

**Министерство образования и науки
Российской Федерации**

**Уральский государственный университет
им. А. М. Горького**

**ТВЕРДОФАЗНЫЕ РЕАКЦИИ
ПРИ ПОЛУЧЕНИИ И ЭКСПЛУАТАЦИИ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**

**Методическое пособие
по общему курсу «Перспективные материалы»
и спецкурсу «Реакции твердых тел»
для студентов 4 курса
химического факультета**

**Екатеринбург
2005**

Подготовлено кафедрой
неорганической химии
при поддержке гранта № REC-005 фонда США «Гражданские исследования и развитие»
для независимых государств бывшего СССР (CRDF)

**Составители: А. Ф. Гусева
А. Я. Нейман,
И. Е. Анимица**

ВВЕДЕНИЕ. РОЛЬ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ В СОВРЕМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ

Современный технологический прогресс тесно связан с созданием новых твердых конструкционных материалов. Потребность в твердых материалах со специфическими магнитными, электрическими, механическими и оптическими свойствами стимулировала интерес к твердофазным реакциям, являющимися основой для получения таких материалов.

Сейчас твердофазным синтезом получают:

- люминофоры
- твердые электролиты
- ферриты
- сегнетоэлектрики
- конденсаторные материалы
- лазерные материалы
- катализаторы.

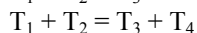
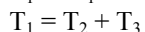
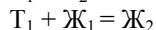
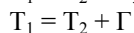
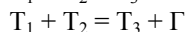
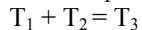
Конечной целью технологии этих материалов является не просто синтез данного соединения, а создание на его основе материала с определенным комплексом структурно-чувствительных свойств. Например, легированный оксидом лантана титанат-цирконат свинца представляет интерес тогда, когда на его основе удастся создать оптически прозрачные пьезоэлектрические элементы. Ферриты как магнитные элементы памяти ЭВМ – это не просто химические соединения определенного состава, а созданный на их основе материал со специфической керамической структурой.

Начало исследованию твердофазных реакций было положено более ста лет назад русскими учеными П.П.Аносовым, Н.Н.Бекетовым и Д.И.Черновым, изучавшими металлические и силикатные системы.

Систематические исследования механизма твердофазных реакций были начаты Хедвалом и Тамманом, а конкретные механизмы взаимодействия, основанные на теории разупорядочения твердых тел, предложены К.Вагнером около 60 лет назад.

Твердофазный способ получения конструкционных и других материалов безотходен и более экологичен, чем растворный способ. Твердофазные реакции протекают, как правило, при высоких температурах (от 500 до 1700⁰С). Это связано с тем, что для их осуществления необходима диффузия исходных веществ в реакционную зону, а диффузия в твердых веществах происходит медленно. Твердофазное взаимодействие является активационным процессом, то есть для осуществления реакции необходимо сообщить реагирующим веществам некоторую энергию $E_{акт}$, и эта энергия может быть сообщена путем нагревания. Скорость твердофазного взаимодействия, как и любого активационного процесса, увеличивается с ростом температуры. Диффузия, являющаяся обязательной стадией твердофазных реакций – также активационный процесс: перескок атома или иона из одного узла кристаллической решетки в другой требует значительной энергии. Таким образом, и скорость диффузии, и скорость непосредственно твердофазной реакции увеличивается с ростом температуры.

Ранее к твердофазным относили только те реакции, участники и продукты которых находятся в твердой фазе. В последнее время круг объектов исследования науки о твердофазных превращениях расширен, и в него входят любые реакции с участием твердых тел:



1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ

Под исследованием твердофазных реакций обычно понимают:

1) Исследование кинетики реакций, то есть скорости реакции в зависимости от ряда параметров (температура, давление, степень дисперсности исходных реагентов и т.д.). Все твердофазные реакции многостадийны, поэтому в задачу кинетического исследования входит изучение скорости отдельных стадий и определение природы лимитирующей стадии твердофазного превращения. Так как скорость реакции определяется изменением количества

вещества продукта в единицу времени, то для эля экспериментального изучения скорости реакции необходимо выбрать какое-либо свойство реакционной системы, которое бы зависело от степени превращения веществ. На практике нашли наибольшее применение методы по измерению давления выделяющегося газа, убыли веса и теплового эффекта реакции. С помощью электрических, магнитных или спектральных измерений можно получить количественные данные для определения промежуточных продуктов и стадий процесса.

Для экспериментального исследования твердофазных реакций необходима специальная подготовка образцов. В зависимости от метода исследования кинетики и механизма возможны два способа: 1) реагенты готовятся в виде двух брикетов, соединяемых вместе в прижимном устройстве; 2) реагенты смешиваются, и полученные порошки используются в свободном виде или прессуют.

2) Исследование механизма твердофазных реакций включает в себя исследование природы каждой стадии, определение движущих сил этих процессов. Этот вопрос чрезвычайно сложен. Детальное исследование механизма осуществлено лишь для наиболее простых и давно изучаемых процессов, например, таких как окисление металлов.

Наиболее достоверные данные о кинетике и механизме твердофазных реакций можно получить, используя комплекс взаимодополняющих экспериментальных методов. Методы, применяющиеся главным образом для измерения скорости реакции, часто дают информацию о других характерных свойствах реакции, например, изменении стехиометрии или о стадийности процесса.

1.1. Измерение давления выделяющегося газа.

Этот метод пригоден только для реакций, протекающих с выделением газа. Реагенты готовят в виде порошковой смеси, отходящий газ накапливается в ловушке, в которой установлен манометр. Степень превращения пропорциональна давлению выделяющегося газа. Метод можно использовать лишь в том случае, если образуется единственный летучий продукт, а твердые вещества не сублимируют. Примеры реакций, кинетика которых исследована методом измерения давления выделяющегося газа – разложение азидов, перманганатов, хлоратов и др. При использовании данного метода необходимо также учитывать способность газа конденсироваться, поскольку конденсация на стенках ловушки для газа вносит существенную погрешность.

1.2. Измерение убыли веса (гравиметрия)

Развитие и доступность микровесов привели к широкому их применению в кинетических исследованиях. Этот метод также пригоден для реакций с выделением газа. В ходе взаимодействия масса твердых веществ убывает, что и фиксируется периодическим взвешиванием. Как и в предыдущем случае, исходные вещества готовят для исследования в виде порошковой смеси. Изучение убыли веса проводится как в изотермическом, так и в неизотермическом режиме. Если реакция протекает без выделения газа, то метод измерения веса также можно использовать для изучения кинетики, но в этом случае следует приготовить серию брикетов с разными степенями превращения. Для этого реакционные пары брикетов необходимо отжечь в течение 1, 2, 3 и т.д. часов, после чего разделить исходные брикеты и взвесить их. Если реакция осуществляется за счет однонаправленной диффузии, то масса одного из исходных брикетов увеличится, а другого – уменьшится. Изменение массы брикетов Δm можно использовать как характеристику скорости процесса.

Изучение кинетики по измерению давления выделяющегося газа или убыли веса обычно относится к суммарной реакции. Если взаимодействие протекает в несколько стадий и имеется несколько газообразных продуктов, необходимо идентифицировать все продукты и исследовать изменения в составе газа. Количественное определение состава продуктов следует совмещать с измерениями суммарной степени превращения. Для анализа состава выделяющегося газа наиболее часто используется масс-спектропия и газовая хроматография.

1.3. Масс-спектрометрия

Качественный и количественный масс-спектрометрический анализ можно проводить следующими способами: либо образец разлагается непосредственно в высоковакуумной камере масс-спектрометра, либо реакция протекает во внешней системе (например, весовой установке) при более высоком давлении, из которой затем отбираются пробы и вводятся в масс-спектрометр.

Масс-спектрометрия – очень чувствительный метод, на полный масс-спектроскопический анализ расходуется не более 10 мг вещества, так что абсолютная чувствительность 10^{-10} - 10^{-12} г.

Масс-спектрометрический метод основан на образовании ионов из элементов, образующих пробу, и определение их массы по отклонению в магнитных и электрических полях. Схема масс-спектрометрической установки изображена на рис.1.

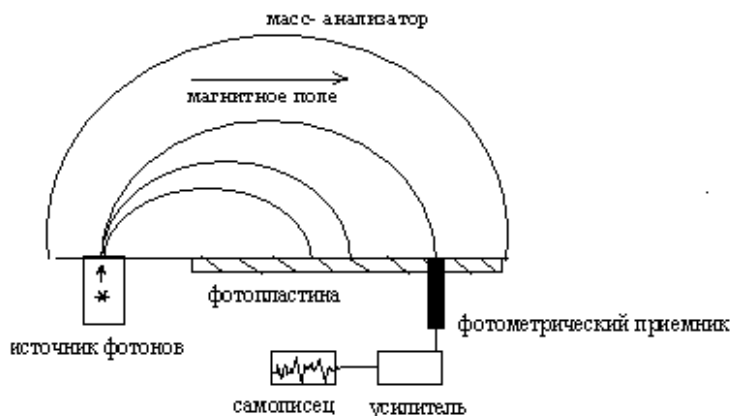


Рис.1. Схема масс-спектрографа

Исследуемая проба газа в источнике ионов ионизируется быстрыми электронами ($E = 10-100\text{эВ}$). Образующиеся заряженные частицы (ионы, ионизированные молекулы, фрагменты молекул) ускоряются электрическим полем и направляются в анализатор, где поперечное магнитное поле отклоняет их, и траектория их движения определяется зарядом и массой, конкретно, зависит от $\frac{m}{z}$, где m - масса частицы, z - ее заряд. Заряд иона обычно равен +1, реже +2 или +3. При $z = 1$, $\frac{m}{z} = m$, и траектория движения частицы зависит только от ее массы. Масс-спектроскопические установки работают в вакууме ($P = 10^{-3}$ Па) для того, чтобы ионы не сталкивались с молекулами азота, кислорода и т.д. воздуха, так как это искажает картину разделения ионов.

Итак, ионы в магнитном поле разделяются и летят по параболической траектории до столкновения с фотопластинкой, покрытой светочувствительной эмульсией, регистрирующей одновременно все ионные пучки. Кроме фотопластинки, для регистрации частиц также используют электрическую регистрацию. Приборы с электрической регистрацией называют масс-спектрометрами, а с фоторегистрацией – масс-спектрографами. Сигнал от регистрирующего устройства подается на усилитель, который подключен к самописцу.

Получается спектр, где положение пика характеризует природу иона, т.е. $\frac{m}{z}$, а его высота – концентрацию того или иного иона. Существуют атласы масс-спектров, с помощью которых можно расшифровать спектр. Так как ионов бывает очень много (один элемент может образовать несколько ионов и их ассоциатов), то спектр содержит огромное количество линий, поэтому для расшифровки спектров обычно применяют ЭВМ.

Количественный масс-спектрометрический анализ проводят, сравнивая интенсивность линий каждого иона с интенсивностью линий внутреннего стандарта, специально введенного в образец.

1.4. Газовая хроматография

Этот метод можно использовать для исследования кинетики и механизма реакций, протекающих с выделением газа. Хроматография позволяет с высокой точностью идентифицировать состав газовой смеси продуктов в том случае, если реакция сложная и образуется несколько газообразных веществ.

Хроматография – метод, основанный на избирательной адсорбции веществ некоторыми материалами. По способам проведения хроматографию делят на колоночную, капиллярную и

плоскостную (тонкослойную и бумажную). По агрегатному состоянию разделяемой смеси выделяют газовую, жидкостную и газожидкостную хроматографию. По механизму разделения веществ различают адсорбционную, распределительную, ионообменную, осадочную, окислительно-восстановительную, адсорбционно-комплексобразовательную хроматографию. Наиболее распространенный способ проведения хроматографии – колоночный. Он заключается в том, что через колонку, заполненную поглотителем, пропускают газы, проводя сначала сорбцию, а затем десорбцию. Различие поглотительной способности адсорбента колонки по отношению к различным газам дает возможность разделить на составные части сложные смеси даже очень близких по свойствам веществ.

По сравнению с масс-спектрометрией, у метода газовой хроматографии постоянная времени гораздо больше. Это означает, что интервал между измерениями довольно велик и определяется временем удаления из хроматографической колонки последнего компонента; в результате такой задержки между веществами могут протекать вторичные реакции. Выбор соответствующих разделительных колонок и их комбинация позволяют регистрировать такие вещества, которые не поддаются масс-спектрометрии с низким разрешением: вода, углекислый газ, метан, азот, монооксид углерода.

1.5. Оптическая микроскопия

Прямое микроскопическое наблюдение за образцом, находящемся в реакторе, может дать полезную информацию о кристалличности, текстуре поверхности, сублимации реагентов. Прямые наблюдения за образованием и ростом зародышей очень важны для выбора геометрической модели при интерпретации кинетических кривых $\alpha = f(\tau)$. Увеличение современных оптических микроскопов достигает 2000.

В тех случаях, когда кристаллиты малы, непрозрачны, имеют неровную поверхность, прямое оптическое наблюдение невозможно, так как реагенты невозможно отличить от продукта. Это как раз типичная ситуация. Однако и в этом случае оптическую микроскопию можно использовать для получения информации о скорости реакции. Для этого исходные образцы изготавливают в форме таблеток и проводят контактные диффузионные отжиги (КДО). После истечения определенного времени образцы вынимают из ячейки и изучают с помощью микроскопа поперечные сколы брикетов. На одном из брикетов или на обоих образуется слой продукта, толщину которого (ℓ) и измеряют с помощью оптического микроскопа. Для получения кинетической кривой $\ell = f(\tau)$ необходимо получить серию образцов с разными степенями превращения.

1.6. Электронная микроскопия

В электронном микроскопе вместо световых лучей используется пучок быстрых электронов. Прибор позволяет наблюдать картину рассеяния электронов образцом. Так как электроны легко рассеиваются молекулами веществ, составляющих воздух, внутри микроскопа поддерживается глубокий вакуум. Увеличение в электронном микроскопе достигает 10^5 , а разрешающая способность прибора 5-10 А, что позволяет четко различать отдельные зерна продуктов и исходных веществ, а также наблюдать за возникновением зародышей новой фазы. Поэтому с помощью электронного микроскопа удобно изучать морфологию реагентов и продуктов, а также морфологию реакционной границы. К недостаткам метода следует отнести необходимость поддерживать глубокий вакуум, а также сложность подготовки образцов для исследования. Перед съемкой на поверхность образца напыляют уголь или инертный металл, обычно серебро, для снятия поверхностных зарядов с диэлектриков. Для электронно-микроскопических исследований также необходимо готовить целую серию образцов, соответствующих различным степеням превращения.

1.7. Дифракционные методы

Для идентификации веществ в смеси реагентов применяется дифракция электронов и рентгеновских лучей. Эти методы позволяют идентифицировать исходные реагенты, промежуточные фазы и продукты. По интенсивности пиков продукта можно судить о степени превращения.

1.8. Спектроскопические методы

1.8.1. ИК-спектроскопия

Атомы в кристалле совершают колебания относительно положения равновесия. При воздействии на вещество инфракрасных лучей ($\lambda = 2-20$ мкм) поглощается часть энергии, соответствующая частоте, с которой колеблются связи в молекуле. В ИК-спектрах обычно

указывают не λ , а ν (волновое число): $\nu = 1/\lambda$. Колебания атомов или группы атомов весьма специфичны, что дает возможность сделать вывод о присутствии тех или иных групп в соединении по появлению их характеристических частот в спектре. Так как при взаимодействии веществ происходит перестройка их структуры, то меняются и межатомные расстояния, следовательно, появляются новые полосы поглощения. Характеристические частоты для отдельных связей в зависимости от структуры вещества табулированы. Спектр поглощения выглядит следующим образом (рис.2).

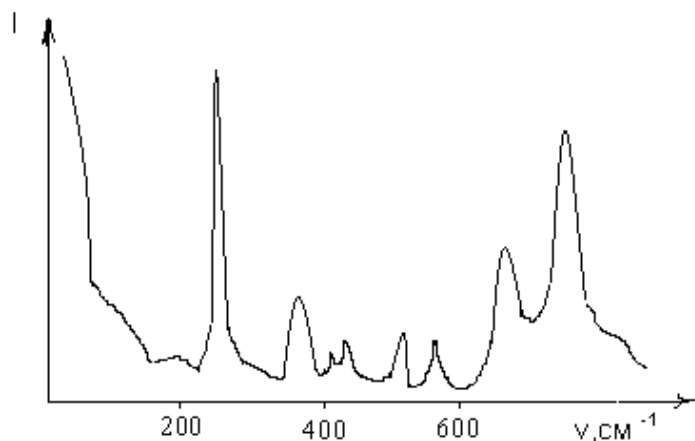
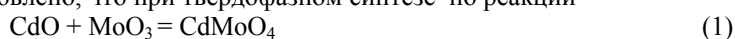


Рис.2. ИК-спектр.

1.8.2. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС или ЭСХА)

Спектры ЭСХА содержат информацию о структуре поверхности, химических связях поверхностных атомов, а также об изменениях, происходящих на поверхности твердого тела в ходе реакции. Метод не может указать сколько фаз и какие фазы образуются, а дает лишь информацию о соотношении атомных долей элементов, которые можно определить по концентрационным профилям элементов. Данные о составе поверхности продукта дают ценную информацию о механизме взаимодействия исходных веществ. Например, методом ЭСХА было установлено, что при твердофазном синтезе по реакции



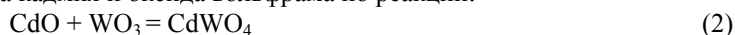
на поверхности продукта соотношение мольных долей молибдена и кадмия составляет $[\text{Mo}]/[\text{Cd}] = 1,8$. Это означает, что поверхность продукта обогащена оксидом молибдена, то есть на ней образуется фаза $\text{CdMo}_{1+x}\text{O}_{4+3x}$,

существование которой в объеме термодинамически запрещено.

Метод ЭСХА стал активно применяться для изучения механизма твердофазных реакций в последнее десятилетие, и можно ожидать много интересного от его использования.

