

ТЕХНИЧЕСКАЯ И ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

ПРОМЫШЛЕННОСТЬ
ХИМИЧЕСКИХ
РЕАКТИВОВ И
ОСОБО ЧИСТЫХ
ВЕЩЕСТВ

Н И И Т Э Х И М

МОСКВА

1968

14

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СИНТЕЗА СОЕДИНЕНИЙ ТИПА Al_2VO_3 , ABO_3 , AB_2O_6 В СМЕСИ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

С. А. Кутолин, Г. К. Храцова

Технология синтеза соединений типа A_2VO_3 , ABO_3 , AB_2O_6 и их твердых растворов, где А — ион одно- или двухвалентного металла, а В — ион четырех- или шестивалентного металла, представляет особый интерес в связи с перспективным их применением в электронной технике [1, 2]. Важным этапом в разработке технологии синтеза этих соединений является установление количественных кинетических закономерностей. Однако обработка накопленного экспериментального материала по общепринятым уравнениям кинетики [3, 4] не давала хорошей сходимости между экспериментом и теорией. Применение диффузионных уравнений [5—8] оказывалось затруднительным или в виду их сложности, или за счет больших расхождений (составляющих $\sim 20\%$) между теорией и экспериментом.

Поэтому представлял несомненный теоретический и практический интерес поиск закономерностей, которым подчиняется синтез этих соединений в различных газовых средах, использовавшихся для количественного их получения. Исследованию влияния газовых сред на количественный синтез, структуру и свойства титанатов, цирконатов, гафнатов, ниобатов, танталатов, манганитов одно(двух)-валентных металлов были посвящены предыдущие наши работы [9—13]. В этих исследованиях было обнаружено, что газовые среды оказывают существенное влияние на формирование структуры и свойств продукта реакции, синтезируемого в смеси твердых веществ из карбоната одно(двух)-валентного металла и оксида VO_2 или V_2O_5 .

Применение рентгеновских, электронно-микроскопических, ИК- и УФ-спектроскопических методов исследования позволило высказать предположение о наличии следующих основных стадий синтеза:

1. Образование при разложении карбонатов носителей тока (электронов, дырок, ионов).

2. Взаимодействие свободных носителей с окислами с образованием в структуре VO_2 или V_2O_5 химически активных октаэдров $\text{V}(0/2)_6$.

3. Взаимодействие ионов одно- или двухвалентного металла с химически активными октаэдрами $\text{V}(0/2)_6$ с образованием неупорядоченных по структуре зародышей продукта реакции, имитирующих структуру материнской фазы.

4. Упорядоченная кристаллизация продукта реакции.

5. Воздействие газовой среды на формирование фазы зародышей продукта реакции.

Выяснение механизма синтеза этих соединений позволило выдвинуть два основных условия, необходимых для количественного описания процесса их синтеза.

Во-первых, процесс синтеза может быть количественно описан уравнениями только с учетом фактора гетерогенности (m), изменяющегося в пределах 0—1. Целесообразность введения фактора m в уравнение для описания гетерогенных процессов была отмечена в работах [14, 15].

Во-вторых, имитация продуктом реакции структуры материнской фазы обуславливает инвариантность уравнений кинетики, описывающих процесс зарождения и развития зародышей и продукта на поверхности и в объеме исходного сырья.

Таким образом, скорость процесса образования соединения может быть представлена в виде суммы скоростей образования зародышей $\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_z$ и формирования продукта реакции $\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_n$:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_z + \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_n, \quad (1)$$

где α — степень превращения исходных веществ в продукт реакции.

Процесс образования продукта реакции с учетом фактора гетерогенности m может быть описан следующим уравнением:

$$\alpha^m = 1 - e^{-kt}, \quad (2)$$

где k — константа скорости процесса;
 t — время.

Уравнение (2) можно представить также в следующем виде:

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_n = \frac{k}{m} \alpha^{1-m}(1 - \alpha^m) = A_n(1 - \alpha^m), \quad (3)$$

где A_n будем рассматривать как некоторый химический оператор скорости формирования продукта.

