереноса и оценить его вклад в реакционный поток была поставлена задача изучить влияние внешних факторов на скорость поверхностной реакции, характеризующейся длиной поверхностного слоя ℓ_s , и на скорость реакции в целом, характеризующейся толщиной слоя продукта в месте контакта брикетов реагентов ℓ .

Контроль за развитием процесса осуществляли измерением длины поверхностного слоя и толщины слоя ℓ_s продукта ℓ в месте контакта брикетов. Схема расположения брикетов исходных веществ и слоя продукта при изучении ПРД в электрическом поле представлена на рис. 2.

Диффузионные отжиги при пониженном давлении кислорода проводили в интервале $P_{\text{O}_2} = 1 \div 10^{-5}$ атм. Давление кислорода в системе задава-

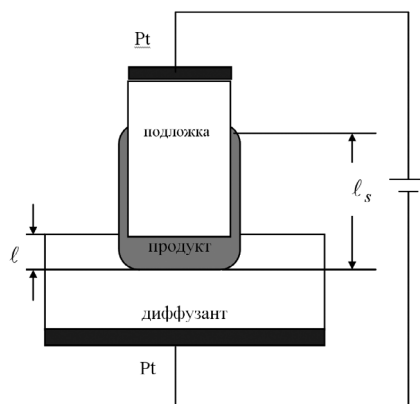


Рис. 2. Схема расположения брикетов исходных веществ и слоя продукта при изучении ПРД в электрическом поле ($U = \text{const}$)

ли электрохимическим кислородным насосом из стабилизированного диоксида циркония ($ZrO_2 + 10 \text{ мол. \% } Y_2O_3$); контролировали при помощи кислородного датчика, изготовленного из того же материала.

Рентгенофазовый анализ продукта реакции выполняли на дифрактометре ДРФ-2.0 в $Co_{K\alpha}$ излучении. Съемку проводили со скоростью $2^\circ/\text{мин}$ в интервале углов 2θ от 5 до 35° .

Микроскопический анализ поверхности и сколов брикетов после отжига проводили с помощью микроскопа МБС-9 при увеличении в 16–56 раз и оптического микроско-

па ПОЛАМ С-112 в проходящем свете при увеличении в 300–420 раз.

Измерение массы брикеты до и после диффузионных отжигов проводили на аналитических весах Sartorius – VL60S с точностью 0,0001 г.

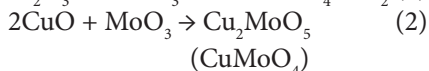
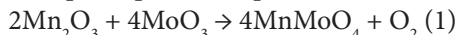
Эффективную плотность образцов определяли по объему и массе образцов, а также методом гидростатического взвешивания. Ее величина варьировалась от 60 до 85 %.

Морфологию подложки и продукта, а также их элементный состав исследовали с помощью электронного микроскопа JSM-3 с микроанализатором при увеличении 300–3000 раз.

Результаты и обсуждение

Воздействие электрического поля.

Исследовано влияние электрического поля на ПРД (ℓ_s) и скорость твердофазной реакции в целом (ℓ) для двух систем: $CuO-MoO_3$ и $Mn_2O_3-MoO_3$, в которых протекают реакции:



В скобках указан неосновной продукт реакции.

Эксперимент проводили при температуре $600^\circ C$ в потенциостатических условиях; напряжение на реакционной ячейке варьировали от -400 до $+400$ В при толщине сборки брикетов 5 мм.

За положительное направление пропускания электрического тока приняли такое, когда брикет MoO_3 положительно поляризован, а подложка (CuO , Mn_2O_3) – отрицательно: (–) подложка| MoO_3 (+), $U > 0$

Зависимости характеристик скорости процесса от напряжения представлены на рис. 3–4.

