

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВИСМУТАТНОБОРАТНЫХ СТЕКОЛ С ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ

Ф.Н. Карачевцев, ассистент, В.А. Кутвицкий, профессор,

**О.В. Сорокина, доцент*

кафедра Стандартизации и сертификации

**кафедра Неорганической химии МИТХТ им. М.В. Ломоносова*

e-mail: kara4ev@mail.ru

Проведено исследование кинетики взаимодействия висмутатноборатных стекол состава: 70% Bi_2O_3 , 30% B_2O_3 ; 70% Bi_2O_3 , 27% B_2O_3 , 3% MoO_3 ; 70% Bi_2O_3 , 26.94% B_2O_3 , 3.06% GeO_2 с 87%-ной ортофосфорной кислотой. Установлено, что при временах взаимодействия менее 3 мин процесс лимитируется стадией химической реакции. После 10 мин основную роль в гетерогенном взаимодействии играет стадия диффузии через слой осадка на поверхности.

Ключевые слова: висмутатноборатные стекла, ортофосфорная кислота, кинетика взаимодействия, лимитирующая стадия.

Введение

Висмутсодержащие соединения могут быть использованы в качестве сенсорных элементов для определения токсикантов в воздушной среде [1]. При изготовлении сенсоров рецепторный слой получают обработкой монокристаллических пластин висмутсодержащих соединений 87 %-ной ортофосфорной кислотой с последующим насыщением образовавшегося на поверхности осадка молибденфосфорной кислотой (МФК) и гептамолибдатом аммония. Однако процесс гетерогенного взаимодействия изучен лишь для пластин, вырезанных из монокристаллов силленита $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ и эвлитина $\text{Bi}_{12}\text{Ge}_3\text{O}_9$ при временах взаимодействия более 10 мин [2]. Использование монокристаллов в качестве подложек определяет их высокую стоимость, поэтому для получения сенсорных элементов целесообразнее использовать висмутсодержащие стекла, по составу близкие к кристаллам. Кроме того, в состав стекла можно вводить молибден в виде его оксида, что позволяет получать МФК в объеме поверхностного слоя в процессе химической обработки, а не путем насыщения. Процесс формирования поверхностного слоя на стеклах с помощью ортофосфорной кислоты практически не исследован. Поскольку структура поверхностного слоя формируется в начальный период взаимодействия, представлялось целесообразным путем проведения экспериментальных исследований выявить особенности протекающих в указанных гетерогенных системах процессов при временах контактирования от 0.5 мин.

Экспериментальная часть

В качестве материалов для получения стекловидных образцов использовали: Bi_2O_3 (ТУ 6-09-3558-78), B_2O_3 (ТУ 6-09-3558-76), GeO_2 (ТУ 6-09-1418-76), MoO_3 (ТУ 6-09-4471-77). Химическую обработку стекол проводили 87%-ной H_3PO_4 (ТУ 2612-014-00203677-97). Квалификация всех реактивов «осч».

Для исследования гетерогенного взаимодействия стекла с ортофосфорной кислотой (87%) по методике, описанной в [3], получили стекла следующего состава: 70% Bi_2O_3 , 30% B_2O_3 ; 70% Bi_2O_3 , 27% B_2O_3 , 3% MoO_3 ; 70% Bi_2O_3 , 26.94% B_2O_3 , 3.06% GeO_2 . В ходе проведения работы была исследована зависимость скорости взаимодействия стекол (V_{B_3}) с ортофосфорной кислотой от времени взаимодействия τ (0.5 – 50 мин) при температурах 353 – 393 К.

Исследование кинетики осуществляли методом вращающегося диска. Скорость вращения диска во всех экспериментах была равна 100 об/мин.