Уравнение скорости образования зародышей может быть записано по аналогии с уравнением (3):

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_z = A_z(1 - \alpha^m). \quad (4)$$

Оператор образования зародышей A_z можно рассматривать в некоторый момент времени t как полный дифференциал оператора скорости формирования продукта реакции (A_n):

$$A_z = t \frac{d}{dt} \cdot A_n = t \cdot \frac{k}{m} \frac{d\alpha^{1-m}}{dt}. \quad (5)$$

Подставляя вместо компонентов уравнения (1) их значения из уравнения (4), (5) и (3) получим:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{k}{m} \left(\alpha^{1-m} + t \frac{d\alpha^{1-m}}{dt} \right) (1 - \alpha^m), \quad (6)$$

но

$$\alpha^{1-m} + t \frac{d\alpha^{1-m}}{dt} = \frac{d}{dt} (\alpha^{1-m} \cdot t),$$

поэтому уравнение (6) может быть записано в следующем виде:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{k}{m} \frac{d}{dt} \alpha^{1-m} \cdot t (1 - \alpha^m). \quad (7)$$

Интегрируя уравнение (7) по $\alpha|_0^{\alpha}$ и $t|_0^t$, получим уравнение кинетики синтеза в смеси твердых веществ:

$$kt = - \frac{1}{\alpha^{1-m}} \ln \frac{1 - \alpha}{1 - \alpha^m}. \quad (8)$$

Это уравнение было запрограммировано для α и m в пределах от 0 до 1 с шагом 0,01 и 0,05 и решено на электронно-счетной машине М-20. Таблицы с решением уравнения (8) даже при двух экспериментальных значениях, соответственно, для α и t позволяют с большой точностью предсказывать фактор гетерогенности m и константу скорости реакции K (два уравнения с двумя неизвестными). Отмечается хорошее совпадение теоретических и экспериментальных данных для всех исследованных процессов синтеза в смеси твердых веществ. В табл. 1 сопоставлены теоретические и экспериментальные данные по синтезу метатитаната лития при 600° на воздухе по реакции.



Из данных табл. 1 и 2 следует, что разложение углекислого

лития на воздухе не является чисто топокинетической реакцией ($m=0,90$), а связывание двуокиси титана на воздухе протекает в значительной своей части в диффузионной области ($m=0,65$). Это сказывается и на величинах кажущейся энергии активации процесса синтеза титаната лития на воздухе. Изменение газовой среды (табл. 2) способствует такой

Таблица 1

Сопоставление экспериментальных и теоретических результатов по изучению кинетики синтеза метатитаната лития

t, мин	Синтез Li ₂ TiO ₃ на воздухе при 600°							
	разложение карбоната				связывание двуокиси титана			
	фактор терогенности, m	$\alpha_{\text{эксп}}$	$\alpha_{\text{теор}}$	константа скорости реакции, K мин ⁻¹	фактор терогенности, m	$\alpha_{\text{эксп}}$	$\alpha_{\text{теор}}$	константа скорости реакции, K мин ⁻¹
60	0,90	0,33	0,32	0,0117	0,65	0,20	0,25	0,0106
90	0,90	0,41	0,45	0,0115	0,65	0,32	0,31	0,0108
120	0,90	0,55	0,55	0,0117	0,65	0,45	0,43	0,0107
150	0,90	0,70	0,70	0,0117	0,65	0,58	0,60	0,0107
180	0,90	0,77	0,76	0,0117	0,65	0,67	0,70	0,0106

Таблица 2

Влияние газовой среды на кинетические характеристики синтеза метатитаната лития

Газовая среда	Стадия процесса	Кажущаяся энергия активации, E ккал	Логарифм преэкспоненциального члена, lg A, сек ⁻¹	Размерность активации, л	Фактор терогенности, m	E / n lg A
Воздух	Разложение углекислого лития	33,2	8,0	2	0,90	2,08
	Связывание двуокиси титана	63,0	15,0	2	0,65	2,10
Азот	Разложение углекислого лития	20,0	5,0	2	0,95	2,00
	Связывание двуокиси титана	20,0	5,0	2	0,95	2,00
Безвоздушное пространство (вакуум 0,5—1 мм рт. ст.)	Разложение углекислого лития	20,0	5,0	2	0,95	2,00
	Связывание двуокиси титана	20,0	5,0	2	0,95	2,00