Для системы $CuO-MoO_3$ было обнаружено, что электрическое поле весьма существенно влияет на скорость поверхностной реакции и суммарную скорость синтеза. Длина поверхностного слоя в зависимости от величины напряжения и направления пропускания электрического тока варьируется от 90 до 1300 мкм, а толщина слоя в месте контакта от 10 до 130 мкм (рис. 3) Таким образом, воздействие электрического поля в диапазоне значений $U = -400 \dots +400$ В позволяет изменить значение ℓ_s в 14 раз, а ℓ – в 13 раз. Это показывает, что интенсивность воздействия электрического поля на скорость поверхностной реакции и скорость реакции в целом примерно одинакова.

Как видно на рис. 3, характер воздействия электрического поля на скорость поверхностной реакции и скорость взаимодействия в месте контакта аналогичен. Это свидетельствует о сходном механизме ПРД

и взаимодействия в месте контакта брикетов реагентов. В месте контакта массоперенос осуществляется как за счет поверхностной, так и за счет зернограничной и объемной диффузии. Одинаковый характер воздействия электрического поля на ПРД и на скорость взаимодействия в месте контакта, по-видимому, может быть свидетельством того, что поверхностная диффузия является основным способом массопереноса в данной системе.

Сложный немонотонный характер зависимостей $\ell_s, \ell = f(U)$ можно объяснить в рамках гипотезы об электроосмотическом увлечении MoO_3 противоионами двойного электрического слоя, возникающего на межфазных границах, вдоль которых происходит перенос диффузанта. Суть этой гипотезы подробно изложена в работах [1–2, 5].

Для системы $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$ также обнаружено сильное влияние электрического поля на скорость поверхностной реакции (ℓ_s) и реакции в целом (ℓ), рис. 4.

Длина поверхностного слоя в зависимости от величины напряжения и направления пропускания электри-

ческого тока варьируется от 1200 до 2000 мкм, а толщина слоя в месте контакта от 3 до 24 мкм

Таким образом, воздействие электрического поля в диапазоне значений $U = -300 \dots +300\text{В}$ позволяет изменить ℓ_s в 1,7 раз, а ℓ – в 8 раз. Это показывает, что интенсивность воздействия электрического поля на скорость поверхностной реакции значительно меньше, чем на скорость реакции в целом.

Вид $\ell_s, \ell = f(U)$ кривых также весьма различен (рис. 4). В области значений напряжения $-80 \dots +50\text{В}$ характер воздействия электрического поля на ℓ и ℓ_s противоположен: с увеличением напряжения происходит увеличение толщины слоя в месте контакта реагентов и уменьшение длины поверхностного слоя. Это свидетельствует о различии механизма массопереноса на поверхности и в месте контакта. По-видимому, в данной системе поверхностная диффузия не является основным транспортным потоком, которым, предположительно может быть зернограничная диффузия.

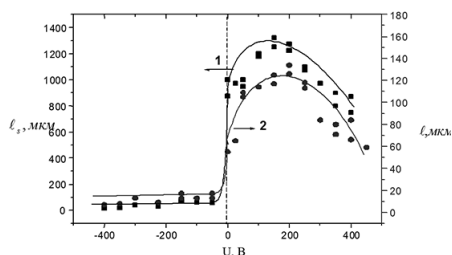


Рис. 3. Зависимость (1) длины поверхностного слоя и (2) толщины слоя в месте контакта брикетов реагентов от напряжения на ячейке $\text{CuO}-\text{MoO}_3$, $t = 600^\circ\text{C}$, $\tau = 3$ час.

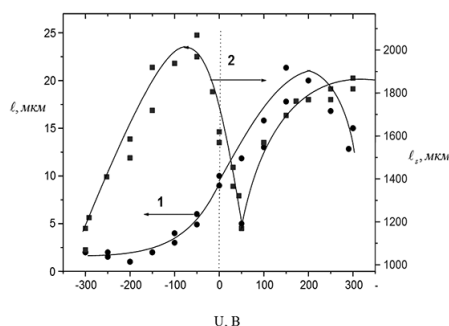


Рис. 4. Зависимость (1) толщины слоя в месте контакта брикетов реагентов и (2) длины поверхностного слоя от напряжения на ячейке $\text{Mn}_2\text{O}_3-\text{MoO}_3$, $t = 600^\circ\text{C}$, $\tau = 3$ ч

Влияние активности кислорода в газовой фазе на скорость поверхностных реакций.