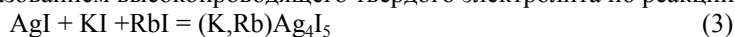
1.9. Электрические измерения

Важнейшим методом из этой серии является измерение электропроводности реакционной смеси в ходе химического взаимодействия. Метод применим только в тех случаях, когда исходные вещества и продукт существенно отличаются по проводимости. Например, используя этот метод, можно наблюдать за изменением степени превращения в ходе взаимодействия оксида кадмия и оксида вольфрама по реакции:



Здесь исходные вещества – CdO и WO_3 имеют высокую проводимость – 10^1 и $10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ соответственно, а продукт – гораздо более низкую – $10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при температуре 600°C . По уменьшению электропроводности реакционной смеси в ходе взаимодействия можно оценить количество образующегося продукта.

Обратный случай – взаимодействие низкопроводящих иодидов серебра, рубидия и калия с образованием высокопроводящего твердого электролита по реакции:



В данной системе по мере взаимодействия происходит повышение электропроводности реакционной смеси, что можно использовать для определения степени превращения.

К недостаткам метода, во-первых, следует отнести его ограниченность (метод можно применять только для реакций, реагенты и продукты которых резко отличаются по проводимости, во-вторых, сложность расчета массы продукта по значению электропроводности смеси.

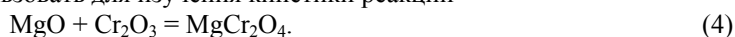
Из других электрических измерений следует упомянуть метод измерения термо-ЭДС, фотопроводимости, ЭДС Холла, реакционной разности потенциалов. Все эти методы пока не позволяют получить хороших количественных оценок.

1.10. Метод воздействия электрического поля на твердофазную реакцию

В ряде работ отечественных и зарубежных авторов показано, что наложение внешней разности потенциалов на реагирующую пару брикетов исходных веществ может существенно изменять скорость твердофазных реакций. В настоящее время этот метод успешно пытаются использовать для выявления механизма твердофазных реакций. Суть метода будет описана ниже.

1.11. Метод химического анализа

Скорость твердофазных реакций можно исследовать с помощью методов аналитической химии. Для этого необходимо, чтобы хотя бы одно из веществ, участвующих в реакции, легко бы идентифицировалось аналитически. Метод химического анализа, например, можно использовать для изучения кинетики реакции



Оксид магния растворяется в соляной кислоте, в отличие от оксида хрома и хромита магния, что можно использовать для извлечения MgO из образцов реакционной смеси с разной степенью превращения и определения его количества. Зная массу прореагировавшего оксида магния, нетрудно рассчитать массу продукта реакции, а значит, определить скорость реакции.

2. КИНЕТИКА ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ

2.1. Стадийность твердофазных превращений

Все твердофазные реакции являются гетерогенными, то есть химическое взаимодействие протекает на границе раздела фаз. Твердофазные реакции имеют ряд присущих только им особенностей:

Во-первых, концентрации твердых веществ не изменяются в ходе реакции, следовательно, с точки зрения состояния исходных веществ на реакционных границах, это реакции нулевого порядка.

Во-вторых, так как скорость твердофазных реакций изменяется во времени, то твердофазные превращения нельзя отнести к реакциям нулевого порядка. Они подчиняются законам кинетики для реакций первого порядка. Это связано с тем, что скорость твердофазной реакции определяется не химическим взаимодействием, а диффузией исходных веществ через слой продукта реакции.

В-третьих, особенностью твердофазных реакций является их многостадийность, то есть развитие процесса через ряд последовательно протекающих элементарных стадий, отличающихся по своей природе и скорости. Стадию, имеющую наименьшую скорость, принято называть лимитирующей, так как она определяет скорость всего процесса в целом. Очевидно, что задача управления скоростью реакции сводится к установлению природы и контролю скорости лимитирующей стадии.

Рассмотрим твердофазную реакцию



Пусть компонент А более летуч и имеет более низкую температуру плавления: $T_{\text{пл}}(A) < T_{\text{пл}}(B)$. В процессе физико-химического превращения исходной твердой смеси можно выделить следующие стадии:

1) «Покрывание» одного реагента другим. В качестве «покрывающего» выступает более летучий или легкоплавкий компонент; он более способен к поверхностной диффузии, или, как говорят, более диффузионно-размягченного (рис.3):

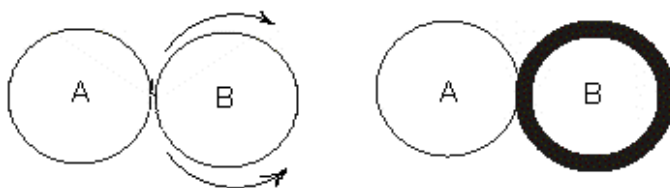


Рис.3. Схема покрытия реагента В реагентом А

Термодинамически возможность покрытие определяется разностью поверхностных энергий исходных веществ. Движущей силой

процесса распространения вещества А по поверхности В является убыль поверхностной (межфазной) энергии системы за счет покрытия вещества с высокой поверхностной энергией (подложки) веществом с низкой поверхностной энергией (диффузантом):

$$\Delta G_s = \gamma_A \Delta S_A + \gamma_{A/B} \Delta S_{A/B} - \gamma_B \Delta S_B, \quad (6)$$

где γ_A , γ_B , $\gamma_{A/B}$ – удельные межфазные энергии на границах А/газ, В/газ, А/В соответственно; ΔS_A , ΔS_B , $\Delta S_{A/B}$ – изменение площадей соответствующих границ в процессе твердофазного растекания.

2) Образование поверхностных молекулярных пленок промежуточного или конечного продукта в местах контакта.

3) Возникновение дефектов, разрыхление кристаллических решеток.

4) Образование и распад твердых растворов

5) Диффузия

6) Спекание и рекристаллизация исходных веществ и продукта.

7) Отжиг дефектов в кристаллической решетке продукта.

8) Возгонка

9) Диссоциация

10) Возникновение и рост зародышей фазы продукта

11) Собственно химическое взаимодействие

Обязательными стадиями химического твердофазного процесса являются:

- разрыхление кристаллических решеток реагентов
- зародышеобразование
- диффузия
- собственно химическое взаимодействие.

Остальные стадии могут либо отсутствовать, либо протекать как параллельные процессы наряду с остальными. В подавляющем большинстве случаев в кинетике твердофазной реакции основную роль играют стадии диффузионного массопереноса, зародышеобразования и собственно химическое взаимодействие.

Для гомогенных реакций в качестве характеристики скорости процесса используется концентрация реагентов. Но для гетерогенных реакций концентрация веществ постоянна, изменяется лишь количество вещества, поэтому для оценки скорости реакции используют степень превращения α :

$$\alpha = \frac{V_0 - V_\tau}{V_0},$$

где V_0 – начальное, V_τ – текущее количество исходного вещества. При $\tau = 0$

$$V_0 = V_\tau, \alpha = 0; \text{ при } \tau = \infty \quad V_\tau = 0, \alpha = 1.$$

При изотермическом процессе последовательная реализация стадий приводит к появлению трех периодов изменения скорости процесса (рис. 4)

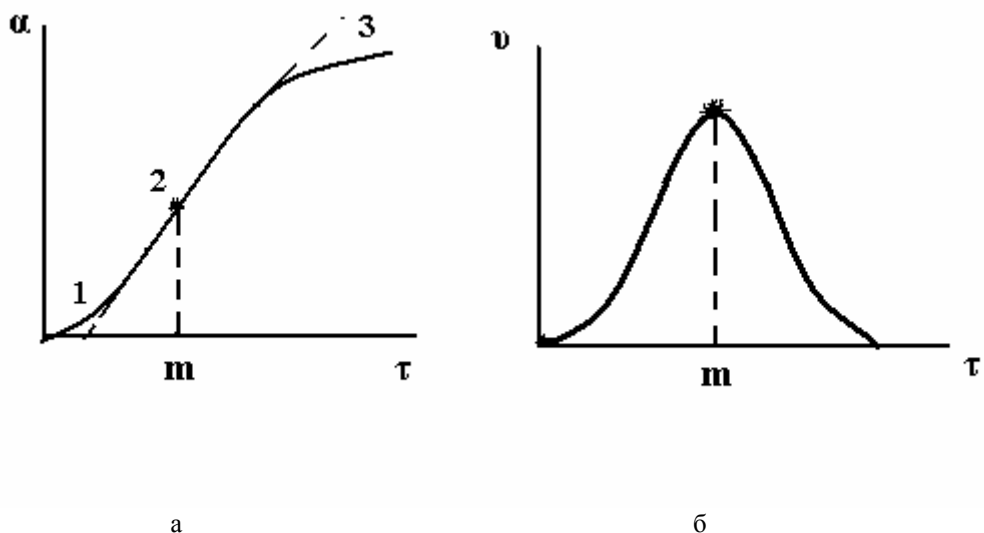


Рис. 4. Зависимость степени превращения (а) и скорости реакции (б) от времени при твердофазном взаимодействии

1) *Индукционный период* реакции – совокупность стартовых изменений системы – покрытие, возгонка, переориентация частиц.

2) *Период роста* скорости реакции связан с образованием и ростом ядер продукта в реакционной зоне. Рост зародышей происходит до их слияния и образования сплошной реакционной зоны. Этот момент соответствует максимальной скорости процесса (точка m на рис.).

3) *Период уменьшения скорости реакции.* После образования сплошного слоя продукта контакт исходных веществ нарушается и дальнейшее взаимодействие протекает за счет диффузии реагентов через слой продукта. При этом скорость реакции непрерывно уменьшается.

В поликристаллическом продукте реакционный массоперенос происходит по нескольким механизмам: объемному, зернограничному и поверхностному. Кроме того, если один из реагентов летуч, его доставка в зону реакции может идти из газовой фазу, особенно в том случае, если продукт реакции пористый. Последовательность стадий твердофазной реакции можно проиллюстрировать схемой (рис.5).



Рис.5. Схема развития твердофазного взаимодействия.

Процессы, происходящие на границе А | АВ представляют собой физико-химическое превращение вещества А в некоторую подвижную транспортную форму, которая затем внедряется в продукт и диффундирует в направлении границы АВ | В.

Например, для реакции синтеза шпинели $\text{CoO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CoAl}_2\text{O}_4$, подобное превращение может включать граничные процессы типа $\text{CoO} \rightarrow \text{Co}^{2+} + \text{O}^{2-}$ или $\text{CoO} \rightarrow \text{Co}^{2+} + 1/2\text{O}_2 + 2e$.

Совокупность таких процессов и место их локализации называют *первичной кинетической областью* твердофазной реакции.

Соответственно, процессы образования нового вещества $\text{Co}^{2+} + \text{O}^{2-} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CoAl}_2\text{O}_4$ или $\text{Co}^{2+} + 1/2\text{O}_2 + 2e \rightarrow \text{CoAl}_2\text{O}_4$, происходящие на правой границе, относят к **вторичной кинетической области** твердофазной реакции.

2.2. Геометрические модели реакций

Рассмотрим порошковую смесь реагентов А и В. Предположим, что частицы имеют форму правильных сфер радиусом r_A и r_B соответственно. Описание процесса взаимодействия частиц А и В зависит от геометрической модели реакции. Геометрическая модель определяется:

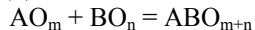
- соотношением размеров частиц r_A / r_B
- направлением диффузионного потока

Соотношение r_A / r_B определяет число контактов частиц каждого сорта с частицами другого сорта $n(A/B)$ и $n(B/A)$, где $n(A/B)$ – число контактов частицы А с частицами В, $n(B/A)$ – число контактов частицы В с частицами А.

Направление диффузионного потока определяется соотношением коэффициентов диффузии компонентов. Возможны следующие ситуации:

- 1) $D_A \gg D_B$ – односторонний перенос А, реакция локализована на межфазной границе АВ/В;
- 2) $D_A \ll D_B$ – односторонний перенос В, реакция локализована на межфазной границе АВ/А;
- 3) $D_A \approx D_B$ – противодиффузия компонентов А и В, реакция локализована на межфазной границе АВ/А и АВ/В.

Для синтеза более сложных соединений, например, ABO_{m+n} по реакции



следует принимать во внимание подвижность третьего компонента, в данном случае, кислорода. В этом случае возможно следующее соотношение коэффициентов диффузии компонентов:

- 1) $D_A, D_O \gg D_B$ – односторонний перенос компонентов структуры AO_m , реакция локализована на межфазной границе $\text{ABO}_{m+n} / \text{BO}_n$;
- 2) $D_B, D_O \gg D_A$ – односторонний перенос компонентов структуры BO_n , реакция локализована на межфазной границе $\text{ABO}_{m+n} / \text{AO}_m$;
- 3) $D_A, D_B \gg D_O$ – противодиффузия А и В, реакция локализована на межфазных границах $\text{ABO}_{m+n} / \text{AO}_m$ и $\text{ABO}_{m+n} / \text{BO}_n$.

Вернемся к более простой ситуации, где взаимодействие происходит между веществами А и В. Для описания этого процесса обычно используются четыре геометрические модели.

1) *Модель Яндера (1927 г):* $r_A \gg r_B, D_A \gg D_B$ (рис. 6а).

Крупные зерна В окружены очень большим количеством мелких зерен А, то есть соблюдается соотношение $n(B/A) \gg n(A/B)$. Если А – покрывающий реагент, то зерна В окажутся покрытыми веществом А, которое, в процессе взаимодействия с В, превращается в слой продукта.

Так как взаимодействие в данном случае происходит на одной реакционной границе АВ/В, то оно называется однозональным.

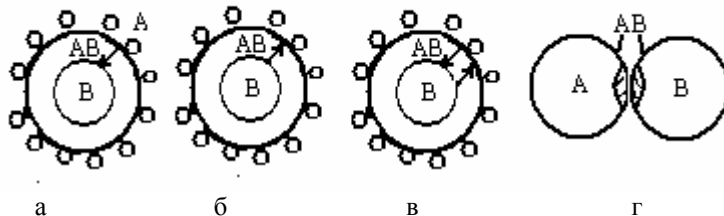


Рис. 6. Геометрические модели: а) Яндера, б) анти-Яндера, в) Вагнера, г) Коматсу

2) *Модель Анти-Яндера* (предложена Коматсу в 1970 г): $r_B \gg r_A, D_B \gg D_A$ (рис. 6б).

Как и в модели Яндера, крупные зерна В окружены большим количеством мелких зерен А, $n(B/A) \gg n(A/B)$. Но в данном случае реакция протекает за счет диффузии вещества В к поверхности раздела фаз АВ/А, поэтому внутри зерна В образуются поры (эффект Киркендала). Взаимодействие в данном случае локализовано на границе АВ/А, то есть является однозональным.

3) *Модель Вагнера*: $r_B \gg r_A$, $D_B \approx D_A$ (рис.6в). Как и в двух предыдущих моделях, число контактов зерен В с зернами А намного больше, чем число контактов зерен А с зернами В: $n(B/A) \gg n(A/B)$. Поскольку компоненты А и В диффундируют с соизмеримой скоростью, то взаимодействие осуществляется одновременно на двух реакционных границах АВ/В и АВ/А (двухзональное взаимодействие).

4) *Модель Коматсу*: $r_B \approx r_A$, $D_B \approx D_A$ (рис.6г).

Так как зерна А и В одинакового размера, то $n(B/A) \approx n(A/B)$. Взаимодействие протекает как за счет диффузии компонента А к поверхности зерна В, так и за счет диффузии В к поверхности А, следовательно, взаимодействие осуществляется на двух реакционных границах АВ/В и АВ/А, то есть двухзонально.

2.3. Кинетические уравнения твердофазных реакций, протекающих в порошковых смесях.

Кинетические уравнения реакций в порошковых смесях для любой геометрии и лимитирующей стадии (кроме зародышеобразования) выводятся по следующей схеме:

1. С учетом геометрии процесса через начальный радиус частицы (r_0) и толщину слоя продукта (ℓ) выражается объем (V) вещества, непрореагировавший к моменту времени τ .

2. Степень превращения α выражается через объем V .

3. Исходя из природы лимитирующей стадии и геометрии реакции задается временной закон роста толщины слоя продукта.

4. Комбинируя указанные выражения, получают кинетическое уравнение процесса, которое имеет общий вид: $F(\alpha) = K\tau$, где $F(\alpha)$ – функция степени превращения, K – константа скорости реакции.

Обратимся к вопросу, как задается временной закон роста толщины слоя продукта, то есть закон, связывающий толщину слоя продукта со временем. Согласно общим принципам термодинамики неравновесных процессов (а реакция – неравновесный процесс) скорость любого неравновесного процесса пропорциональна некоторой «движущей силе» процесса и обратно пропорциональна некоторой эффективной величине R^* – сопротивлению реакции. Движущей термодинамической силой химического взаимодействия является разность изобарно-изотермических потенциалов реакции ΔG . Тогда скорость реакции определяется соотношением:

$$W = \frac{\Delta G}{R^*}, \quad (7)$$

W можно выразить через толщину слоя продукта:

$$W = \frac{d\ell}{d\tau}. \quad (8)$$

Приравняв (7) и (8), получим:

$$\frac{d\ell}{d\tau} = \frac{\Delta G}{R^*}. \quad (9)$$

Основные лимитирующие стадии твердофазных реакций можно разделить на три группы:

1) стадии зародышеобразования

2) диффузионные стадии

3) кинетические стадии.

Кинетические стадии, в свою очередь, делятся на три основные группы.

1) Первая кинетическая стадия реализуется на границе исходного вещества А с продуктом АВ (см. рис.5 на стр.17). Первая кинетическая стадия представляет собой ни что иное, как переход исходного вещества А в транспортную форму ($A \rightarrow A^*$), в виде которой происходит массоперенос через слой продукта реакции АВ.

2) Вторая кинетическая стадия реализуется на границе продукта АВ с реагентом В (см. рис.5 на стр.17). Вторая кинетическая стадия заключается во взаимодействии транспортной формы A^* с реагентом В.