активации процесса, при которой стадия разложения углекислого лития и связывания окислов в соответствующее соединение протекает практически в топокинетической области. Обращает на себя внимание тот факт, что при активации поверхности отношение кажущейся энергии активации к логарифму предэкспоненциального члена является величиной постоянной независимо от газовой среды, в которой осуществляется синтез. Такие процессы обсуждались в работах [16—18].

Удовлетворительное совпадение экспериментальных результатов с теоретическими позволяет считать справедливым поставленные условия, которые необходимы для количественного описания синтеза в смеси твердых веществ и позволяет вести исследования псевдотопокинетических процессов, т. е. процессов, лежащих на грани между топокинетической и диффузионной областью кинетики. К таким процессам относятся и синтез рассматриваемых типов соединений.

Выводы

1. Разработаны теоретические основы и выведено уравнение:

$$kt = - \frac{1}{\alpha^{1-m}} \ln \frac{1-\alpha}{1+\alpha},$$

позволяющее описать кинетику синтеза соединений в смеси твердых веществ.

2. Синтез соединений протекает в псевдотопокинетической области, т. е. на грани между топокинетической и диффузионной областью кинетики.

ЛИТЕРАТУРА

- Сб. «Методы получения и исследования пьезо- и сегнетоматериалов и исходного сырья для них. т. 1, 2, М., Московский дом техники им. Ф. Э. Дзержинского, 1966.
- Тезисы докладов Всесоюзной конференции по вопросам сегнетоэлектричества и физики неорганических диэлектриков, Днепропетровск, ДГУ, 1966.
- П. Джейкобс, Ф. Томкинс. Сб. «Химия твердого состояния», М., ИЛ, 1961, стр. 245.
- В. В. Болдырев. Методы изучения кинетики термического разложения твердых веществ, Томск, ТГУ, 1958.
- П. П. Будников, А. М. Гинстлинг. Реакции в смесях твердых веществ, М., Госстройиздат, 1961.
- W. Jander, K. Bunde. Z. anorgan. und allgem. Chem., 231, 345 (1937).
- W. Jander. Z. anorgan. und allgem. Chem., 163, 1 (1927).
- А. М. Гинстлинг. Ж. неорган. химии, 23, 1249 (1950).
- С. А. Кутолин, А. И. Вулих. Изв. АН СССР. Сер. неорган. материалы, 1, 236 (1965).

10. С. А. Куталин, А. И. Вулих, А. Е. Сергеева. Изв. АН СССР. Сер. неорган. материалы, 1, 388 (1965).

11. С. А. Куталин, Н. А. Друзь. Изв. АН СССР. Сер. неорган. материалы, 1, 1590 (1965).

12. С. А. Куталин, А. И. Вулих, Н. А. Друзь, А. Е. Шаммасова. Изв. АН СССР. Сер. неорган. материалы, 2, 1803 (1966).

13. С. А. Куталин, А. И. Вулих, А. Е. Шаммасова, В. А. Кузина. Тезисы докладов 5-й научно-технической конференции по синтезу, анализу и повышению качества химических реактивов — соединений редких и малых металлов. Новосибирск, Новосиб. гос. ун-т, 1966.

14. Н. С. Акулов. Основы химической динамики, М., МГУ, 1940.

15. Г. В. Сакович. Труды Томского гос. ун-та, 157, 45 (1963).

16. Н. И. Кобозев, Н. Н. Соколов. Ж. физ. химии, 4, 275 (1933).

17. Н. И. Кобозев, Н. Н. Соколов. Ж. физ. химии, 4, 407 (1933).

18. Н. И. Кобозев. Ж. физ. химии, 28, 2076 (1954).