Схема расположения брикетов реагентов и продукта реакции при исследованиях реакционной диффузии при различных давлениях кислорода представлена на рис. 5.

В данной серии экспериментов происходило радиальное (двумерное) распространение диффузанта по поверхности подложки.

Для обсуждения результатов из экспериментальных значений l и l_s были рассчитаны константы скорости взаимодействия в месте контакта брикетов реагентов (K) по уравнению и константы скорости по-

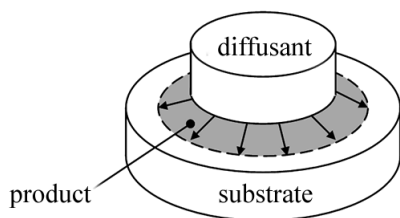


Рис. 5. Схема расположения брикетов реагентов и продукта

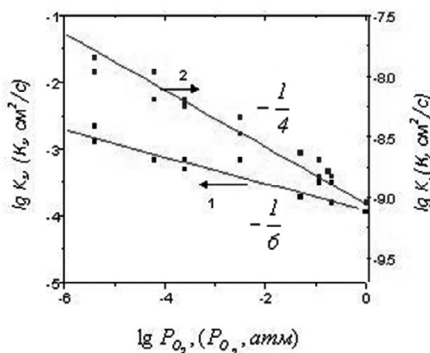


Рис. 6. Зависимость констант K_s и K от давления кислорода в газовой фазе в системе Mn_2O_3 - MoO_3 ($t = 600^\circ C$, $\tau = 3$ ч)

верхностной реакции (K_s) по уравнению $K = x\ell^3 + y\ell^2 + z\ell^3/\tau$. Такой вид константы K_s обусловлен тем, что при радиальной диффузии рост поверхностного слоя описывается, как было показано в нашей статье, опубликованной в предыдущем номере журнала, полиномом третьей степени:

$$x\ell_s + y\ell_s^2 + z\ell_s^3 = \Delta G\tau. \quad (3)$$

Зависимости констант скорости от p_{O_2} в логарифмических координатах представлены на рис. 6.

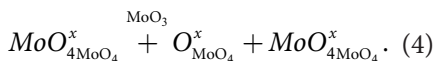
Для системы Mn_2O_3 - MoO_3 значения $d\lg K_s/d\lg P_{O_2}$ и $d\lg K/d\lg P_{O_2}$ соответственно составляют $-1/6$ и $-1/4$, а для системы CuO - MoO_3 $-1/8$ и $-1/9$, соответственно.

Таким образом, для обеих систем понижение давления кислорода приводит к увеличению скорости взаимодействия как на поверхности, так и в месте контакта.

Как было убедительно доказано ранее в работах [1–2], основными механизмами массопереноса при синтезе молибдатов являются поверхностная и зернограничная диффузия. Скорость этих реакций пропорциональна концентрации протяженных дефектов и, по-видимому, мало зависит от концентрации точечных дефектов. О справедливости этого утверждения свидетельствует следующий факт. Коэффициент диффузии молибдена в монокристалле $PbMoO_4$, определенный методом радиоактивных индикаторов, увеличивается с ростом p_{O_2} : $D_{Mo} = K \cdot P_{O_2}^{+1/7}$ [6], что свидетельствует о росте точечных дефектов в молибденовой подрешетке с ростом p_{O_2} . В то же время, скорость реакции образования $PbMoO_4$ уменьшается с увеличением p_{O_2} [6].