3) Стадия перехода транспортной формы A^* через разнообразные границы, имеющиеся в продукте АВ: границы зерен, поверхности пор, микротрещины и т.д.

Сопротивление твердофазной реакции складывается из сопротивления отдельных стадий:

$$R^* = R_{хим} + R_{диф} + R_{зарод}, \quad (10)$$

где $R_{хим}$, $R_{диф}$, $R_{зарод}$ – сопротивление кинетической, диффузионной стадий и стадии зародышеобразования соответственно. Обычно принимаются во внимание только диффузионная и кинетическая стадии, т.к. они имеют наибольшее сопротивление. Тогда можно записать:

$$\frac{d\ell}{d\tau} = \frac{\Delta G}{R_{хим} + R_{диф}} \quad (11)$$

Сопротивление стадии химического взаимодействия $R_{хим}$ не зависит от объема образующегося продукта и определяется свойствами реакционной границы, следовательно, можно считать, что $R_{хим}$ не зависит от времени. Таким образом, общей чертой всех трех типов кинетических стадий является их постоянство во времени: $R_{хим} = const$. Сопротивление диффузионной стадии $R_{диф}$, напротив, зависит от толщины продукта ℓ . Очевидно, что чем больше ℓ , тем больше сопротивление диффузионной стадии: $R_{диф} \sim \ell$.

Рассмотрим начальные стадии взаимодействия, когда $\ell \rightarrow 0$. Тогда $R_{хим} \gg R_{диф}$, следовательно

$$\frac{d\ell}{d\tau} = \frac{\Delta G}{R_{хим}} = K_{хим} \quad (12)$$

Проинтегрировав это выражение, получим:

$$\int_0^{\ell} d\ell = K_{хим} \int_0^{\tau} d\tau; \quad \ell = K_{хим} \tau \quad (13)$$

Этот закон называется линейным законом или кинетическим режимом роста слоя. Он реализуется на начальной стадии твердофазной реакции. Если степень превращения велика (а следовательно, и ℓ велика), то обычно $R_{диф} \gg R_{хим}$ и реализуется другой предельный случай, когда реакция лимитируется диффузионной стадией.

Временной закон роста слоя для диффузионно-контролируемого процесса получим из первого закона Фика.

Рассмотрим плоскую поверхность раздела брикетов исходных веществ А и В с площадью S (рис.7).

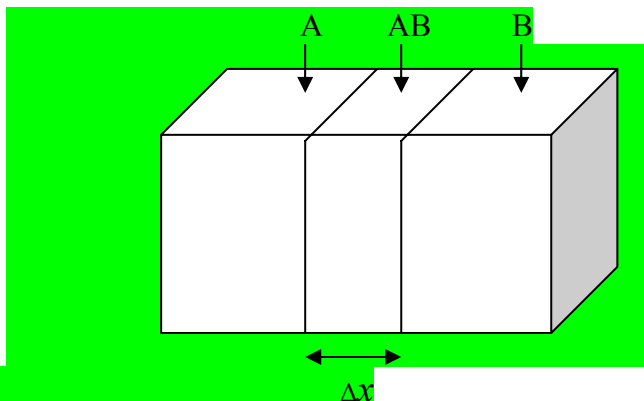


Рис.7. К выводу параболического закона.

Согласно первому закону Фика, количество компонента А, перенесенное через слой АВ и превращенное затем в АВ на границе АВ/В за время $d\tau$, составит

$$dm_A = -D_A \cdot \frac{dc_A}{dx} \cdot S \cdot d\tau, \quad (14)$$

где $\frac{dc_A}{dx}$ - градиент концентрации компонента А в направлении диффузии, S - площадь поперечного сечения.

С другой стороны, из геометрических соображений масса образовавшегося при этом продукта АВ равна:

$$dm_{AB} = -S \cdot d\Delta x \cdot \rho_{AB}, \quad (15)$$

где ρ_{AB} - плотность АВ, Δx - толщина слоя АВ, $d\Delta x$ - ее приращение.

Из уравнения реакции (5) следует, что

$$dm_{AB} = dm_A \cdot \frac{M_{AB}}{M_A}, \quad (16)$$

где M_{AB} и M_A - молярные массы веществ АВ и А.

С учетом последнего соотношения преобразуем (15):

$$dm_A = S \cdot d\Delta x \cdot \rho_{AB} \cdot \frac{M_A}{M_{AB}}. \quad (17)$$

Соединяя (14) и (17), получим выражение:

$$D_A \cdot \frac{dc_A}{dx} \cdot d\tau = d\Delta x \cdot \rho_{AB} \cdot \frac{M_A}{M_{AB}},$$

которое преобразуем к виду:

$$D_A \cdot \frac{dc_A}{dx} = \frac{d\Delta x}{d\tau} \cdot \rho_{AB} \cdot \frac{M_A}{M_{AB}}.$$

Последнее выражение проинтегрируем по толщине слоя Δx :

$$\int_0^{\Delta x} D_A \cdot \frac{dc_A}{dx} dx = \int_0^{\Delta x} \frac{d\Delta x}{d\tau} \cdot \rho_{AB} \cdot \frac{M_A}{M_{AB}} dx.$$

Поскольку градиент $\frac{dc_A}{dx}$ в силу стационарности процесса не зависит от координат, то подынтегральное выражение в первой части можно вынести из-под знака интеграла:

$$D_A \cdot dc_A = \frac{d\Delta x}{d\tau} \cdot \rho_{AB} \cdot \frac{M_A}{M_{AB}} \int_0^{\Delta x} dx.$$

Левую часть проинтегрируем в пределах от c_A^A до c_A^B , где c_A^A и c_A^B - концентрации А на границах А/АВ и АВ/В соответственно. Очевидно, что $c_A^B = 0$. Поэтому

$$\int_0^{c_A^A} D_A \cdot dc_A = \frac{d\Delta x}{d\tau} \cdot \rho_{AB} \cdot \frac{M_A}{M_{AB}} \cdot \Delta x$$

или

$$D_A \cdot \frac{\Delta c_A}{\rho_{AB}} \cdot \frac{M_{AB}}{M_A} = \Delta x \cdot \frac{d\Delta x}{d\tau}, \quad (17^*)$$

где Δc_A - разность концентрации реагента А на границах диффузионной среды. Левая часть последнего выражения для данной реакции есть некоторая постоянная

$$K = D_A \cdot \frac{\Delta c_A}{\rho_{AB}} \cdot \frac{M_{AB}}{M_A}. \quad (18)$$

Обозначим толщину слоя продукта $\Delta x = \ell$ и перепишем (17*) в виде

$$\frac{d\ell}{d\tau} = \frac{K}{\ell}, \quad (19)$$

т.е. скорость роста слоя обратно пропорциональна его толщине. Эта зависимость известна в литературе как эмпирическое соотношение Таммана. Интегрирование (19) приводит к уравнению:

$$\ell^2 = 2K\tau + const. \quad (20)$$

Из начальных условий $\ell=0$ при $\tau=0$ следует, что $const=0$. Следовательно, уравнение (20) преобразуется в

$$\ell^2 = 2K\tau. \quad (21)$$

Уравнение (21) известно как параболический закон роста слоя. Он соответствует диффузионному контролю процесса.

Обозначив $2K = K_{\text{диф}}$, получим:

$$\ell^2 = K_{\text{диф}} \tau. \quad (22)$$

Константу $K_{\text{диф}}$ называют параболической константой скорости твердофазного взаимодействия.

Теперь, когда известно, как задается временной закон роста толщины слоя продукта, можно приступить к выводу кинетических уравнений реакции, который заключается в том, чтобы связать степень превращения со временем для различных геометрических моделей и различных лимитирующих стадий. Рассмотрим сначала кинетические модели процессов, лимитируемых диффузионной стадией.

2.3.1. Диффузионные модели

Уравнение Яндера

При выводе своего уравнения Яндер использовал геометрическую модель Яндера (см. с.19) и следующие исходные предпосылки:

- 1) реакция протекает в диффузионном режиме
- 2) твердых растворов между исходными веществами А и В не образуется
- 3) Мольный объем продукта и вещества, на котором растет продукт, приблизительно равны

$$\frac{V_{AB}}{V_B} \approx 1$$

- 4) Коэффициент реакционной диффузии не зависит от времени, т.е. осуществляется стационарная диффузия: $D \neq f(\tau)$.

- 5) Радиус частиц В (r_B) достаточно большой, а слой продукта достаточно тонкий, поэтому можно считать его плоским.

Количество вещества В пропорционально объему зерна В: $v \sim V_B$. Степень превращения связана с количеством вещества В следующим образом:

$$\alpha = \frac{V_B^0 - V_B}{V_B^0}, \quad (23)$$

где V_B^0 - исходное количество вещества В, V_B - текущее количество В ($V_B^0 > V_B$).

Так как $v_B \sim V_B$, то можно записать:

$$\alpha = \frac{V_B^0 - V_B}{V_B^0}, \quad (24)$$

где V_B^0 - исходный объем зерна В, V_B - текущий объем зерна В. Так как

$$V_B = \frac{4}{3} \pi r_B^3, \quad (25)$$

то:

$$\alpha = \frac{r_{B_0}^3 - r_B^3}{r_{B_0}^3}. \quad (26)$$

Если к моменту времени τ на зерне В образовался слой продукта АВ толщиной ℓ , то

$$r_B^0 = r_B + \ell \quad (27)$$

Тогда выражение (21) преобразуется в:

$$\alpha = \frac{r_{B_0}^3 - (r_{B_0} - \ell)^3}{r_{B_0}^3}. \quad (28)$$

Разделив числитель и знаменатель выражения (28) на $r_{B_0}^3$, получим:

$$\alpha = 1 - \left(1 - \frac{\ell}{r_{B_0}}\right)^3. \quad (29)$$

Преобразуя далее (29), получим:

$$1 - \alpha = \left(1 - \frac{\ell}{r_{B_0}}\right)^3; \quad (1 - \alpha)^{1/3} = 1 - \frac{\ell}{r_{B_0}};$$

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = \frac{\ell}{r_{B_0}}. \quad (30)$$

Возведя (30) в квадрат, приходим к выражению:

$$\left[1 - (1 - \alpha)^{1/3}\right]^2 = \frac{\ell^2}{r_{B_0}^2}; \quad \ell^2 = r_{B_0}^2 \left[1 - (1 - \alpha)^{1/3}\right]^2 \quad (31)$$

Но, как было показано ранее, для диффузионного режима

$$\ell^2 = 2D\tau. \quad (32)$$

Тогда, подставив (31) в (32), получим:

$$r_{B_0}^2 \left[1 - (1 - \alpha)^{1/3}\right]^2 = 2D\tau \quad (33)$$

и далее:

$$\left[1 - (1 - \alpha)^{1/3}\right]^2 = \frac{2D}{r_{B_0}^2} \tau = K_{Я} \tau \quad (34)$$

Последнее выражение известно как уравнение Яндера.

Уравнение Яндера имеет определенные недостатки, связанные с упрощениями, которые принимались при его выводе:

- во-первых, фронт реакционной диффузии на самом деле не является плоским, а имеет сферическую форму. С учетом этой поправки Гистлинг и Броунштейн предложили уравнение:

$$F_{Г-Б}(\tau) = \left[1 - \frac{2}{3} \alpha - (1 - \alpha)^{2/3}\right] = \frac{2D}{r_{B_0}^2} \tau \quad (35)$$

Это уравнение известно как *уравнение Гистлинга-Броунштейна*.

- во-вторых, мольный объем исходных веществ и продукта реакции обычно отличаются, то есть $V_B \neq V_{AB}$. Это приводит к тому, что размер зерна в ходе реакции или увеличивается, или уменьшается. Этот факт был учтен Валенси и Картером, которые, введя

параметр $z = \frac{V_{AB}}{V_B}$, получили уравнение:

$$F_{В-К}(\tau) = \frac{z}{z-1} - (1 - \alpha)^{2/3} - \frac{[1 + \alpha(z-1)]^{2/3}}{z-1} = \frac{2D}{r_{B_0}^2} \tau \quad (36)$$

известное как *уравнение Валенси-Картера*.

При небольших степенях превращения удобно пользоваться уравнением Яндера, так как приведенные выше поправки не вносят существенных изменений в расчетное значение степени превращения, однако при больших степенях превращения следует пользоваться уравнениями (35) и (36), так как поправки следует учитывать.

2.3.2. Модель твердофазной реакции, лимитируемой процессами кинетической природы.

Рассмотрим случай, когда химическая реакция лимитируется химическими процессами, протекающими в *первичной или вторичной кинетической области* (см. раздел 2.1). Поскольку размер зерна В в ходе реакции постоянно уменьшается за счет образования на нем слоя продукта АВ, то рассматриваемое ниже кинетическое уравнение известно как *уравнение сжимающейся сферы*. Исходные предпосылки при выводе уравнения:

1) Реализуется геометрическая модель Яндера
2) Скорость реакции контролируется кинетической стадией и пропорциональна площади границы раздела А/АВ.

3) Концентрация реагентов не меняется во времени
4) Поверхность зерен В покрыта сплошным слоем АВ.

Если концентрация исходных веществ не изменяется во времени, то кинетическое уравнение для гетерогенной реакции (нулевого порядка) имеет следующий вид:

$$W = K_{хим} S, \quad (37)$$

где S – площадь реакционной границы, на которой непосредственно осуществляется химическое взаимодействие (в данном случае площадь реакционной границы В/АВ).

В то же время

$$W = \frac{d\alpha}{d\tau}. \quad (38)$$

Так как степень превращения обратно пропорциональна объему зерна В, то

$$W = -\frac{dV_B}{d\tau}. \quad (39)$$

Приравнявая (37) и (39), получим:

$$-\frac{dV_B}{d\tau} = K_{хим} S_\tau, \quad (40)$$

где S_τ - текущее значение площади реакционной границы В/АВ. Выразим объем зерна В и площадь S_τ через текущее значение радиуса зерна В:

$$V_B = \frac{4}{3}\pi r_B^3; \quad S_\tau = 4\pi r_B^2. \quad (41)$$

Если ℓ - толщина слоя продукта, образовавшегося к моменту времени τ , а r_{B_0} - исходный радиус зерна В, то

$$r_B = r_{B_0} - \ell. \quad (42)$$

Тогда, с учетом (41) и (42), выражение (40) преобразуется в

$$-\frac{d\left(\frac{4}{3}\pi(r_{B_0} - \ell)^3\right)}{d\tau} = K_{хим} 4\pi(r_{B_0} - \ell)^2. \quad (43)$$

Проведя дифференцирование и упростив, получим:

$$\frac{d\ell}{d\tau} = K_{хим}. \quad (44)$$

Интегрирование (44) дает

$$\ell = K_{хим} \tau + const. \quad (45)$$

Введя начальные условия: при $\tau = 0$, $\ell = 0$ и подставив эти значения в уравнение (45), получим значение константы: $const = 0$. Тогда

$$\ell = K_{хим} \tau. \quad (46)$$

Но, как было показано выше, для модели Яндера

$$\ell = [1 - (1 - \alpha)^{1/3}] r_{B_0}. \quad (47)$$

Подставив (47) в (46), окончательно получим уравнение сжимающейся сферы:

$$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}] = \frac{K_{хим}}{r_{B_0}} \tau. \quad (48)$$

2.3.3. Лимитирование процесса образованием и ростом зародышей.

Образование ядер фазы твердого продукта может происходить не в любой точке, где имеется контакт исходных веществ, а лишь в некоторых потенциальных центрах с избытком поверхностной энергии. Именно на этих активных центрах происходит образование зародышей продукта реакции.

Зародышеобразование – это процесс превращения кластера в стабильную частицу продукта реакции, сопровождающийся появлением границы раздела фаз и продукта реакции.

Пусть N_0 - концентрация потенциальных центров зародышеобразования на поверхности вещества В. К поверхности вещества В подводится реагент А. Взаимодействие А и В будет первоначально осуществляться на активных центрах. Пусть к моменту времени τ на единице поверхности будет образовано N зародышей. Скорость зародышеобразования

$$W = \frac{dN}{d\tau} \quad (49)$$

пропорциональна числу свободных активных центров ($N_0 - N$):

$$\frac{dN}{d\tau} = K(N_0 - N). \quad (50)$$

Разделив переменные и проинтегрировав полученное уравнение, получим:

$$\frac{dN}{N_0 - N} = Kd\tau; \quad -\ln(N_0 - N) = K\tau + const. \quad (51)$$

Подставив начальные условия: при $\tau = 0$, $N = 0$ в уравнение (51), получим значение константы: $const = -\ln N_0$. Тогда

$$-\ln(N_0 - N) = K\tau - \ln N_0. \quad (52)$$

Разделив переменные и проведя преобразования, получим:

$$\ln \frac{N_0}{N_0 - N} = K\tau; \quad \frac{N_0}{N_0 - N} = \exp\{K\tau\};$$

$$\frac{N}{N_0} = 1 - e^{-K\tau}; \quad N = N_0(1 - e^{-K\tau}). \quad (53)$$

Степень превращения в данном случае – это отношение числа зародышей на единице поверхности к первоначальной концентрации активных центров:

$$\alpha = \frac{N}{N_0}. \quad (54)$$

Тогда (54) преобразуется в

$$\alpha = 1 - \exp\{-K\tau\}. \quad (55)$$

Мы решали одномерную задачу, то есть рассматривали точечные зародыши. Если зародыши плоские, то уравнение (55) преобразуется в

$$\alpha = 1 - \exp\{-K\tau\}^n. \quad (56)$$

$n = 2$, если образуются зародыши в виде пластинок, $n = 3$, если зародыши имеют дискообразную форму.