На первом этапе поверхность образца полировали до размеров неровностей менее $1 \cdot 10^{-7}$ м. Толщина образца при этом составляла 3 мм. Перед проведением кинетических исследований образец взвешивали и закрепляли в держателе таким образом, чтобы внешняя рабочая поверхность образца точно совпадала с внешней поверхностью держателя. Площадь реакционной поверхности образца ограничивали химически стойкой фотоэмульсией POSITIV 20, так что во всех экспериментах она имела форму круга

площадью 0.5024 см^2 . После выдерживания в ортофосфорной кислоте образцы вынимали и проводили исследование поверхностного слоя. С целью определения скорости процесса защитный лак после окончания эксперимента растворяли в этиловом спирте, и образовавшийся на поверхности осадок смывали дистиллированной водой. Затем образцы высушивали и взвешивали с целью определения убыли его массы в процессе реакции. Для взвешивания образцов использовали аналитические весы GR-200 фирмы AND.

Скорость растворения рассчитывали по формуле [1]:

$$V_{B_3} = \frac{\Delta m \cdot 10^4}{\tau S \rho_{cm}}, \quad (1)$$

где: Δm – убыль веса образца, г; S – площадь образца, см^2 ; τ – время проведения опыта, мин; ρ_{cm} – плотность стекол, г/см^3 ; V_{B_3} – скорость взаимодействия, мкм/мин .

Плотность стекол определяли методом гидростатического взвешивания.

Анализ продуктов взаимодействия стекла с ортофосфорной кислотой проводили на атомно-абсорбционном спектрометре «КВАНТ-Z.ЭТА». Рентгенофазовый анализ выполняли на автоматическом дифрактометре HZG-4 ($\text{CuK}\alpha$, Ni-фильтр) в интервале углов $2\theta = (2 - 60^\circ)$. Фотографии слоёв получали на сканирующем электронном микроскопе JSM 5910LV фирмы JEOL.

Результаты и их обсуждение

Методом РФА установлено, что на всех стеклах образуется фосфат висмута (табл. 1).

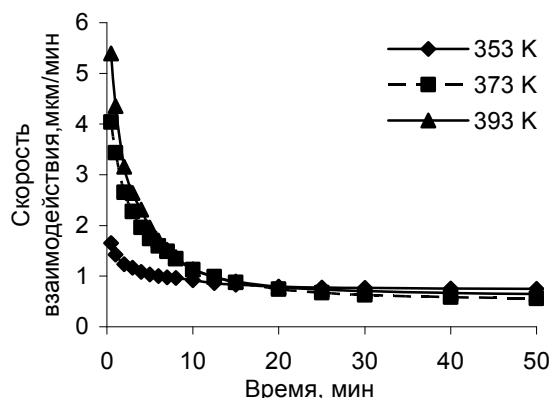


Рис. 1. Зависимость скорости взаимодействия стекла состава 70% Bi_2O_3 , 30% B_2O_3 с H_3PO_4 от времени.

Как видно из рис. 1, 2, скорости взаимодействия стекол состава: 70% Bi_2O_3 , 30% B_2O_3 и 70% Bi_2O_3 , 26.94% B_2O_3 , 3.06% GeO_2 близки по значению и характеру

Табл. 1. Соотношение межплоскостных расстояний.

Осадок		BiPO_4 [4]	
I/I_{100}	$d, \text{\AA}$	I/I_{100}	$d, \text{\AA}$
47.09	4.249	60	4.229
53.71	3.384	55	3.376
100	3.178	100	3.168
64.84	2.981	75	2.971
24.72	2.727	20	2.719
21.12	2.575	16	2.565
34.33	2.134	25	2.130
30.59	1.935	14	1.935

Атомно-абсорбционный анализ ортофосфорной кислоты после обработки образцов стекла показал наличие в ней молибдена, количество которого равно 30% от количества молибдена, вступившего в реакцию с ортофосфорной кислотой. На основании этих экспериментов мы предположили, что в процессе взаимодействия на поверхности стекла могут протекать различные реакции, в том числе:

1. Образование осадка фосфата висмута
 $\text{Bi}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_3\text{PO}_4 = 2\text{BiPO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$
 2. Частичное растворение оксида молибдена(VI)
 $12\text{MoO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{H}_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})$
 3. Переход в раствор диоксида германия
 $\text{GeO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{GeO}_4$
 4. Растворение оксида бора и его переход в раствор ортофосфорной кислоты
 $\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{B}(\text{OH})_3$
- Зависимости скорости растворения стекол от времени приведены на рис. 1-3.