Химическая природа и механизм образования протяженных дефектов в сложных оксидах к настоящему моменту мало изучены. Поэтому количественная интерпретация зависимости скорости поверхностных реакций и реакций в месте контакта синтеза молибдатов к настоящему моменту не представляется возможной.

На качественном уровне увеличение скорости поверхностного взаимодействия с уменьшением p_{O_2} можно объяснить следующим образом. Согласно [7], в решетке сложных оксидов $MeMoO_4$, особенно на межфазных границах, могут содержаться дефекты типа $O_{MoO_4}^x$, способные обеспечить миграцию компонента Mo по следующей схеме:



Подвижная форма – трехгранная пирамида (MoO_3) – обладает свойствами, потенциально облегчающими миграцию Mo:

- во-первых, может вращаться вокруг Mo – вершины за счет обмена кислорода с вакантной позиции;
- во-вторых, пирамидальный центр MoO_3 с трехкоординированным атомом

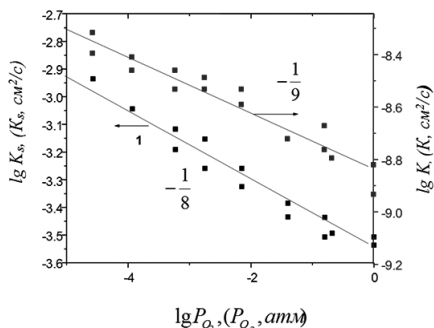
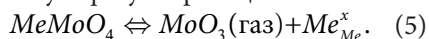


Рис. 7. Зависимость констант K_s и K от давления кислорода в газовой фазе в системе $CuO-MoO_3$ ($t = 600$ °C, $\tau = 3$ ч)

Mo принципиально может менять свою форму путем прохождения Mo через центр основания пирамиды, рис. 8 [7].

Логично предположить, что с ростом концентрации дефектов типа $O_{MoO_4}^x$ возрастет скорость массопереноса оксида молибдена через слой продукта реакции и, следовательно, скорость реакции. Дефекты $O_{MoO_4}^x$ могут образоваться при выходе MoO_3 из кристаллической решетки $MeMoO_4$ в газовую фазу по реакции:



Для того чтобы оценить, как влияет уменьшение парциального давления кислорода на равновесие (5), был проведен следующий эксперимент. Предварительно взвешенные брикеты оксида молибдена отожгли в атмосфере кислорода ($p_{O_2} = 1$ атм) и в атмосфере гелия ($p_{O_2} = 3 \cdot 10^{-5}$ атм) при температуре 600 °C и времени 15 час и определили изменение их массы после отжига. Так как брикеты имели разную массу и объем, то изменение массы привели к площади всей поверхности брикетов. Результаты эксперимента приведены в табл. 2.

Результаты, приведенные в таблице, показывают, что убыль массы брикетов в атмосфере гелия примерно в 1,6 раз больше, чем в атмосфере кислорода. Вероятно, увеличение летучести оксида молибдена при понижении

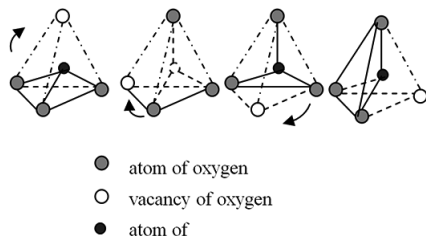


Рис. 8. Инверсия центра MoO_3 [7]

давления кислорода смещает равновесие (5) в сторону продуктов, т. е. увеличивается концентрация дефектов $O_{MoO_4}^x$. Это, в свою очередь, приводит к увеличению скорости массопереноса оксида молибдена через слой продукта реакции и к увеличению скорости реакции, что и наблюдали экспериментально.

Таблица 2

Убыль массы брикетов MoO_3 , отожженных в атмосфере кислорода и гелия, $t = 600\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 15\text{ ч}$.