Уравнение (56) известно под названием *уравнения Ерофеева-Авраами*. Представим его в виде $F(\alpha) = K\tau$, как и уравнения, полученные нами ранее для кинетического и диффузионного режима. Для этого разделим переменные α и τ и прологарифмируем:

$$1 - \alpha = \exp\{-K\tau\}^n; \quad \ln(1 - \alpha) = (-K\tau)^n; \\ [-\ln(1 - \alpha)]^{1/n} = K\tau. \quad (57)$$

2.4. Методика формально-кинетического анализа

Целью формально-кинетического анализа является выяснить, во-первых, какова природа лимитирующей стадии изучаемой твердофазной реакции; во-вторых, каково соотношение между размерами зерен частиц исходных веществ. Для этого необходимо проверить подчинение экспериментальных данных тому или иному кинетическому уравнению. Каким-либо способом получают кинетическую зависимость $\alpha = f(\tau)$ при различных температурах. Далее их обрабатывают с целью выяснить, какому кинетическому уравнению они подчиняются. Существуют два способа обработки:

- 1) линеаризация экспериментальных данных;
- 2) обработка в приведенных координатах.

2.4.1. Линеаризация

Экспериментально полученную кинетическую кривую $\alpha = f(\tau)$ обрабатывают в координатах $F(\alpha) - \tau$. Для этого подставляют экспериментальные значения α при данном времени τ в уравнения Яндера, анти-Яндера, Гистлинга-Броунштейна, Валенси-Картера, сжимающейся сферы, Ерофеева-Авраами и т.д. Получают значения $F(\alpha)$ при различных значениях времени и строят зависимость $F(\alpha) = K\tau$ (рис. 7). Если получается прямая, то экспериментальные данные подчиняются данному кинетическому уравнению.

Например, при обработке экспериментальных данных с помощью уравнения сжимающейся сферы $F_{\text{хим}}(\alpha) = K\tau$ получили, что экспериментальные точки укладываются на прямую до определенного значения времени τ_x (рис.8а). Значит, при $\tau < \tau_x$ взаимодействие протекает в кинетическом режиме и удовлетворяет геометрической модели Яндера. При обработке экспериментальных данных с помощью уравнения Яндера в координатах $F_Y(\alpha) = K\tau$

обнаружили, что экспериментальные точки хорошо укладываются на прямую в интервале времени $\tau > \tau_x$ (рис.8б), следовательно, в этом интервале взаимодействие происходит в диффузионном режиме и удовлетворяет уравнению Яндера.

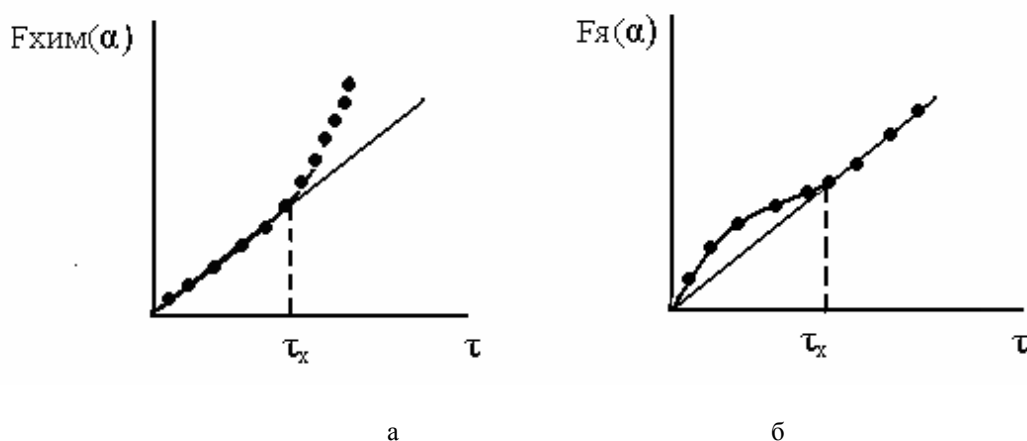


Рис.8. Линеаризация экспериментальных результатов: а – обработка в помощью уравнения сжимающейся сферы, б- обработка с помощью уравнения Яндера.

Недостатком метода линеаризации является его трудоемкость, поскольку необходимо провести много расчетов и построить много зависимостей $F(\alpha) = K\tau$ для того, чтобы выбрать подходящую модель. Однако в настоящее время многие функции $F(\alpha)$ затабулированы, и для экспериментальных значений α в таблице легко найти значения $F_{я}(\alpha)$, $F_{Г-Б}(\alpha)$, $F_{В-К}(\alpha)$, $F_{Е-А}(\alpha)$, $F_{хим}(\alpha)$ и т.д. и быстро построить графики зависимости соответствующих функций от времени.

2.4.2. Метод приведенного времени

Вновь рассмотрим уравнения вида

$$F(\alpha) = K\tau. \quad (58)$$

Предположим, что за время τ_x степень превращения составила α_x . Тогда

$$F(\alpha_x) = K\tau_x. \quad (59)$$

Разделив (58) на (59), получим

$$\frac{F(\alpha)}{F(\alpha_x)} = \frac{\tau}{\tau_x}; \quad F(\alpha) = F(\alpha_x) \frac{\tau}{\tau_x}. \quad (60)$$

Так как $F(\alpha_x) = const$ для данной системы, то получаем функцию степени превращения от приведенного времени:

$$F(\alpha) = f\left(\frac{\tau}{\tau_x}\right). \quad (61)$$

Правая часть данного уравнения, в отличие от уравнений Яндера, сжимающейся сферы и т.д., не содержит константы скорости реакции, которая зависит от температура, не содержит и параметры, характеризующие данное взаимодействие: коэффициенты диффузии, размеры зерен, изобарно-изотермический потенциал реакции и т.д. Левая часть уравнения (61) является функцией от степени превращения и совпадает с левой частью любого кинетического уравнения. Зависимость α от t^0 , ΔG , γ_B содержится в соотношении $\left(\frac{\tau}{\tau_x}\right)$. Поэтому, подставляя в уравнение (61) значения от 0 до 1 можно построить зависимость степени превращения α от

безразмерного (приведенного) времени $\left(\frac{\tau}{\tau_x}\right)$: $\alpha = f\left(\frac{\tau}{\tau_x}\right)$, рис. 9. Все кривые для функций Яндера, Валенси-Картера, Ерофеева- Авраами и т.д. проходят через точку $(1, \alpha_x)$.

В качестве примера рассмотрим зависимость $\alpha = f\left(\frac{\tau}{\tau_x}\right)$ для диффузионного уравнения Гистлинга-Броунштейна. В качестве «реперного» выберем время полупревращения $\tau_{0,5}$, при котором $\alpha = 0,5$. По таблице 1 найдем значение функции Гистлинга Броунштейна для $\alpha = 0,5$: $F_{Г-Б}(0,5) = 0,0367 = K_{Г-Б} \tau$. Тогда

$$\frac{F_{Г-Б}(\alpha)}{0,0367} = \frac{\tau}{\tau_{0,5}}. \quad (62)$$

Далее, задавая значения α с необходимой частотой, находим по таблице 1 соответствующие значения $F_{Г-Б}(\alpha)$, поделив которые на 0,0367, находим соответствующие значения $\frac{\tau}{\tau_{0,5}}$.

Таблица 1. Значения функции Гистлинга –Броунштейна при определенных степенях превращения

α	0,1	0,2	0,5	0,9
$F_{Г-Б}$	0,0012	0,0049	0,0367	0,1846
$\frac{\tau}{\tau_{0,5}}$	0,032	0,135	1,00	5,028

По полученным данным построим кривую $\alpha = f\left(\frac{\tau}{\tau_{0,5}}\right)$ для уравнения Гистлинга – Броунштейна (рис. 9).

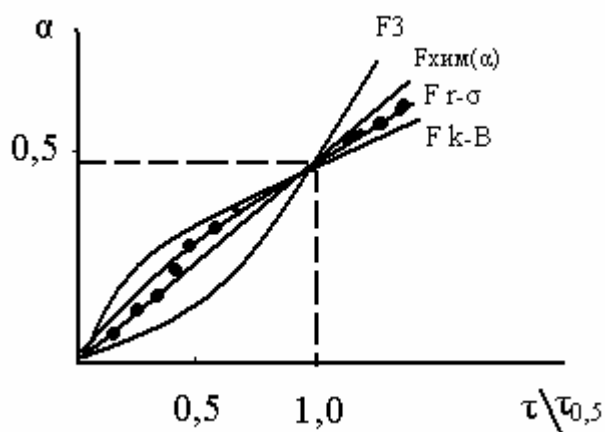


Рис.9. Метод приведенного времени.

Аналогично можно построить кривые для других кинетических уравнений. Затем на этом же графике отложим экспериментальные точки, то есть значения α при данном $\frac{\tau}{\tau_{0,5}}$.

Например, для реакции взаимодействия $SrCO_3$ с Nb_2O_5 при температуре 810^0C получился следующий результат: при $\alpha \leq 0,2$ экспериментальные точки хорошо укладывались на кривую для уравнения сжимающейся сферы, а при $\alpha > 0,2$ – на кривую, полученную для уравнения Гистлинга-Броунштейна. Это дает следующую информацию: при $\alpha \leq 0,2$ взаимодействие протекает в кинетическом, а при $\alpha > 0,2$ – в диффузионном режиме; процесс переноса –

односторонний, частицы исходных веществ существенно отличаются по размеру (геометрическая модель Яндера).

2.4.3. Возможности и ограничения метода формально-кинетического анализа

1) Аналитические выражения $F(\alpha)$ для различных уравнений, постулирующих одну и ту же лимитирующую стадию, настолько отличны, что создается впечатление, будто механизм реакций, которые описываются тем или иным кинетическим уравнением, хорошо различим. Например, функции Яндера, Валенси-Картера, Гистлинга-Броунштейна все описывают диффузионную стадию, хотя имеют совершенно различные аналитические выражения (34), (35) и (36). Однако графическое выражение этих функций показывает, что, напротив, они очень схожи. Практика показывает что для степеней превращения $\alpha \leq 0,7$ функции $F_Y(\alpha)$, $F_{Г-Б}(\alpha)$, $F_{В-К}(\alpha)$ практически не различимы.

Экспериментальные методы, наиболее часто используемые для исследования кинетики твердофазных реакций, имеют следующую погрешность в определении α :

- термобариметрия (ТГ) 1 – 1,5%
- количественный рентгенофазовый анализ (РФА) 3 – 10%
- химический фазовый анализ (ХФА) 3 – 10%

Такая точность в определении степени превращения приводит к тому, что невозможно достоверно установить, подчиняется ли кинетика процесса уравнению Яндера или Гистлинга-Броунштейна. Можно лишь отличить кинетический режим взаимодействия от диффузионного или режима зародышеобразования. Из уравнений диффузионной кинетики уравнение Гистлинга-Броунштейна является наиболее универсальным и употребительным.

2) Очень важное значение для успешного использования формально-кинетического анализа имеет выбор реперной точки. Если взять $\tau_x = 0,9$, то кинетические уравнения, описывающие диффузию, химическое взаимодействие и зародышеобразование, хорошо разрешаются, и в принципе даже возможно различить различные модели диффузионного режима (рис. 10). При $\tau_x = 0,1$ диффузионные кривые не различаются, кривые, описывающие диффузию, взаимодействие и зародышеобразование, можно достоверно различить лишь при $\tau_x > 0,1$.

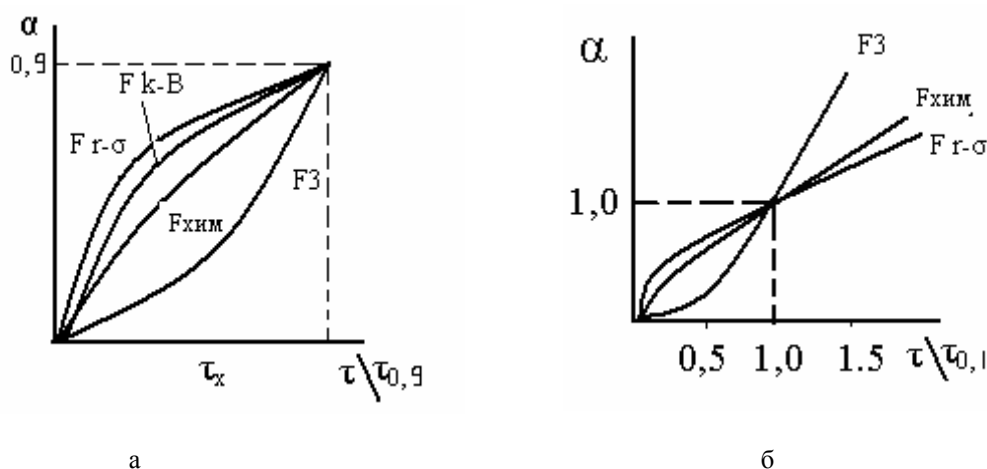


Рис.10. Обработка уравнений Яндера, Гистлинга-Броунштейна, Валенси-Картера, сжимающейся сферы и зародышеобразования в приведенных координатах: а) $\tau_x = 0,9$; б) $\tau_x = 0,1$

Таким образом, для получения достоверных результатов необходимо брать реперную точку, отвечающую большим степеням превращения (например, $\tau_x = 0,9$), однако для этого придется получить всю кинетическую кривую до высоких степеней превращения, что является трудоемкой процедурой и требует значительного времени.

3) Применение формально-кинетического анализа предполагает использование порошковых смесей с одинаковым размером зерен каждого из реагентов (так называемые монодисперсные реагенты). По крайней мере, зерна покрываемого реагента, на поверхности которого происходит взаимодействие, должны иметь одинаковый размер. Монодисперсность реагента является исходной предпосылкой для использования любой модели ФКА. На практике, однако, используемые реагенты полидисперсны, то есть содержат частицы разных размеров. Полидисперсные смеси реагируют иначе, чем монодисперсные. Скорость процесса больше в начальный момент времени за счет взаимодействия мелких частиц и меньше в конце, когда

реагируют оставшиеся крупные зерна. В полидисперсной смеси создаются условия для агрегации и неравномерного перемешивания исходных компонентов. Это приводит к увеличению расстояния между реагентами по мере их взаимодействия, благодаря чему скорость падает.

Монодисперсный покрываемый реагент можно приготовить спеканием его при температуре выше температуры эксперимента, после чего рассеять ситами по фракциям. Все эти трудности приводят к тому, что при формально-кинетическом анализе целесообразна классификация уравнений на три основные группы:

- 1 – процессы, лимитируемые диффузией;
- 2 – процессы, лимитируемые непосредственно химическим взаимодействием;
- 3 – процессы, лимитируемые зародышеобразованием.

Дифференциация внутри этих трех групп требует безусловного и строгого соблюдения всех условий, постулируемых для данных моделей, а также наличия прецизионных кинетических данных до глубоких степеней превращения, по крайней мере до $\alpha = 0,7$.

4) Значительную неопределенность в результаты анализа вносит погрешность, связанная с неизотермичностью условий начального этапа эксперимента. Время прогрева образцов может достигать 10 мин, в течение которого уже началось взаимодействие реагентов.

3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЗМА ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ

Исследование механизма твердофазных реакций имеет два аспекта: макромеханизм и микромеханизм.

Под исследованием макромеханизма твердофазных реакций понимают

- установление природы лимитирующей стадии
- определение природы массопереноса.

Исследование микромеханизма сводится к установлению механизма взаимодействия веществ на атомном уровне. Установление микромеханизма требует решения следующих вопросов:

- Как происходит образование новой фазы?
- Как формируется кристаллическая решетка продукта?
- Каков конкретно механизм диффузии реагентов? Имеет ли место диффузия по объемному, зернограничному, поверхностному механизму или транспорт через газовую фазу? В какой форме осуществляется транспорт реагентов: в нейтральной или заряженной, в виде отдельных частиц или их агрегатов?

Наиболее сложной задачей является исследование микромеханизма. Она имеет теоретический интерес. Для решения практических задач необходимо установление макромеханизма твердофазных реакций.

Исследование скорости взаимодействия в порошковых смесях веществ дает ограниченную и недостаточную информацию о механизме твердофазной реакции. Допустим, мы установили, что взаимодействие данных веществ хорошо описывается уравнением Гистлинга-Броунштейна. Это означает, во-первых, что взаимодействие идет в диффузионном режиме, во-вторых, что оно однозонально, так как осуществляется преимущественная диффузия одного из компонентов, в-третьих, один из реагентов крупнозернистый, а другой – мелкозернистый. Эта информация не позволяет установить направление массопереноса, т.е. ответить на вопрос, какой именно из компонентов диффундирует.

Для изучения механизма массопереноса при твердофазной реакции используют моделирование взаимодействия на плоской границе раздела. Исходные вещества прессуют в брикеты, которые спекают при температуре выше температуры эксперимента. Каждый брикет представляет собой модель зерна с плоской поверхностью. С помощью модельного эксперимента можно изучать кинетику и макромеханизм реакции. Метод контроля за степенью превращения при взаимодействии на плоской модельной границе раздела также очень прост – измерение толщины слоя продукта с помощью оптического микроскопа.

Рассмотрим, как с помощью модельных экспериментов на плоской границе раздела можно исследовать макромеханизм твердофазной реакции.

3.1. Определение режима взаимодействия.

Периодически измеряя толщину слоя продукта, образующегося на поверхности одного или обоих брикетах с помощью оптического микроскопа, строят график в координатах «толщина слоя» – «время», рис. 11.