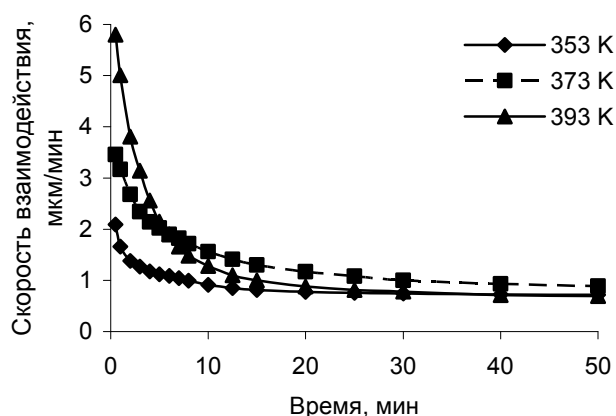


Рис. 2. Зависимость скорости взаимодействия стекла состава 70% Bi_2O_3 , 26.94% B_2O_3 , 3.06% GeO_2 с H_3PO_4 от времени.

изменения: они уменьшаются от 5 мкм/мин при времени 0.5 мин до ~1 мкм/мин за 15 – 20 мин и в дальнейшем практически не изменяются. В случае стекла 70% Bi_2O_3 , 27%

B_2O_3 , 3% MoO_3 скорость взаимодействия снижается от 6 до 1 мкм/мин за 15 мин, но, в отличие от названных выше стекол, продолжает несколько уменьшаться, и при 50 мин составляет 0.5 мкм/мин (рис. 3). По нашему мнению, это связано с образованием малорастворимой молибденфосфорной кислоты, что ведет к блокированию подхода травящего агента в зону реакции.

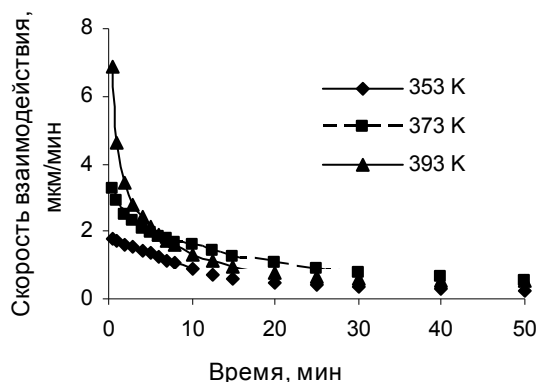


Рис. 3. Зависимость скорости взаимодействия стекла состава 70% Bi_2O_3 , 27% B_2O_3 , 3% MoO_3 с H_3PO_4 от времени.

На основании значений скорости взаимодействия по уравнению Аррениуса для указанного температурного интервала 353 – 393 К рассчитаны значения эффективной энергии активации (E_A), приведенные в табл. 2.

Табл. 2. Значения эффективной энергии активации (E_A) скорости гетерогенной реакции (кДж/моль).

τ , мин	70% Bi_2O_3 , 30% B_2O_3	70% Bi_2O_3 , 26.94% B_2O_3 , 3.06% GeO_2	70% Bi_2O_3 , 27% B_2O_3 , 3% MoO_3
0.5	102.3	100.2	115.8
1	83.7	82.6	89.7
3	56.4	63.1	41.5
5	36.8	37.6	27.0
8	17.5	19.5	20.1
10	9.3	14.8	16.8

Анализируя зависимости, изображенные на рис. 1-3, а также микрофотографии полученного осадка (рис. 4, 5), можно заключить, что по мере увеличения температуры проведения реакции происходит образование более плотного осадка с меньшим размером зерна. Это обуславливает уменьшение коэффициента диффузии в порах осадка и снижение скорости взаимодействия. Не исключено, что, чем выше температура в начальный момент времени, тем больше активных центров участвует во взаимодействии.