P_{O_2} , атм	1 (кислород)	$3 \cdot 10^{-5}$ (гелий)
$\frac{\Delta m}{S} \cdot 100\%$, г/см ³	0,24 %	0,39 %

Оценивая результаты воздействия давления кислорода в газовой фазе на скорость реакций в исследованных системах, отметим также, что близость коэффициентов $dlgK_s/dlgP_{O_2}$ и $dlgK/dlgP_{O_2}$ для системы CuO-MoO₃ может быть свидетельством того, что поверхностная диффузия является основным способом массопереноса в данной системе.

Различие этих же коэффициентов для системы Mn₂O₃-MoO₃, веро-

ятно, связано с тем, что поверхностная диффузия не является основным транспортным потоком при синтезе MnMoO₄. Эти выводы хорошо согласуются с заключением, сделанным нами выше по данным воздействия электрического поля на скорость реакции.

Исследование морфологии подложки и продукта реакции методом электронной микроскопии

Морфология подложки и продукта реакции была исследована методом электронной микроскопии с целью выяснения возможных отличий для исследованных систем.

Система CuO-MoO₃

При взаимодействии CuO и MoO₃ возможно образование двух индивидуальных химических соединений CuMoO₄ и Cu₂MoO₅. Основным продуктом взаимодействия является Cu₂MoO₅, и лишь при длительных отжигах (более 30 ч) в месте контакта брикетов методом РФА зафиксированы следовые количества второй фазы – CuMoO₄. Исследования методом электронной микроскопии дали следующую информацию.

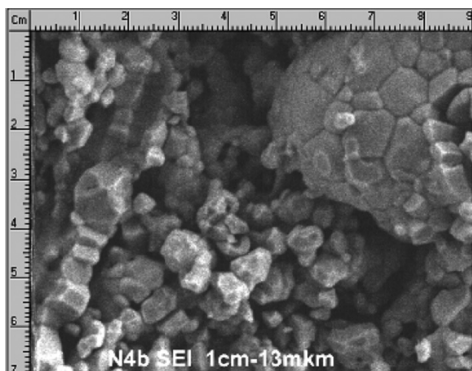


Рис. 9. РЭМ-изображение подложки CuO

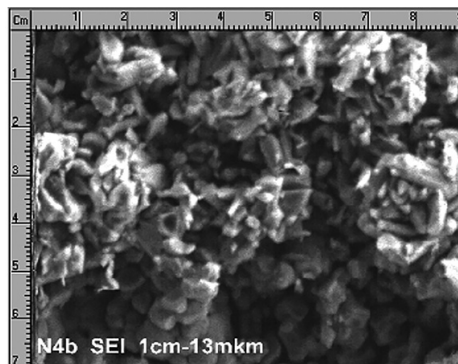


Рис. 10. РЭМ-изображение продукта Cu₂MoO₅

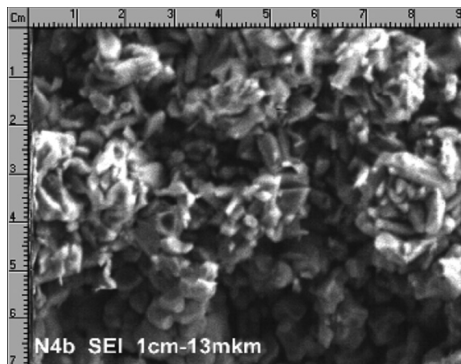


Рис. 11. РЭМ-изображение подложки Mn_2O_3

Зерна подложки CuO имеют форму неправильных многогранников; размер 5,5–13 мкм, рис. 9.

Зерна продукта реакции Cu_2MoO_5 имеют вытянутую форму, размер их варьируется от 2 до 5 мкм в ширину и от 8 до 20 мкм в длину, рис. 10.

Таким образом, в данной системе зерна продукта и подложки довольно близки по размерам, но отличаются формой.