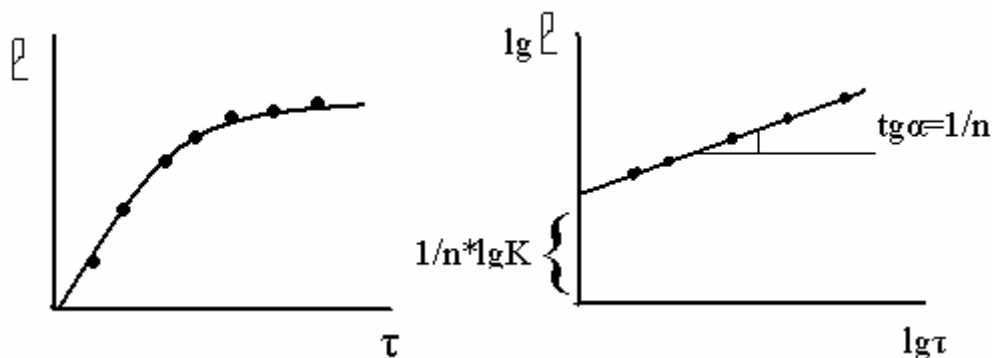


Рис. 11. Кинетическая кривая «толщина слоя – время» и линейзация ее в логарифмических координатах

Теоретически зависимость толщины слоя продукта от времени имеет следующий вид:

$$l^n = K\tau \quad (63)$$

где $n = 1$ в случае кинетического контроля процесса, $n = 2$ в случае диффузионного контроля. Чтобы определить режим взаимодействия, необходимо установить значение коэффициента n . Для этого проводят линейзацию уравнения (63). Прологарифмировав (63), получим:

$$\lg l = \frac{1}{n} \lg K + \frac{1}{n} \lg \tau \quad (64)$$

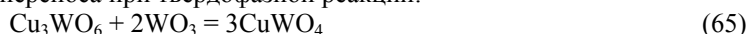
Теперь необходимо обработать экспериментальные результаты в координатах $\langle \lg l \rangle - \langle \lg \tau \rangle$ (рис.11). Прямая, построенная в этих координатах, отсекает по оси ординат отрезок, равный $\frac{1}{n} \lg K$, тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс равен $\frac{1}{n}$. Таким образом, по этому графику можно определить значение n , то есть режим взаимодействия, а также константу скорости реакции – важнейший кинетический параметр процесса.

3.2. Определение направления массопереноса

Для определения направления массопереноса используются три основных метода: Тубандта-Вагнера, Бенгсона-Ягича и метод свободной поверхности.

3.2.1. Метод Тубандта-Вагнера

По методу Тубандта-Вагнера о направлении массопереноса судят по изменению массы реагентов и продукта. Рассмотрим конкретный пример. Для исследования направления массопереноса при твердофазной реакции:



готовят по две таблетки всех трех веществ – Cu_3WO_6 , WO_3 и CuWO_4 . Брикет CuWO_4 моделирует слой продукта реакции. Все шесть брикетов составляют в определенной последовательности (рис. 12) и отжигают в течение определенного времени при определенной температуре, достаточной для протекания химической реакции в этой системе. После опыта брикеты разнимают, взвешивают и строят диаграмму изменения веса (рис. 12). В рассматриваемом случае уменьшилась масса обоих исходных веществ, а масса продукта увеличилась. Это свидетельствует о том, что в данном случае имеет место противодиффузия W^{6+} и Cu^{2+} (за счет чего их масса уменьшается), а слой продукта образуется на двух реакционных границах: $\text{CuWO}_4/\text{Cu}_3\text{WO}_6$ и $\text{CuWO}_4/\text{WO}_3$, что приводит к увеличению массы

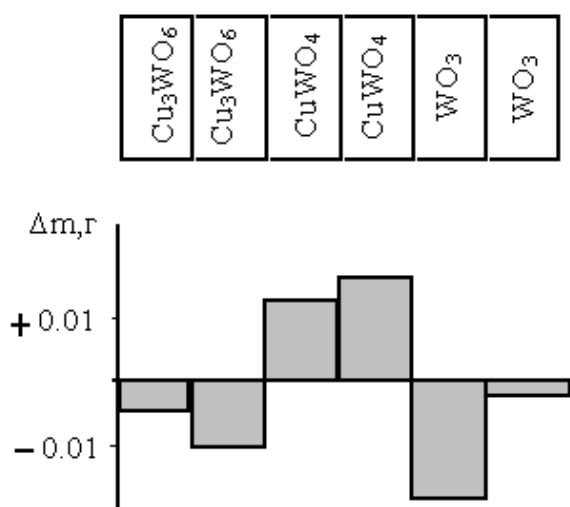


Рис. 12. Диаграмма изменения веса при определении направления массопереноса методом Тубандта

брикетов CuWO₄. В случае уменьшения массы только одного из исходных реагентов имеет место односторонний перенос, и взаимодействие однозонально.

3.2.2. Метод меченой поверхности Бенгсона-Ягича

Сущность этого метода состоит в том, что между реагентами помещается инертная метка, например, тонкий слой Pt. По ее положению после протекания реакции судят о возможных механизмах массопереноса. Сказанное наглядно демонстрируется на рис. 13. В случае «а» метка оказалась внутри реакционного слоя продукта, следовательно имеет место противодиффузия ионов A²⁺ и B³⁺; в случае «б» метка оказалась на границе AO/AB₂O₄, следовательно реализуется сопряженная диффузия ионов A²⁺ и O²⁻; в случае «в» положение метки на реакционной границе AB₂O₄/B₂O₃ свидетельствует о сопряженной диффузии компонентов структуры B₂O₃, то есть ионов B³⁺ и O²⁻.

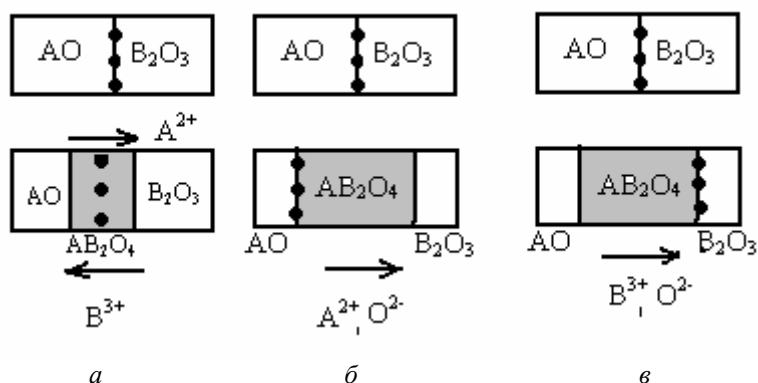


Рис. 13. Расположение инертной метки: *a* – в случае противодиффузии ионов A²⁺ и B³⁺ *б* – в случае однонаправленной диффузии ионов A²⁺ и O²⁻; *в* – при однонаправленной диффузии ионов B³⁺ и O²⁻.

Метод имеет определенные недостатки.

- 1) Трудность определения истинного положения метки. Толщина слоя должна быть существенно больше толщины метки для точного установления ее расположения.
- 2) Существует возможность смещения метки за счет эффекта Киркендалля, что искажает результаты эксперимента.
- 3) При высокой температуре метка недостаточно инертна по отношению к реагентам и продукту.

Всех этих недостатков лишен следующий метод.

3.2.3. Метод свободной поверхности (Шимановича-Павлюченко)

Исходные реагенты брикетируются в виде дисков, причем диаметр одного значительно превышает диаметр другого. О направлении массопереноса судят по расположению слоя продукта относительно плоскости поверхности диска большего диаметра (рис. 14).

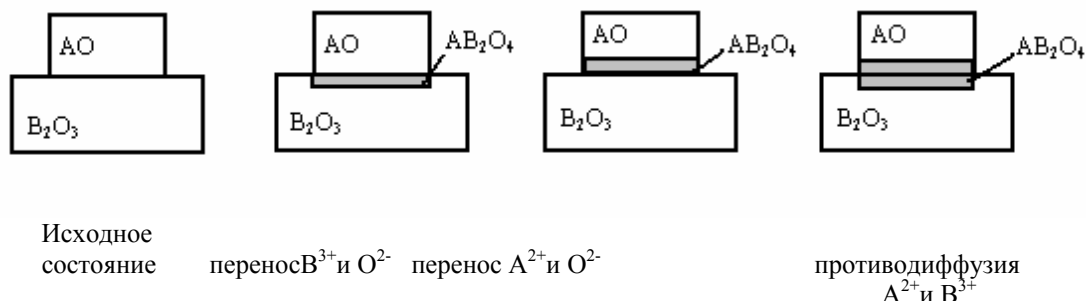


Рис.14. Расположение слоя продукта после отжига относительно поверхности брикета большого диаметра.

Все рассмотренные выше способы имеют один и тот же недостаток. Если диффузия однонаправленна, то неизвестно, каким образом осуществляется диффузия кислорода: в виде ионов O^{2-} или перенос молекулярного кислорода через газовую фазу совместно с диффузией электронов через слой продукта.

Важную информацию о направлении массопереноса можно получить, измерив коэффициенты диффузии А и В продукта ABO_{m+n} методом радиоактивных индикаторов. Зная соотношение коэффициентов диффузии ионов А и В, можно судить о направлении массопереноса при синтезе ABO_{m+n} . Если

$D_A > D_B$ – перенос осуществляется катионами А совместно с кислородом;

$D_A < D_B$ – перенос осуществляется катионами В совместно с кислородом;

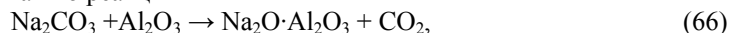
$D_A \approx D_B$ – перенос осуществляется за счет противодиффузии катионов А и В.

4. АКТИВНОЕ СОСТОЯНИЕ РЕАГЕНТОВ И ЕГО РОЛЬ В ТВЕРДОФАЗНЫХ ПРОЦЕССАХ

4.1. Понятие «активное состояние»

Одна из специфических особенностей твердых тел состоит в том, что их реакционная способность не определяется однозначно химическим и фазовым составом.

Например, при синтезе высокопроводящего проводника по ионам натрия – Na-β-глинозема – по реакции



где $n = 5,3 - 8,5$, успех дела полностью зависит от физико-химического состояния реагентов. Если использовать модификацию $\alpha-Al_2O_3$, то реакцию (61) удастся осуществить лишь при температуре $1500^\circ C$, предварительно подвергнув оксид алюминия длительной механической (измельчение) и химической (выдержка в соляной кислоте) обработке. Если же взять метастабильную γ -модификацию Al_2O_3 , то начало взаимодействия существенно смещается в область более низких температур. Это явление получило название эффекта Хедвала. Суть его состоит в повышенной реакционной способности твердых тел во время и в результате кристаллографических превращений. В рассматриваемом случае $\gamma-Al_2O_3$ при нагревании превращается в корунд, и подвижность составных частей решетки при ее перестройке должна инициировать химическое превращение с участием Al_2O_3 . $\gamma-Al_2O_3$ получают разложением гидроксида или солей алюминия. Если использовать $\gamma-Al_2O_3$, полученный разложением $Al(OH)_3$, то переход γ -модификации в α осуществляется при температуре $600-800^\circ C$. Эта температура недостаточна для формирования фазы Na-β- Al_2O_3 . Но если $\gamma-Al_2O_3$ получать разложением квасцов, то реагент получается стабильным вплоть до $1200^\circ C$, и превращается в α -фазу лишь при $1200-1300^\circ C$, когда фаза β-глинозема легко формируется.

Рассматриваемый пример показывает, что активность твердых реагентов зависит не только от химической и фазовой индивидуальности, но и от состояния кристаллической решетки, обусловленного, в частности, способом приготовления или обработки реагента.

Различия в состоянии кристаллической решетки связаны с образованием в ней различных видов дефектов.

Нормальным принято называть состояние твердых тел, дефектность которых обусловлена собственной разупорядоченностью решетки, являясь однозначной функцией параметров состояния. Другими словами, в кристаллической решетке присутствуют только равновесные точечные дефекты.

Активным называют состояние твердых тел, характеризующееся наличием неравновесных дефектов. Последние могут быть различны по природе (неравновесные точечные дефекты, дислокации, границы зерен, микротрещины).

Мерой активности твердой фазы является избыток ее энергии Гиббса по отношению к фазе тождественного состава, находящейся в нормальном состоянии:

$$\Delta G_T^{изб} = \Delta G_T^* - \Delta G_T \quad (67)$$

где ΔG_T^* - энергия Гиббса активной фазы, ΔG_T - энергия Гиббса стабильной фазы.

Абсолютная величина $\Delta G_T^{изб}$ может быть определена экспериментально, но ее величина имеет лишь относительную ценность. Важно место локализации $\Delta G_T^{изб}$, т.е. энергетический вклад различных видов структурных дефектов. Сознательно варьируя условия формирования или обработки реагентов, можно сделать так, чтобы один тип неравновесных дефектов доминировал над другим. Именно такой подход характерен сейчас для материаловедов, т.е. он позволяет контролируемым образом воздействовать на процессы твердофазного взаимодействия, максимально инициировать их.

На активность твердых фаз влияет:

- химическая предыстория
- термическая предыстория

При объяснении механизма возникновения и природы относительной стабильности активных фаз используют следующие теории:

- принцип ориентационного и размерного соответствия Данково-Конобелевского
- теорию пересыщений Рогинского

Принцип ориентационного и размерного соответствия состоит в том, что твердая фаза, образующаяся в результате химического процесса, оказывает влияние на структуру новой фазы, на ней образованной. Это явление названо Хюттингом «памятью матери». Согласно принципу ориентационного и размерного соответствия форма и ориентировка зародышей новых фаз при кристаллизации должна соответствовать минимуму свободной энергии, а этот минимум обеспечивается при максимальном сходстве в расположении атомов на соприкасающихся гранях новой и старой фазы. Данная теория объясняет влияние химической предыстории на активность твердых тел. Теория показывает, что ориентировочная кристаллизация возможна, если разность параметров соприкасающихся решеток не более 18%.

Влияние термообработки (термической предыстории) на активность твердых веществ объясняется теорией пересыщений Рогинского, согласно которой активность твердых тел зависит от того, насколько далеко была система от состояния равновесия в момент формирования решетки твердого продукта. Различные отклонения от равновесного состояния системы Рогинский назвал пересыщениями. Существуют следующие виды пересыщений: неравновесный состав, т.е. повышенный химический потенциал одного из компонентов; пересыщение дисперсности – избыток поверхностной энергии; пересыщения, обусловленные структурными отклонениями.

Для возникновения пересыщений всех видов решетку твердых тел необходимо формировать или обрабатывать в условиях, максимально отличающихся от равновесных.

4.2. Способы оценки активного состояния твердых фаз

Все способы оценки активного состояния делятся на

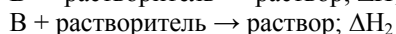
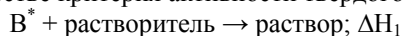
- интегральные
- дифференциальные.

Интегральные методы оценивают активность в целом, т.е. дают количественную или качественную оценку $\Delta G_T^{изб}$. Дифференциальные методы оценивают вклад каждого типа нарушения решетки в суммарное значение $\Delta G_T^{изб}$.

4.2.1. Интегральные методы

1) Прямой метод

Прямой метод оценки $\Delta G_T^{изб}$ основан на использовании закона Гесса. Проводят растворение вещества в активном состоянии и в нормальном состоянии в одном и том же растворителе, измеряя энтальпию растворения обоих процессов. Вычитая одно значение энтальпии из другого, получают значение $\Delta H_T^{изб}$, которое наряду с $\Delta G_T^{изб}$ можно использовать в качестве критерия активности твердого вещества:



Величина $\Delta H_{изб}$ зависит от природы активного материала и может иметь значение до 40 кДж/моль.

Недостаток метода состоит в том, что он позволяет определить лишь $\Delta H_{изб}$, а не $\Delta G_{изб}$. Энтропийный вклад в данном методе не учитывается. Однако, величина $T\Delta S_{изб}$ из уравнения $\Delta G_{изб} = \Delta H_{изб} - T\Delta S_{изб}$ может иметь большое значение и пренебрежение энтропийным вкладом не всегда оправдано.

Пример использования прямого метода для оценки активности твердой фазы. Оксид железа (III) Fe_2O_3 , был получен разложением $Fe(OH)_3$, $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ при разных температурах. Затем растворением его в соляной кислоте определили значение энтальпий растворения, и вычтя из них энтальпию растворения «нормального» Fe_2O_3 , определили значения $\Delta H_{изб}$, представленные в таблице 2.

Анализ данных, приведенных в таблице, показывает, что активность оксида железа зависит, во-первых, от способа получения, во-вторых, от температуры.

Таблица 2. Избыточные энтальпии оксида железа (III), полученного разложением при различных температурах

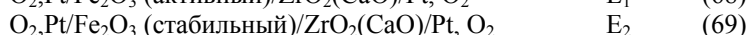
Исходный материал	Условия термообр.	$\Delta H_{изб}(Fe_2O_3)$, кДж/моль
$Fe(OH)_3$	700 ⁰ C, 5 ч.	21,8
$Fe(OH)_3$	1100 ⁰ C, 3 ч.	0
$NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	700 ⁰ C, 3 ч.	13,4
$NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	1100 ⁰ C, 3 ч.	4,2

Анализ данных, приведенных в таблице, показывает, что активность оксида железа зависит, во-первых, от способа получения, во-вторых, от температуры. При высокой температуре кристаллическая решетка продукта формируется наименее искаженной, так как условия формирования близки к равновесным, а следовательно, $\Delta H_{изб}$ минимальна. Поэтому, чтобы получить активный материал, необходимо проводить его синтез при возможно более низкой температуре, так как в этом случае кристаллическая решетка образующегося вещества наиболее дефектна, а при высокой температуре происходит отжиг дефектов.

2) Косвенные методы

а) Измерение ЭДС гальванических ячеек

В данном методе составляют гальванический элемент из исследуемого вещества и твердого электролита. Например, если мы хотим измерить активность оксида железа (III), полученного разными способами, необходимо измерить ЭДС следующих гальванических элементов:



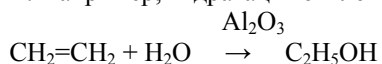
Возникновение разности потенциалов в исследуемых ячейках связано с разностью активностей кислорода в Fe_2O_3 и твердом электролите $ZrO_2(CaO)$. Чем больше отличие ЭДС в ячейках (68) и (69), тем более активной является исследуемая фаза.

б) Метод измерения электропроводности

Так как электропроводность непосредственно связана с концентрацией дефектов, то ее измерение может дать качественную информацию об активности вещества. Для этого измеряют электропроводность вещества в стабильном состоянии и вещества в активном состоянии. Чем больше разница электропроводностей, тем активнее исследуемая фаза.