Анализ значений эффективных E_A показал, что взаимодействие висмутатноборатных стекол с ортофосфорной кислотой является сложным гетерогенным процессом, скорость которого определяется скоростью химической реакции, диффузией травящего агента сквозь жидкую фазу, распределенную в порах образующегося осадка, и диффузией вдоль реакционной поверхности.

В начальный период времени процесс лимитируется химической реакцией, на что указывает экспоненциальный характер зависимости скорости от времени и высокие значения E_A (табл. 2). При увеличении времени взаимодействия наблюдается уменьшение скорости при одновременном уменьшении энергии активации, которая через 3 мин составляет 60 кДж/моль. Это свидетельствует о том, что при $\tau > 3$ мин основную роль начинает играть диффузия травящего агента вдоль поверхности образца. Дальнейшее увеличение времени взаимодействия сопровождается ещё большим уменьшением E_A , которая при $\tau = 10$ мин достигает 10 – 15 кДж/моль, вероятно, вследствие определяющей роли диффузии травящего агента сквозь жидкость, распределенную в порах осадка.

Проведенные нами исследования кинетики процесса травления позволили контролировать толщину и развитость слоя путем изменения температуры и времени взаимодействия. Оптимальным режимом химической обработки является взаимодействие в течение 15 мин при 373 К. Такой режим позволяет получить однородный и легко воспроизводимый слой толщиной 14 – 16 мкм, который хорошо удерживается на поверхности и может быть подвергнут обработке с целью получения гетероструктуры, чувствительной к компонентам воздушной среды.

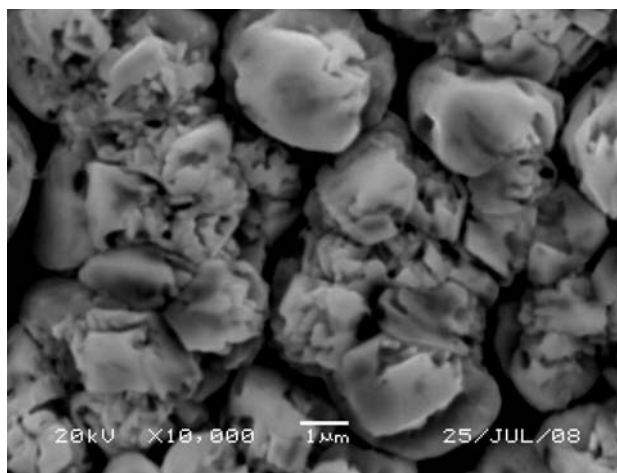
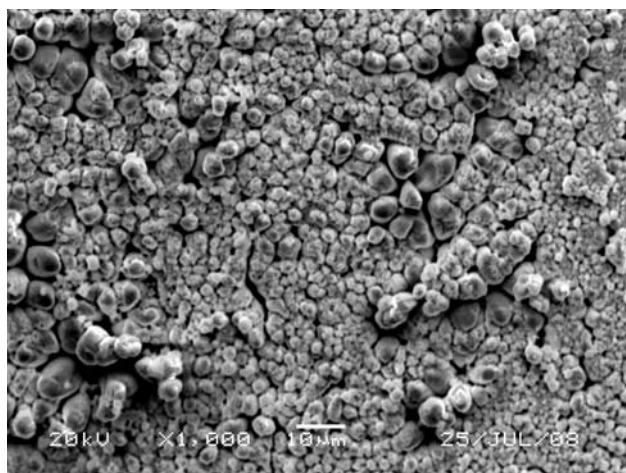


Рис. 4. Микрофотография осадка, полученного при 373 К в течение 15 мин.