Система Mn_2O_3 - MoO_3

Зерна подложки Mn_2O_3 имеют округлую форму, их средний размер 2,5 мкм, рис. 11.

Выводы

По результатам проделанной работы можно сделать следующие выводы:

1. Установлено, что характер воздействия электрического поля на скорость поверхностного взаимодействия и скорость реакции в целом одинаков для синтеза молибдата меди и различен для синтеза молибдата марганца.

2. Установлено, что понижение давления кислорода приводит к росту скорости взаимодействия как на поверхности, так и в месте контакта реагентов для систем CuO/MoO_3

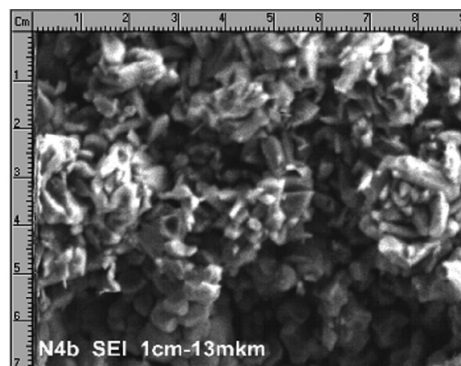


Рис. 12. РЭМ-изображение продукта $MnMoO_4$.

Зерна продукта реакции $MnMoO_4$ также имеют округлую форму, но средний размер их (10 мкм) приблизительно в 4 раза больше, чем размер зерен подложки, рис. 12.

Таким образом, для двух исследованных систем выявлены коренные отличия в морфологии зерен продукта и подложки (форма зерен, соотношение размеров зерен подложка/продукт). Этот факт также косвенно свидетельствует о различии механизма реакционной диффузии в исследованных системах.

и Mn_2O_3/MoO_3 , что может быть связано с ростом концентрации дефектов типа $O_{MoO_4}^x$ с уменьшением давления кислорода. Интенсивность воздействия p_{O_2} на скорость поверхностного взаимодействия и скорость реакции в целом близка для синтеза молибдата меди и различается для синтеза молибдата марганца.

3. Методом электронной микроскопии исследована морфология подложки и продукта реакции в системах CuO/MoO_3 и Mn_2O_3/MoO_3 . Установле-

ны различия в форме зерен, а также соотношении размеров зерен продукт/подложка в исследованных системах.

4. Сделано обоснованное предположение, что основным транспор-

тным потоком при синтезе молибдата меди является поверхностная диффузия, в отличие от синтеза молибдата марганца.

1. Neiman A. Ya., Guseva A. F. New Data on Mechanism of Mass Transfer in Solid-State Reactions I. Reactions in an Electric Field. *Kinetics and Catalysis*. 1994;35(II):188–194.
2. Neiman A. Ya., Guseva A. F. New Data on the Mechanism of Mass Transfer in Solid-Phase Reactions: II. Chemical and Electrochemical Surface Phenomena. *Kinetics and Catalysis*. 1999;40(I):38–49.
3. Neiman A. Ya., Guseva A. F., Trifonova M. V. Surface Reaction in the course of molybdates and tungstates formation. *Solid State Ionics*. 2001;141–142:321–329.
4. Neiman A. Ya., Guseva A. F., Trifonova M. V., Sukhankina I. V. Reactive Surface Diffusion during Synthesis of Molybdates and Tungstates: The Role of Phase Constitution of Product. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2005;50:319–324.
5. Neiman A. Ya., Guseva A. F. Electrochemical approach to solid state reactions and interphase phenomena. *Russian J. of Electrochemistry*. 1993;29(11):1388–1395.
6. Neiman A. Ya., Fedorova L. M., Afanasyev A. A. Point defect interaction in PbMoO_4 . *Inorgan. Materials*. 1986;22(5):811–815
7. Neiman A. Ya. Cooperative transport in oxides: Diffusion and migration processes involving Mo (VI), W (VI), V (V) and Nb (V). *Solid State Ionics*. 1996;83:263–273.