в) Измерение каталитической способности

Многие твердые вещества являются катализаторами неорганических и органических реакций. Например, гидратация этилена протекает в присутствии оксида алюминия:



Каталитическое действие твердых тел обычно связывают с наличием дефектов на их поверхности. Это могут быть вакансии, ступени роста, выходы дислокаций, оборванные химические связи, примесные атомы. Молекулы реагентов захватываются свободными химическими связями и удерживаются на поверхности катализатора. В результате химические связи внутри адсорбированных молекул ослабевают, и реакция протекает с большей скоростью, чем без катализатора. Каталитическая активность тем выше, чем выше дефектность, а следовательно, и активность твердого тела. Следовательно для определения активности твердого тела необходимо измерить скорость реакции на активном катализаторе и на твердом катализаторе в нормальном состоянии. Чем больше разница скоростей, тем выше активность твердого тела. Этот метод, как и все косвенные методы, является качественным, и не позволяет непосредственно определить величину активности, т.е. $\Delta G_{\text{изб}}$.

4.2.2. Дифференциальные методы

1) *Метод рентгеновской дифракции* используется для определения как точечных, так и протяженных дефектов различного типа. Наличие в кристалле микроискажений решетки и высокая дисперсность приводят к физическому уширению дифракционных максимумов (рис. 15), анализ которых дает возможность выделить отдельные элементы структуры.

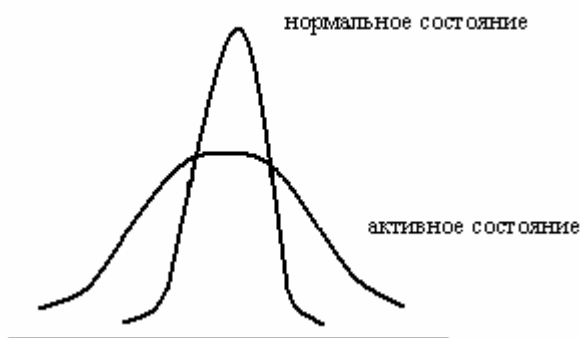


Рис. 15. Вид дифракционного максимума вещества в нормальном и активном состоянии.

2) *Метод измерения свободной поверхности* образцов. Чем выше удельная поверхность поликристаллического твердого тела, тем больше концентрация протяженных дефектов.

3) *Метод измерения усадки порошкообразных прессовок при спекании* в процессе непрерывного нагревания также дает информацию о концентрации протяженных дефектов. Чем больше усадка при спекании, тем выше дисперсность образца.

4.3. Способы активирования твердых реагентов

4.3.1. Изменение условий получения

Большинство оксидов получают разложением гидроксидов и солей (нитратов, карбонатов, оксалатов, сульфатов). Чтобы получить вещество в активном состоянии, реакцию разложения проводят при возможно более низкой температуре. При этом достигается возможно большая концентрация дефектов. Исходное вещество для получения данного оксида подбирают, проводя реакцию его разложения и измеряя затем каким-либо методом активность полученного оксида. Выбирают тот способ, при котором активность оксида максимальна.

4.3.2. Введение микродобавок (легирование)

Эффект микродобавки определяется ее:

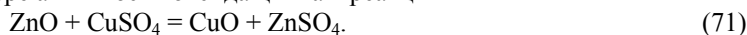
- природой
- концентрацией
- характером распределения микродобавки в матрице.

Микродобавки могут быть введены искусственно или в процессе получения вещества (так называемые *собственные примеси*). Рассмотрим, как собственные примеси, введенные в вещество неумышленно при его получении, могут повлиять на его активность. γ - Al_2O_3 , полученный разложением сульфата по реакции, уравнение которой



имеет более высокую активность, чем γ - Al_2O_3 , полученный разложением $\text{Al}(\text{OH})_3$. С чем это связано? Оказывается, что γ - Al_2O_3 может захватывать серу при из сульфата, так как координация ее в SO_4^{2-} очень близка к координации (AlO_4) в структуре γ - Al_2O_3 . Присоединение серы затрудняет переход γ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - Al_2O_3 , который происходит при нагревании. В этом кроется причина аномально высокой стабильности γ - Al_2O_3 , полученного разложением сульфата. Превращение γ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - Al_2O_3 происходит в этом случае лишь при 1200⁰С. Поэтому оксид алюминия, полученный сульфатным способом, лучше любого другого сохраняет активное состояние при высокой температуре, и скорость взаимодействия его с карбонатом натрия гораздо выше, чем при использовании γ - Al_2O_3 , полученного каким-либо другим способом.

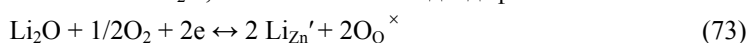
Рассмотрим влияние *искусственно вводимых примесей* на активность реагента на примере активности оксида цинка в реакции



Установлено, что если оксид цинка легировать Li_2O , то скорость реакции резко увеличится, если ввести Cr_2O_3 – резко уменьшится. В чистом ZnO доминируют междоузельные дефекты:

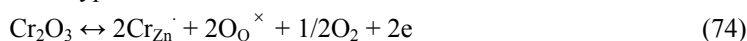


Если ввести Li_2O , появятся новые виды дефектов:

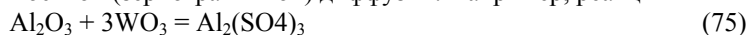


Таким образом оксид лития связывает электроны, следовательно, его введение в оксид цинка смещает равновесие (72) вправо, концентрация дефектов в ZnO возрастает, вследствие чего скорость реакции (71) увеличивается.

При введении в оксид цинка Cr_2O_3 схему образования новых дефектов можно представить уравнением:



Эта реакция, наоборот, приводит к образованию электронов, следовательно, равновесие (72) смещается влево, и скорость реакции взаимодействия оксида цинка с сульфатом меди падает. В данном случае примеси влияют на концентрацию точечных дефектов. Есть примеси, которые концентрируются на поверхности и границах зерен вещества и изменяют скорость поверхностной (зернограничной) диффузии. Например, реакция



протекает с низкой скоростью при температуре 900⁰С. Дальнейшее повышение температуры с целью увеличить скорость взаимодействия невозможно, так как оксид вольфрама при температуре выше 900⁰С сублимируется. Однако, если предварительно оксид алюминия обработать в растворах HCl , NH_4Cl или NH_4NO_3 , то скорость реакции (75) значительно увеличивается. Это связано с тем, что примеси химически взаимодействуют с поверхностью зерен Al_2O_3 , изменяя их состав. Полученные нестабильные поверхностные соединения легко взаимодействуют с оксидом вольфрама, и скорость реакции (75) возрастает.

4.3.3. Механическое активирование индивидуальных реагентов и их смесей.

Возможность механического активирования реакций была установлена более 150 лет назад. Механическая энергия подобно электромагнитному излучению, подводу тепла иницирует многие химические превращения.

Существуют следующие виды механического воздействия:

- измельчение
- прессование порошков
- холодная обработка (для металлов)
- действие взрывной волны.

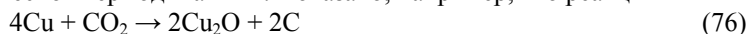
1) *Измельчение*. Самый распространенный вид механического воздействия – измельчение. Твердые частицы под действием усилий со стороны мелющих тел претерпевают сначала упругую, затем пластическую деформацию до тех пор пока в каком-либо сечении напряжение не превысит предела прочности материала. Тогда образуется трещина и происходит

раскол материала. Для повышения эффективности измельчения вводят ПАВ (эффект Ребиндера). Прочность твердых тел можно снизить введением ПАВ до 50-60%. Кроме механического размола, широко используют ультразвуковое диспергирование.

При измельчении происходят следующие процессы:

- уменьшение размера частиц
- изменение кристаллической структуры вблизи поверхности
- изменение энергетического состояния поверхности – возникновение двойного электрического слоя, особенно при совместном помоле двух различных веществ.

Механическое инициирование можно проводить в ходе подготовки образцов ко взаимодействию (статическая активация) или непосредственно в ходе реакции (динамическая активация). Механохимические реакции могут происходить даже в нарушение требований равновесной термодинамики. Показано, например, что реакции



которые в стандартных условиях термодинамически невозможны: $\Delta G_{298}^0 > 0$, могут протекать при механическом активировании, если подводится достаточное количество механической энергии, так что $|\Delta G_{\text{мех}}^0| > |\Delta G_{\text{реакц}}^0|$.

Многие твердофазные реакции вследствие механической активации становятся возможными при существенно более низкой температуре, чем без активации. Например, восстановление железа из магнетита



начитает с заметной скоростью происходить при температуре 940⁰С, а при механическом активировании – уже при 650⁰С.

Если механическое активирование происходит непосредственно в ходе реакции, то особенностью такого взаимодействия является непрерывное обновление поверхности твердых тел, в результате чего реакция идет в кинетическом режиме, а следовательно, скорость ее гораздо выше, чем при протекании синтеза в диффузионном режиме. Поскольку при непрерывном диспергировании возрастает площадь контакта реагентов, следовательно, увеличивается и скорость реакции.

2) Совместное прессование порошков реагентов также является эффективным способом механической активации. В результате этого процесса увеличивается площадь контакта реагентов, за счет чего скорость реакции увеличивается.

3) Холодная обработка реагентов, особенно металлов, приводит к резкому увеличению концентрации дислокаций, а следовательно, к увеличению скорости реакции.

2) *Метод ударной волны.* Энергия ударной волны распределяется следующим образом:

$$E = E_{\text{сж}} + E_{\text{т}} + E_{\text{эл}}, \quad (79)$$

где $E_{\text{сж}}$ – энергия сжатия кристаллической решетки веществ, $E_{\text{т}}$ – энергия возбуждения тепловых колебаний, $E_{\text{эл}}$ – энергия возбуждения электронов. Все эти процессы приводят к увеличению концентрации дефектов в кристаллической решетке реагентов, а следовательно, к увеличению активности веществ.

5. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ТВЕРДОФАЗНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ (ВАГНЕРА-ШМАЛЬЦРИДА)

5.1. Уравнение диффузионной кинетики синтеза сложного оксида

В 30-х годах нашего века К Вагнером была предложена теория окалинообразования, которая впервые позволяла рассчитать скорость твердофазной реакции, конкретно, реакции окисления металлов:



Теория связывала скорость реакции (кинетику) с изобарно-изотермическим потенциалом (термодинамикой) и диффузионными характеристиками продукта реакции – D_{O} , D_{Me} .

Позднее Шмальцридом эта теория была развита применительно к твердофазным реакциям соединения:



конкретно Шмальцрид выбрал реакцию образования шпинели AB_2O_4 , например, NiCr_2O_4 , по уравнению:



Теория Вагнера-Шмальцрида базируется на следующих исходных посылах:

1) Скорость реакции лимитируется диффузией через слой образующегося продукта (диффузионный контроль процесса).

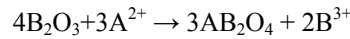
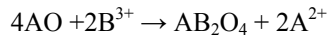
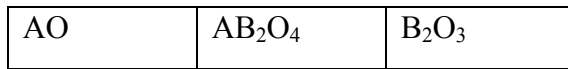
2) Слой продукта является компактным, и содержащиеся в нем неравновесные дефекты (границы зерен, дислокации) не вносят определенного вклада в подвижность ионов.

3) Реакции на границах раздела фаз протекают значительно быстрее, чем диффузия через слой продукта, и поэтому на границах раздела фаз устанавливается локальное термодинамическое равновесие.

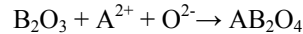
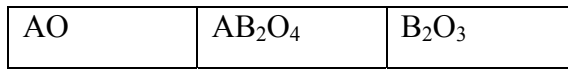
4) Диффузия осуществляется по объемному механизму (по системе точечных дефектов). Отдельные ионы движутся в реакционном слое независимо; в любом поперечном сечении продукта сохраняется условие электронейтральности.

Разработанная Вагнером и Шмальцридом теория образования сложных оксидов позволяет дать количественную оценку кинетики реакций по следующим предельным схемам массопереноса:

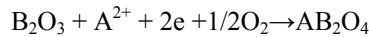
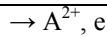
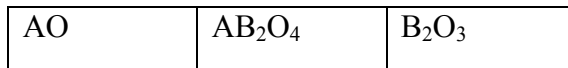
1) Противодиффузия катионов: $D_A, D_B \gg D_O$



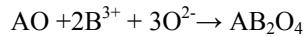
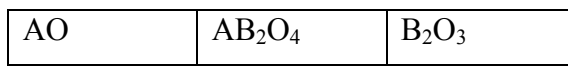
2) Сопряженная диффузия A^{2+} и O^{2-} ($D_A, D_O \gg D_B$)



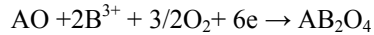
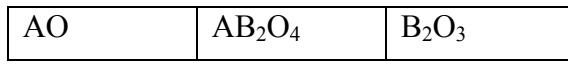
3) Сопряженная диффузия A^{2+} и e (O_2 – через газовую фазу) ($D_A, D_e \gg D_B$)



4) Сопряженная диффузия B^{3+} и O^{2-} ($D_B, D_O \gg D_A$)



4) Сопряженная диффузия B^{3+} и e (O_2 – через газовую фазу) ($D_B, D_e \gg D_A$)



В первом случае взаимодействие двухзонально (происходит сразу на двух реакционных границах), в четырех последних случаях взаимодействие однозонально.

Рассмотрим случай 2. Уравнения для потоков A^{2+} и O^{2-} :

$$J_{A^{2+}} = -\frac{D_A c_A}{RT} (\nabla \mu_A + q_A \nabla \varphi) \quad (83)$$

$$J_{O^{2-}} = -\frac{D_O c_O}{RT} (\nabla \mu_O + q_O \nabla \varphi). \quad (84)$$

Условие электронейтральности потоков:

$$\sum \Pi_i q_i = 0; \quad \Pi_{A^{2+}} = \Pi_{O^{2-}}. \quad (85)$$

Подставив в (85) уравнения для потоков (83) и (84), получим:

$$-\frac{D_A c_A}{RT} (\nabla \mu_A + q_A \nabla \varphi) = -\frac{D_O c_O}{RT} (\nabla \mu_O + q_O \nabla \varphi) \quad (86)$$

Раскрыв скобки, преобразуем (86) в :

$$-D_A c_A \nabla \mu_A - D_A c_A q_A \nabla \varphi = -D_O c_O \nabla \mu_O - D_O c_O q_O \nabla \varphi \quad (87)$$

Выразим $\nabla \varphi$:

$$\nabla \varphi (D_O c_O q_O - D_A c_A q_A) = D_A c_A \nabla \mu_A - D_O c_O \nabla \mu_O \quad \nabla \varphi = \frac{D_A c_A \nabla \mu_A - D_O c_O \nabla \mu_O}{D_O c_O q_O - D_A c_A q_A} \quad (88)$$

Т.к. $q_A = -q_O$,

$$\nabla \varphi = \frac{D_A c_A \nabla \mu_A - D_O c_O \nabla \mu_O}{q_O (D_O c_O + D_A c_A)}. \quad (89)$$

Подставив (89) в выражение для потока ионов A^{2+} , получим:

$$\Pi_{A^{2+}} = -\frac{D_A c_A}{RT} \left(\nabla \mu_A + \frac{q_A D_A c_A \nabla \mu_A - q_A D_O c_O \nabla \mu_O}{q_O (D_O c_O + D_A c_A)} \right) \quad (90)$$

Учтя, что $q_A = -q_O$, приведем подобные и получим:

$$\begin{aligned} \Pi_{A^{2+}} &= -\frac{(D_A c_A D_O c_O \nabla \mu_A + D_A c_A D_O c_O \nabla \mu_O)}{RT (D_O c_O + D_A c_A)}. \\ \Pi_{A^{2+}} &= -\frac{D_A c_A D_O c_O (\nabla \mu_A + \nabla \mu_O)}{RT (D_O c_O + D_A c_A)}. \end{aligned} \quad (91)$$

Т.к. в соответствии с исходными условиями модели $D_O > D_A$, слагаемым $D_A c_A$ в знаменателе можно пренебречь; тогда (91) преобразуется в

$$\Pi_{A^{2+}} = -\frac{D_A c_A (\nabla \mu_A + \nabla \mu_O)}{RT}. \quad (92)$$

Поскольку $\nabla \mu_A + \nabla \mu_O = \nabla \mu_{AO}$, то

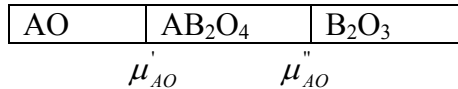
$$\Pi_{A^{2+}} = -\frac{D_A c_A \nabla \mu_{AO}}{RT}. \quad (93)$$

Так как скорость реакционной диффузии в выбранной модели определяется ионами A^{2+} , то, проинтегрировав по толщине слоя выражение (93) от 0 до ℓ , получим выражение для потока реакции:

$$\begin{aligned} \Pi_p &= \int_0^\ell \Pi_{A^{2+}} dx; \\ \Pi_p &= -\frac{D_A c_A}{RT \ell} (\mu'_{AO} - \mu''_{AO}). \end{aligned} \quad (94)$$

Здесь μ'_{AO} и μ''_{AO} - химический потенциал реагента АО на реакционных границах АО/AB₂O₄ и AB₂O₄/B₂O₃ соответственно

ℓ



Выясним смысл выражения $(\mu'_{AO} - \mu''_{AO})$. Разность изобарно-изотермических потенциалов реакции (82) определяется выражением:

$$\Delta G^*_{AB_2O_4} = \mu_{AB_2O_4} - \mu'_{AO} - \mu''_{B_2O_3} = \mu''_{AO} + \mu''_{B_2O_3} - \mu'_{AO} - \mu''_{B_2O_3}$$

$$\Delta G^*_{AB_2O_4} = \mu''_{AO} - \mu'_{AO} \quad (95)$$

Отсюда

$$P_P = \frac{D_A c_A}{\ell} \frac{\Delta G^*_{AB_2O_4}}{RT} \quad (96)$$

Установим, как связан поток реакции со скоростью реакции $\frac{d\ell}{d\tau}$.