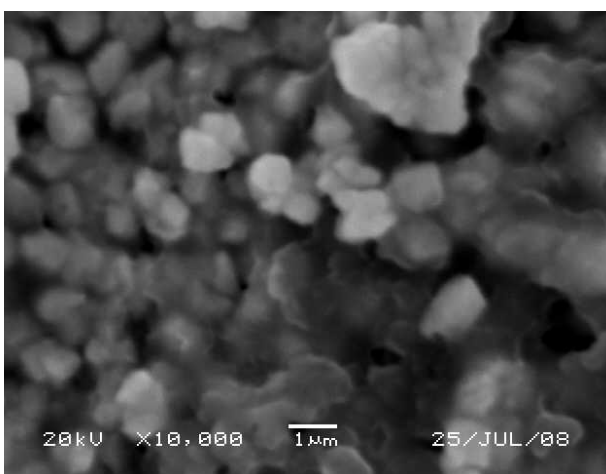
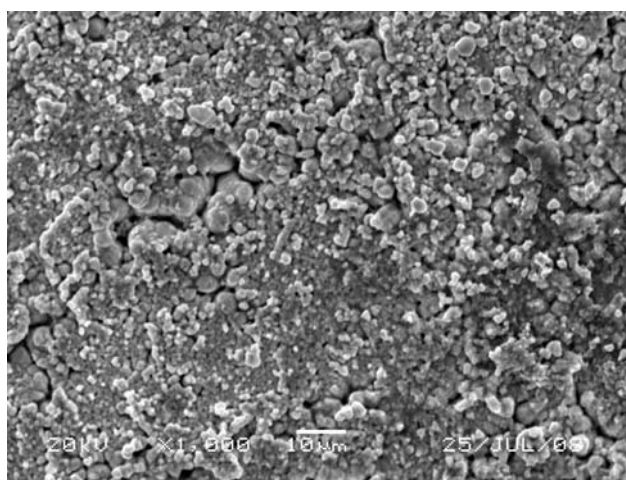


Рис. 5. Микрофотография осадка, полученного при 393 К в течение 15 мин.

Выводы

Методом вращающегося диска исследован процесс взаимодействия висмутатноборатных стекол состава: 70% Bi_2O_3 , 30% B_2O_3 ; 70% Bi_2O_3 , 27% B_2O_3 , 3% MoO_3 ; 70% Bi_2O_3 , 26.94% B_2O_3 , 3.06% GeO_2 с 87% – ной H_3PO_4 . Показано, что при малых временах взаимодействия процесс лимитируется стадией химической реакции, $E_A = 50 - 100$ кДж/моль, $V_{\text{Тр}} = 3 - 7$ мкм/мин. При увеличении времени основную роль в гетерогенном взаимодействии начинает играть стадия диффузии через слой осадка на

поверхности ($E_A = 10 - 20$ кДж/моль, $V_{\text{Тр}} = 1.5 - 0.3$ мкм/мин). Выбраны оптимальные параметры процесса химической обработки стекла с целью получения развитого слоя для его использования при получении гетероструктур на основе висмутатноборатных стекол. Показано, что пористость образующегося осадка уменьшается с ростом температуры, что влияет на суммарную скорость взаимодействия. Полученные слои могут быть в дальнейшем использованы для изготовления на их основе чувствительных к компонентам воздушной среды элементов.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Использование гетерогенных структур на основе оксидных соединений висмута в качестве химических сенсоров / Х. Д. Мохаммед, В. А. Кутвицкий, М. А. Гольдштрах, Л. П. Маслов, О. В. Сорокина, Л. Д. Исхакова // Микросистемная техника. – 2001. – № 12. – С. 6–9.
2. Дерикова, С. А. Некоторые особенности травления германата висмута в фосфорной кислоте / С. А. Дерикова, Я. И. Ивашевцев, В. А. Кутвицкий // Журн. прикладной химии. – 1981. – № 11. – С. 2396–2399.
3. Карачевцев, Ф. Н. Статистическая оптимизация процесса синтеза стекловидных образцов сравнения / Ф. Н. Карачевцев, В. А. Кутвицкий, О. В. Сорокина // Вестник МИТХТ. – 2008. – Т. 3, № 4. – С. 105–112.
4. Synthesis, crystal structures, and characterization of bismuth phosphates / B. Romero [et al.] //

Inorganic Chemistry. – 1994. – Vol. 33, № 9. – P. 1869–1874.