Объем одного моль продукта - $V_{AB_2O_4}$. Объем P_P моль продукта - $V_{AB_2O_4} P_P$. P_P - число моль продукта, образующегося за единицу времени на единице площади. Следовательно за время $d\tau$ объем продукта составит $P_P V_{AB_2O_4} d\tau$. С другой стороны, объем продукта – это произведение площади на толщину $d\ell$. Если площадь равна 1 см^2 , то

$$d\ell = V_{AB_2O_4} P_P d\tau \quad (97)$$

Тогда

$$\frac{d\ell}{d\tau} = V_{AB_2O_4} P_P \quad (98)$$

Проинтегрируем выражение (98) от 0 до ℓ .

$$\int_0^\ell \frac{d\ell}{d\tau} = \int_0^\ell V_{AB_2O_4} P_P; \quad \int_0^\ell d\ell = \int_0^\tau V_{AB_2O_4} P_P d\tau; \quad (99)$$

Подставим в (99) выражение для потока реакции (96):

$$\int_0^\ell d\ell = \int_0^\tau V_{AB_2O_4} \frac{D_A c_A}{RT \ell} \Delta G^*_{AB_2O_4} d\tau$$

$$\int_0^\ell \ell d\ell = \int_0^\tau V_{AB_2O_4} \frac{D_A c_A}{RT} \Delta G^*_{AB_2O_4} d\tau \quad (100)$$

После интегрирования получим временной закон роста толщины слоя:

$$\ell^2 = 2 \frac{D_A c_A}{RT} V_{AB_2O_4} \Delta G^*_{AB_2O_4} \tau \quad (101)$$

При диффузионном контроле процесса:

$$\ell^2 = K \tau \quad (102)$$

Отсюда выражение для рациональной скорости процесса:

$$K_P = 2 \frac{D_A c_A}{RT} V_{AB_2O_4} \Delta G^*_{AB_2O_4} \quad (103)$$

Для других предельных случаев получаются другие выражения для рациональной константы скорости. Например, для случая 1 (противодиффузия катионов А и В) рациональная константа скорости описывается следующим выражением:

$$K_P = \frac{D_A c_A z_A D_B c_B z_B}{D_A c_A z_A + D_B c_B z_B} \frac{2V_{AB_2O_4}}{RT} \Delta G^*_{AB_2O_4} K \quad (104)$$

Выражения (103-104) можно свести к общему соотношению

$$K_P = \gamma D \frac{\Delta G}{RT} \quad (105)$$

где γ - коэффициент, связанный с направлением массопереноса и й реакции.

Если исследователю известно соотношение коэффициентов диффузии в продукте реакции, то можно сразу выбрать конкретную модель и рассчитать для нее рациональную константу скорости. Если механизм массопереноса неизвестен, то необходимо рассчитать

константы скорости для всех предельных случаев (1-5) и сравнить их с экспериментальным значением. Та константа, которая ближе всего к экспериментальной, описывает данный процесс, и следовательно, можно сделать вывод о модели массопереноса.

Как показал Шмальцрид, значения констант скорости, рассчитанные для хромитов никеля и кобальта, хорошо согласуются с экспериментальными данными (таблица 3).

Таблица 3. Значения экспериментальных и расчетных констант скорости для реакций синтеза хромитов никеля и кобальта

Реакция	$\text{NiO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 = \text{NiCr}_2\text{O}_4$	$\text{CoO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 = \text{CoCr}_2\text{O}_4$
$K_{\text{эксп}}$	$5,7 \cdot 10^{-12}$	$6,7 \cdot 10^{-11}$
$K_{\text{расч}}$	$3,8 \cdot 10^{-12}$	$7,5 \cdot 10^{-11}$

Хорошее согласие экспериментальных результатов с теорией наблюдается также для реакций синтеза алюминатов и ферритов со структурой шпинели. Однако для большой группы реакций синтеза молибдатов, вольфраматов, ниобатов, ванадатов $K_{\text{эксп}} \gg K_{\text{расч}}$. Это связано с тем, что диффузия в них протекает по ускоренным путям $D_{\text{пов}} \gg D_{\text{об}}$, что и приводит к несогласию с теоретическим расчетом, поскольку одна из исходных предпосылок теории Вагнера-Шмальцрида – диффузия по объемному механизму.

5.2. Электрохимический аспект твердофазного взаимодействия

Для твердофазных реакций характерны два важнейших признака электрохимического процесса:

- перенос и взаимодействие заряженных частиц;
- пространственное разделение участников реакции.

Поэтому для исследования твердофазных реакций можно применить электрохимический метод, который состоит в следующем:

1) наложение внешнего напряжения (или пропускание постоянного тока) на реакционную систему;

2) исследование разности потенциалов, генерируемой твердофазной реакцией.

Электрохимический аспект твердофазной реакции можно рассмотреть в рамках теории Вагнера-Шмальцрида, руководствуясь теми же исходными предпосылками.

Впервые это было сделано в работах Неймана А.Я. с сотр.

5.2.1. Кинетическое уравнение в условиях постоянного напряжения ($U = \text{const}$).

Рассмотрим твердофазную реакцию



протекающую в реакционной ячейке



при наложении внешнего напряжения (рис. 16)

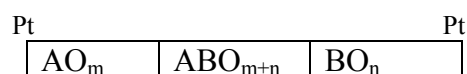


Рис.16. Схема опытов по изучению влияния внешнего электрического поля на скорость твердофазной реакции (101)

Рассмотрим случай, когда реакция лимитируется диффузией иона В: $D_O > D_B > D_A$. Тогда

$$I_p = \int_0^{\ell} I_{B^{+B}} dx \quad (108)$$

$$I_{B^{+B}} = - \frac{D_B c_B}{RT} (\nabla \mu_B + q_B \nabla \varphi). \quad (109)$$

Используя уравнение Нернста-Эйнштейна, выразим коэффициент диффузии иона В через электропроводность, утя, что $\sigma_B = \sigma_{t_B}$:

$$\Pi_{B^{z_B^+}} = -\frac{\sigma_B}{q_B} (\nabla\mu_B + q_B \nabla\varphi) \quad (110)$$

В условиях протекания через ячейку тока условие электронейтральности определяется следующим выражением:

$$\sum \Pi_i q_i = I, \quad (111)$$

где I – плотность тока. Т.к. в рассматриваемом предельном случае диффузия осуществляется ионами В и О, то

$$-\frac{\sigma_B}{q_B} (\nabla\mu_B + q_B \nabla\varphi) - \frac{\sigma_O}{q_O} (\nabla\mu_O + q_O \nabla\varphi) = I. \quad (112)$$

Выразим отсюда $\nabla\varphi$ и подставим в уравнение для потока ионов В, учтя, что $q_O = z_O F$, $q_B = z_B F$, получим

$$\Pi_B = -\frac{\sigma_B}{z_B^2 F^2} (\nabla\mu_{BO_n} - \frac{z_B}{2z_O} t_e \nabla\mu_{O_2}) + \frac{I}{z_B F} t_B. \quad (113)$$

Если предположить, что $\nabla\mu_{O_2} = 0$, что вполне логично, т.к. все вещества – кислородсодержащие, и обмен кислорода с газовой фазой осуществляется свободно, то выражение для потока ионов В можно упростить:

$$\Pi_B = -\frac{\sigma_B}{z_B^2 F^2} \nabla\mu_{BO_n} + \frac{I}{z_B F} t_B. \quad (114)$$

Проинтегрировав (108) по толщине слоя продукта от 0 до ℓ , получим выражение для потока реакции:

$$\Pi_p = \int_0^\ell \Pi_B dx = \frac{\sigma_B}{z_B^2 F^2} \frac{\Delta G_{ABO_{m+n}}}{\ell} + \frac{I t_B}{z_B F} \quad (115)$$

или

$$\Pi_p = \Pi_{P(0)} + \frac{I t_B}{z_B F}, \quad (116)$$

где $\Pi_{P(0)}$ – поток реакции в отсутствие электрического тока:

$$\Pi_{P(0)} = \frac{\sigma_B}{z_B^2 F^2} \frac{\Delta G_{ABO_{m+n}}}{\ell}. \quad (117)$$

Как было показано выше,

$$\frac{d\ell}{d\tau} = V_{ABO_{m+n}} \Pi_p. \quad (118)$$

Тогда

$$\frac{d\ell}{d\tau} = \frac{\sigma_B}{z_B^2 F^2} \frac{\Delta G_{ABO_{m+n}}}{\ell} V_{ABO_{m+n}} + \frac{I t_B}{z_B F} V_{ABO_{m+n}}. \quad (119)$$

Выразим I через разность потенциалов на слое продукта U :

Согласно закону Ома:

$$I = -\sigma E, \quad (120)$$

где E – напряженность электрического поля в слое продукта: $E = \frac{d\varphi}{dx}$.

Проведя математические преобразования и проинтегрировав по толщине слоя продукта, получим:

$$I = -\sigma \frac{d\varphi}{dx}; \quad \frac{I}{\sigma} dx = -d\varphi; \quad \frac{I}{\sigma} \int_0^\ell dx = -\int_0^\ell d\varphi; \quad \frac{I}{\sigma} \ell = U. \quad (121)$$

Помимо внешнего напряжения U , подаваемого на реакционную ячейку с помощью источника питания, в слое продукта генерируется разность потенциалов за счет протекания химической реакции U_p .

$$\frac{d\ell}{d\tau} = \frac{\sigma_B}{z_B^2 F^2} \frac{\Delta G_{ABO_{m+n}}}{\ell} V_{ABO_{m+n}} + \frac{U\sigma_B}{\ell z_B F} V_{ABO_{m+n}}; \quad (122)$$

$$\frac{d\ell}{d\tau} = \frac{\sigma_B V_{ABO_{m+n}}}{z_B F} \left(\frac{\Delta G_{ABO_{m+n}}}{z_B F} + U \right) \quad (123)$$

$$\int_0^\ell \ell d\ell = \frac{\sigma_B V_{ABO_{m+n}}}{z_B F} \left(\frac{\Delta G_{ABO_{m+n}}}{z_B F} + U \right) \int_0^\ell d\tau$$

$$\ell^2 = \frac{2\sigma_B V_{ABO_{m+n}}}{z_B F} \left(\frac{\Delta G_{ABO_{m+n}}}{z_B F} + U \right) \tau. \quad (124)$$

$$\ell^2 = \frac{2\sigma_B V_{ABO_{m+n}}}{z_B^2 F^2} \Delta G_{ABO_{m+n}} \tau + \frac{2\sigma_B V_{ABO_{m+n}}}{z_B F} U \tau \quad (125)$$

или

$$\ell^2 = \ell_{диф}^2 + \ell_{мигр}^2, \quad (126)$$

где $\ell_{диф}$ - толщина слоя продукта, образовавшегося за счет взаимодействия в бестоковых условиях, $\ell_{мигр}$ - прирост толщины слоя за счет миграции в электрическом поле.

Проанализируем полученное выражение. В зависимости от направления поля можно увеличить и уменьшить скорость реакции (рис.17). При $U > 0$ скорость реакции увеличивается, при $U < 0$ - уменьшается, а при

$$U = -\frac{\Delta G}{z_B F} \quad (127)$$

взаимодействие прекращается полностью: $\ell = 0$. Таким образом, пропуская электрический ток через реакционную ячейку, можно увеличивать и уменьшать скорость взаимодействия, то есть управлять твердофазной реакцией.

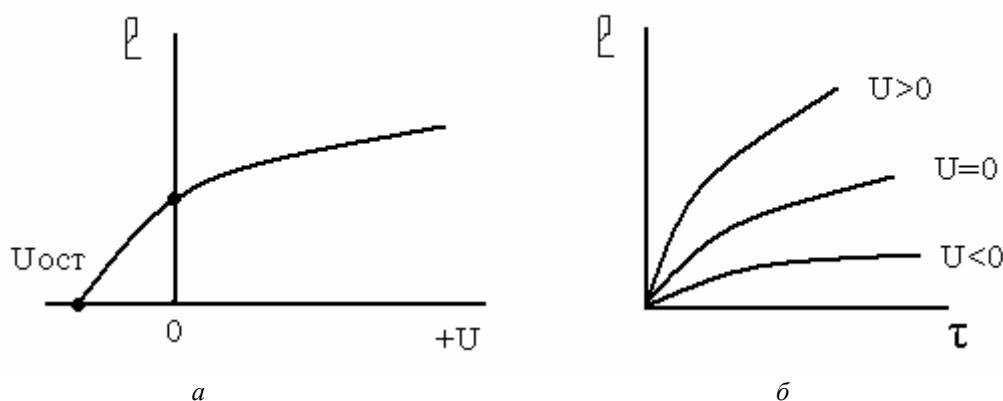


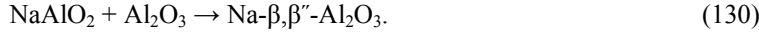
Рис.17. Теоретически предполагаемые зависимости толщины слоя от напряжения (а) и толщины слоя от времени (б)

Выражения, полученные из термодинамической теории Вагнера-Шмальцрида, можно использовать для тех реакций, которые протекают за счет диффузии по системе точечных дефектов. В противном случае наблюдаются противоречия с выводами теории. Так,

удовлетворительное согласие с теорией было получено для реакций синтеза силикатов и алюминатов кальция и магния:



а также для реакции синтеза β -глинозема:



Для реакций синтеза молибдатов, ниобатов, вольфраматов экспериментально определяемая скорость реакции на два – три порядка превышала расчетную. Кроме того, интенсивность воздействия электрического поля на скорость реакции, определяемая производной $\frac{d\ell}{dU}$, была значительно больше предсказанной. Причина расхождения экспериментальных результатов с теорией в данном случае кроется в том, что все эти реакции протекают за счет диффузии по ускоренным путям (границам зерен, поверхности пор, открытой поверхности).

5.2.2. Реакционная разность потенциалов.

В рамках теории Вагнера-Щмальцрида можно получить выражение, связывающее реакционную разность потенциалов U_p с диффузионными характеристиками процесса и с ΔG реакции. Для того, чтобы получить выражение для U_p , необходимо проинтегрировать градиент электрического потенциала от 0 до ℓ . Для случая, когда диффузия лимитируется ионами А, выражение для $\nabla\varphi$, как было показано ранее (с. 42) имеет вид:

$$\nabla\varphi = \frac{D_A c_A \nabla\mu_A - D_O c_O \nabla\mu_O}{q_O (D_O c_O + D_A c_A)}.$$

Так как для рассматриваемого случая $D_O > D_A$, и все вещества кислородсодержащие, обмен по кислороду с газовой фазой осуществляется свободно, следовательно, градиентом химического потенциала кислорода можно пренебречь: $\nabla\mu_O = 0$. Тогда:

$$\nabla\mu_{AO} = \nabla\mu_A + \nabla\mu_O \approx \nabla\mu_A \quad (131)$$

Тогда выражение для градиента электрического потенциала преобразуется в

$$\nabla\varphi = \frac{D_A c_A \nabla\mu_{AO}}{q_O (D_O c_O + D_A c_A)}. \quad (132)$$

Выразим коэффициенты диффузии через электропроводность. Согласно уравнению Нернста-Эйнштейна

$$D_i = \frac{\sigma_i RT}{z_i^2 F^2 c_i}. \quad (133)$$

Подставив выражение для коэффициентов диффузии в (132) и учтя, что $q_O = z_O F = -z_A F$, получим

$$\nabla\varphi = \frac{\nabla\mu_{AO} \sigma_A}{z_A F (\sigma_O + \sigma_A)} = \frac{\nabla\mu_{AO} t_A}{z_A F (t_A + t_O)}. \quad (134)$$

Проинтегрировав выражение (134) от 0 до ℓ , получим выражение для реакционной разности потенциалов:

$$\int_0^\ell \nabla\varphi = \int_0^\ell \frac{\nabla\mu_{AO} t_A}{z_A F (t_A + t_O)} = -\frac{\Delta G_{AB O_{m+n}}^* t_A}{z_A F (1 - t_e)}. \quad (135)$$

$$U_P = -\frac{\Delta G_{AB O_{m+n}}^* t_A}{z_A F (1 - t_e)}. \quad (136)$$

Для случая, когда $D_B > D_A$ выражение для реакционной разности потенциалов имеет вид:

$$U_P = \frac{1}{z_B F} \left(\frac{z_B}{z_A} t_A - t_B \right) \Delta G_{AB_2O_4}^* \quad (137)$$

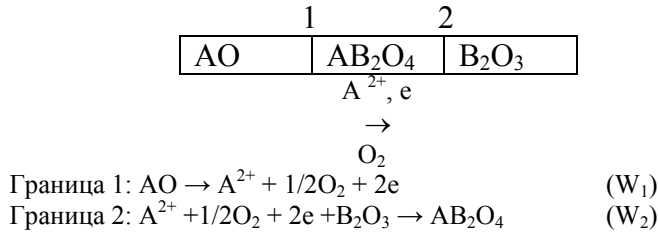
Хорошее согласие экспериментально измеряемой разности потенциалов также наблюдается лишь для реакций – классических объектов термодинамической теории Вагнера-Шмальцрида.

5.3. Развитие теории Вагнера-Шмальцрида

Большая работа по развитию и усовершенствованию теории твердофазного взаимодействия ведется сейчас Шмальцридом, который последнее десятилетие работает над проблемой поведения оксидных систем в градиентах различных потенциалов. Шмальцрид исследует процессы, которые протекают в простом оксиде типа АО, твердом растворе $A_{1-x}B_xO$, сложном оксидном соединении, например AB_2O_4 в градиенте химического потенциала кислорода, температурном градиенте, градиенте давления кислорода.

5.3.1. Вещество в градиенте химического потенциала кислорода

Наиболее интересные результаты получаются, если вещество находится в градиенте химического потенциала кислорода. Этот аспект проблемы важен также потому, что в ходе твердофазной реакции часто отсутствует равновесие по кислороду с газовой фазой. Это может быть в случае, если выделение кислорода на границе 1 и поглощение на границе 2 происходит с разной скоростью:

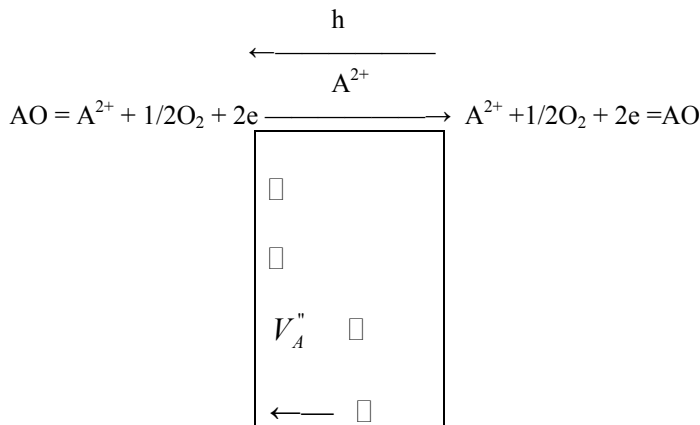


В этом случае в слое продукта создается градиент химического потенциала кислорода $\nabla \mu_{O_2}$, который является дополнительной термодинамической силой, которая может увеличить или уменьшить скорость реакции. Для простоты рассмотрим сначала модельную ситуацию, когда имеется продукт реакции AB_2O_4 вне контакта с исходными веществами, и на его границах поддерживается разное давление кислорода P'_{O_2} и P''_{O_2} . Попробуем еще более упростить ситуацию и рассмотрим поведение в градиенте химического потенциала следующих объектов (по мере их усложнения):

- простой оксид АО
- твердый раствор ($A_{1-x}B_xO$)
- сложный оксид AB_2O_4

1) Оксид АО в градиенте химического потенциала кислорода

Рассмотрим оксид АО с электронным характером проводимости, на разных границах которого поддерживается давление кислорода P'_{O_2} и P''_{O_2} , причем $P'_{O_2} > P''_{O_2}$ (рис.18).



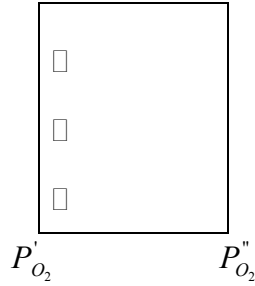


Рис.18. Схема процессов, проходящих в оксиде АО в градиенте химического потенциала кислорода

Обычно в таких оксидах кислородная подрешетка плотно упакована, вследствие чего подвижность кислорода мала. Тем не менее установлено, в градиенте химического потенциала происходит транспорт массы. Движущая термодинамическая сила массопереноса связана с разницей давлений кислорода:

$$\Delta G = \mu'_{O_2} - \mu''_{O_2} = RT \ln P'_{O_2} - RT \ln P''_{O_2} = RT \ln \frac{P'_{O_2}}{P''_{O_2}} \quad (138)$$

Т.к. $P'_{O_2} < P''_{O_2}$, то $\Delta G < 0$.

Если перенос кислорода осуществляется через газовую фазу, то в ионном кристалле ему сопутствует перенос ионов и эквивалентного числа электронных дефектов. Очевидно, транспорт массы требует повышенной подвижности катионной (металлической) подрешетки. Так как

$$\mu_{AO} = \mu_{A^{2+}} + \mu_{O^{2-}}; \mu_{O^{2-}} = \frac{1}{2} \mu_{O_2} + 2\mu_e, \quad (139)$$

то при наличии градиента химического потенциала кислорода возникает и градиент химического потенциала металла, а значит, различная концентрация точечных дефектов на различных сторонах кристалла. Следствием этого является перемещение вакансий металла по кристаллу от границы с высокой концентрацией (высоким давлением кислорода) к границе с низкой концентрацией (низким давлением кислорода).

Шмальцрид показал, что поток частиц i сорта в самом общем виде можно записать следующим образом:

$$J_i = -\frac{D_i c_i}{RT} (\nabla \mu_i + z_i F \nabla \varphi + \Sigma K_i), \quad (140)$$

где K_i – другие термодинамические движущие силы. В рассматриваемом случае

$$\Sigma K_i = \frac{1}{2} RT \ln \frac{P''_{O_2}}{P'_{O_2}}. \quad (141)$$

Рассмотрим поток частиц A^{2+} :

$$J_{A^{2+}} = -\frac{D_A c_A}{RT} (\nabla \mu_A + z_A F \nabla \varphi + \Sigma K_i). \quad (142)$$

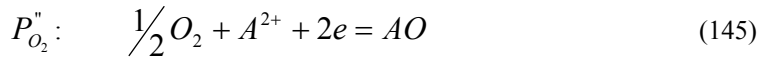
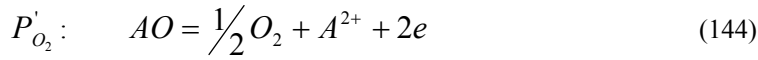
Когда кристалл АО помещают в градиент химического потенциала кислорода, то в самом начале процесса единственной термодинамической движущей силой является

$\nabla \mu_{O_2} = RT \ln \frac{P'_{O_2}}{P''_{O_2}}$, следовательно, выражение для потока ионов A^{2+} можно записать

следующим образом:

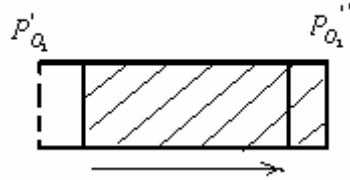
$$J_{A^{2+}} = \frac{1}{2} D_A c_A \frac{d}{dx} \left(\ln \frac{P''_{O_2}}{P'_{O_2}} \right). \quad (143)$$

Таким образом возникает поток ионов A^{2+} от границы с низким давлением кислорода к границе с высоким P_{O_2} и противопоток дырок в обратном направлении. В результате этого на границе с высоким P_{O_2} образуется оксид АО, а на границе с низким P_{O_2} он разрушается:



На границе с высоким P_{O_2} образуются вакансии V_A'' за счет ухода ионов А.

В результате описанных выше процессов кристалл АО перемещается в сторону высоких давлений кислорода. Это явление действительно экспериментально было обнаружено для CoO.



2) *Твердый раствор в $A_{1-x}B_xO$ градиенте химического потенциала кислорода.*

Шмальцрид экспериментально обнаружил, что если твердый раствор MgO и CaO поместить в градиент химического потенциала кислорода (например, с одной стороны образец обдувать воздухом, а с другой – азотом), то происходит изменение состава образца: «demixing» (рис. 19).

$$P_{O_2} = 10^{-3} \text{ атм (азот)}$$

$$P_{O_2} = 0,21 \text{ атм (воздух)}$$

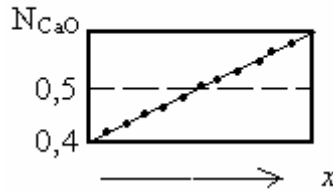


Рис. 19. Изменение состава твердого раствора в градиенте химического потенциала кислорода

Первоначально твердый раствор содержал 50 мольных % MgO, но затем при отжиге его при температуре 1440°C в течение 130 часов твердый раствор со стороны высокого давления кислорода обогатился CoO, а со стороны низких давлений – MgO. При этом гомогенность образца не нарушилась.

За счет чего это произошло? Коэффициент диффузии кобальта выше, чем коэффициент диффузии магния: $D_{Co} > D_{Mg}$. Как и в случае с простым оксидом АО, здесь ионы Co^{2+} и Mg^{2+} диффундировали в сторону высоких давлений кислорода. Но так как $D_{Co} > D_{Mg}$, то сторона с высоким давлением кислорода обогащалась CoO, а сторона с низким P_{O_2} – MgO.

3) *Сложный оксид AB_2O_4 в градиенте химического потенциала кислорода.*

Шмальцрид обнаружил, что если AB_2O_4 поместить в $\nabla\mu_{O_2}$, то происходит его кинетическое разложение: на одной стороне образуется АО, а на другой – B_2O_3 за счет протекания реакции:



В частности, такое явление наблюдалось для Fe_2SiO_4 и $NiTiO_3$ (рис. 20). В случае силиката железа на границе с высоким давлением кислорода выделяется Fe_3O_4 (за счет процесса $3FeO + 1/2O_2 = Fe_3O_4$), на границе с низким давлением кислорода должен был выделяться SiO_2 , но так как при низком давлении кислорода он восстанавливается ($SiO_2 = SiO + 1/2O_2$), а SiO – легко возгоняется, при температуре эксперимента (1130°C, $\tau = 75$ ч), то он не был обнаружен.

$$P_{O_2} = 10^{-3} \text{ атм (азот)}$$

$$P_{O_2} = 0,21 \text{ атм (воздух)}$$

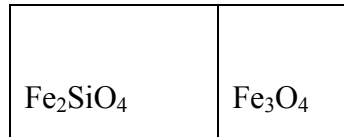


Рис.20. Кинетическое разложение силиката железа в градиенте химического потенциала кислорода

Наблюдаемую картину можно объяснить следующим образом. Для Fe₂SiO₄ соотношение коэффициентов диффузии следующее: D_{Fe} > D_{Si} >> D_O. Поэтому именно ион железа как самый подвижный перемещался к границе с высоким давлением кислорода и выделялся там в виде индивидуальной фазы.

Шмальцрид вывел связь между $\nabla\mu_{O_2}$, при котором возможно разложение вещества, и $\Delta G_{\text{реакции}}$:

$$\nabla\mu_{O_2} = \frac{2D_A + D_B}{2D_A - 3D_B} \Delta G_{AB_2O_4} \quad (147)$$

Если $\nabla\mu_{O_2} > \frac{2D_A + D_B}{2D_A - 3D_B} \Delta G_{AB_2O_4}$, то разложение происходит, в противном случае – нет.

Легко видеть, что чем больше отличаются D_A и D_B, тем больше знаменатель, следовательно, тем меньшее значение $\nabla\mu_{O_2}$ требуется, чтобы разложение произошло. Если D_A и D_B близки, то то для того, чтобы происходило кинетическое разложение AB₂O₄, разность давлений кислорода на границах брикета должна быть очень велика. Для Fe₂SiO₄ кинетическое разложение

наблюдалось когда $\frac{P''_{O_2}}{P'_{O_2}} = 390$, что хорошо согласуется с теоретически рассчитанной по уравнению (147).

5.3.2. Влияние температурного градиента на скорость твердофазных реакций.

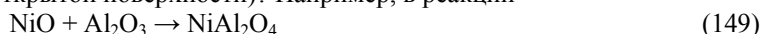
Градиент температуры ∇T тоже может порождать поток массы ∇m . Это явление известно под названием эффекта Соре. С учетом этого эффекта поток частиц i – сорта выглядит следующим образом:

$$P_i = -\frac{D_i c_i}{RT} \left\{ \nabla\mu_i + z_i F \nabla\varphi + \frac{Q_i^*}{T} \left(\frac{dT}{dx} \right) \right\} \quad (148)$$

На границах 1 и 2 происходят реакции. Они всегда сопровождаются выделением и поглощением тепла. Тепловые эффекты этих реакций в общем случае не совпадают по величине и по знаку, следовательно, возникает градиент температуры, а значит, дополнительная термодинамическая сила, влияющая на скорость реакции. Поэтому, искусственно меняя температуру на реакционных границах, можно увеличить и уменьшить скорость реакции. Эта возможность чисто номинальная, так как взаимодействие на реакционных границах происходит довольно медленно, следовательно выделение тепла невелико, так же как и градиент температуры, им вызываемый. Поэтому изменение скорости реакции за счет температурного градиента невелико.

6. ОСОБЕННОСТИ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ ВЕЩЕСТВ С КОВАЛЕНТНО-ИОННОЙ СВЯЗЬЮ

Зададимся вопросом: почему одни твердофазные реакции протекают за счет объемной диффузии, а другие – за счет диффузии по ускоренным путям (по границам зерен, поверхности пор, открытой поверхности)? Например, в реакции



диффузия протекает по объемному механизму, а в реакции



- по ускоренным путям.

Исследователями замечено, что если одним из реагентов является оксид поливалентного металла, то именно он является диффузантом, и реакционная диффузия в основном осуществляется по поверхностному или зернограничному механизму. С чем это связано?

В оксидах поливалентных металлов, например, MoO_3 , V_2O_5 , WO_3 , Re_2O_7 связь Me-O имеет преимущественно ковалентный характер из-за высокого поляризующего действия Mo^{6+} , V^{5+} , W^{6+} , Re^{7+} . Для веществ с ковалентной связью характерна либо молекулярная, либо атомная кристаллическая решетка, для веществ с ионной связью – ионная. Если вещество имеет ионно-ковалентную связь, то реализуется промежуточный случай. Такие вещества имеют, как правило, либо слоистую, либо островную структуру, в которой энергия связи внутри отдельных групп (или слоев) атомов велика, а между этими группами – мала. Многие свойства таких веществ сходны со свойствами ковалентных веществ: они, как правило, имеют невысокую температуру плавления (по сравнению с чисто ионными веществами), например, $t_{\text{пл}}(\text{MoO}_3) = 790^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл}}(\text{V}_2\text{O}_5) = 640^\circ\text{C}$; высокую летучесть; низкую поверхностную энергию. В таблице 4 приведены значения поверхностных энергий некоторых оксидов с преимущественно ионным и преимущественно ковалентным типом связи.

Таблица 4. Поверхностная энергия некоторых оксидов при температуре плавления

Оксид	Характер связи	γ , Дж/см ²
MoO_3	преимущественно ковалентный	$5 \cdot 10^{-6}$
WO_3	преимущественно ковалентный	$1 \cdot 10^{-7}$
V_2O_5	преимущественно ковалентный	$8 \cdot 10^{-6}$
Al_2O_3	преимущественно ионный	$70 \cdot 10^{-6}$
MgO	преимущественно ионный	$110 \cdot 10^{-6}$
ZnO	преимущественно ионный	$90 \cdot 10^{-6}$

Поскольку поверхностная энергия оксида с преимущественно ковалентной связью ниже, чем оксида с ионной связью, то при контакте этих двух оксидов термодинамически выгодно покрытие одним оксидом другого (рис. 3)

Например, поскольку $\gamma_{\text{NiO}} > \gamma_{\text{MoO}_3} + \gamma_{\text{NiO/MoO}_3}$, то термодинамически выгодно покрытие оксидом молибдена оксида никеля. Движущей силой этого процесса является разность поверхностных энергий соответствующих фаз:

$$\Delta G_{\text{пов}} = \gamma_{\text{MoO}_3} \Delta S_{\text{MoO}_3} + \gamma_{\text{NiO/MoO}_3} \Delta S_{\text{NiO/MoO}_3} - \gamma_{\text{NiO}} \Delta S_{\text{NiO}} \quad (151)$$

Поэтому диффузия в таких системах протекает в основном по поверхностному механизму, а ее движущей силой является $\Delta G_{\text{пов}}$. Скорость взаимодействия с участием ковалентно-ионных оксидов зависит не только от $\Delta G_{\text{реакции}}$, но и от $\Delta G_{\text{пов}}$, то есть появляется дополнительная термодинамическая сила. Поэтому скорость реакций с участием ковалентно-ионных оксидов обычно выше, чем с участием оксидов с преимущественно ионной связью.

ОСНОВНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Чеботин В. М. Физическая химия твердого тела. М.: Химия, 1982. 320 с.
2. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М., 1976.
3. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности. Ч.2. М., 1963.
4. Хенней Н. Химия твердого тела. М., 1971.
5. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. М., 1969.
6. Чеботин В.М. Химическая диффузия в твердых телах. М.: Наука, 1989. 208 с.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Гусева А.Ф., Нейман А.Я. Новые данные о механизме массопереноса при твердофазных реакциях: 1. Реакции в электрическом поле *Кинетика и катализ*. 1994, т.35, №1, с.1-7.
2. Белкова Т.Б., Нейман А.Я., Вовкотруб Э.Г. Макромеханизм твердофазных реакций V_2O_5 с оксидами алюминия и редкоземельных металлов *Журнал неорганической химии*. 1994, т.39, №2, с. 219-222.
3. Белкова Т.Б., Костиков Ю.П., Нейман А.Я. Реакции оксида висмута с оксидами и карбонатами щелочноземельных металлов *Журнал неорганической химии*. 1996, т.41, №12, с. 1822-1829.
4. Анимица И.Е., Городецкая И.Э., Нейман А.Я. Перенос многовалентных металлов при взаимодействии V_2O_5 и Nb_2O_5 с оксидами редкоземельных элементов. *Журнал физической химии*, 1996, т.70, №2, с. 242-246.
5. Белкова Т.Б., Конышева Е.Ю., Нейман А.Я. Массоперенос при формировании фаз системы $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$. *Неорганические материалы*, 1997, т.33, №8, с. 988-992.

6. Белкова Т.Б., Нейман А.Я. Электрохимия твердофазных реакций. Формирование кислородпроводящих электролитических фаз системы $Y_2O_3-Vi_2O_3$ *Электрохимия*, 1997, т.33, №9, с. 1082-1087
7. Белкова Т.Б., Костиков Ю.П., Нейман А.Я. Твердофазные реакции оксида висмута с оксидами переходных металлов (Cr_2O_3 , Mn_2O_3 , Co_3O_4). *Журнал неорганической химии*, 1999, т.44, №2, с. 202-207.
8. Гусева А.Ф., Нейман А.Я. Новые данные о механизме массопереноса при твердофазных реакциях. II. Поверхностные и электроповерхностные явления *Кинетика и Катализ*, 1999, т.40, №1, с.38-49
9. Барсанов С.Ю., Нейман А.Я. Новые данные о механизме массопереноса при твердофазных реакциях. III. Взаимодействие оксидов с низкой поверхностной энергией (реакция между V_2O_5 и MoO_3). *Кинетика и Катализ*, 1999, т.40, №1, с.50-57.
10. Нейман А.Я. Электроповерхностные процессы в твердофазных системах *Ж.Физической химии*, 2001, т. 75, № 12, с. 2119-2134.