

## ЭЛЕКТРОННО-ОПОСРЕДОВАННЫЕ РЕАКЦИИ ПРИ МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА

В. Н. Колосов\*, В. М. Орлов

Представлено академиком РАН Л.И. Леонтьевым 02.07.2018 г.

Поступило 22.10.2018 г.

Исследован процесс восстановления парами кальция кислородных соединений вольфрама и молибдена ( $\text{WO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{MgWO}_4$ ,  $\text{MgMoO}_4$  и  $\text{CaMoO}_4$ ) при температуре 800–860°C и остаточном давлении аргона в реакторе 5–10 кПа. Как и при восстановлении парами магния, происходило наблюдавшееся ранее пространственное разделение продуктов реакционной массы — отложение основной массы образовавшегося оксида кальция вне зоны реакции. Особенностью восстановления  $\text{MgWO}_4$  и  $\text{MgMoO}_4$  является то, что вначале в них происходит замещение магния кальцием. Образующийся металлический магний служит восстановителем, оксид которого наряду с оксидом кальция образует корку на поверхности реакционной массы. Анализ полученных результатов свидетельствует, что процесс восстановления оксидных соединений парами магния и кальция при остаточном давлении аргона в реакторе более 5 кПа протекает по механизму электронно-опосредованной реакции без непосредственного физического контакта между реагирующими веществами.

*Ключевые слова:* оксид, восстановление, реакция, порошок, молибден, вольфрам, кальций, магний.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524844447-450>

Обычно реакции восстановления происходят при непосредственном контакте между реагентами. Однако в ряде работ показана возможность протекания реакций восстановления без непосредственного физического контакта реагирующих веществ посредством переноса электронов [1–5]. Авторы называют их электронно-опосредованными реакциями (ЭОР) (electronically mediated reaction (EMR)).

Суть экспериментов, подтверждающих протекание таких реакций, заключается в следующем: восстанавливаемое вещество и восстановитель в отдельных контейнерах помещают в расплав солей. Контейнеры имеют отверстия, позволяющие реагентам сообщаться с расплавом, а также соединены внешней цепью. При восстановлении гептафторотанталата калия натрием в случае замыкания внешней электрической цепи по ней протекает ток электронов, образовавшихся при ионизации натрия. Они восстанавливают в тигле с гептафторотанталатом ионы тантала до металла.

Подтверждением протекания таких реакций является фиксация тока в цепи и то, что порошок металлического тантала образуется непосредственно в контейнере с гептафторотанталатом [1, 5]. Возможность протекания ЭОР подтверждена в аналогичных экспериментах по восстановлению  $\text{TaCl}_5$  магнием [2] и кальцием [3],  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  кальцием [4]. На возможность восстановления металла в объеме рудного зерна, представляющего собой смесь оксидов, без непосредственного контакта с восстановителем при поступлении “лишних” электронов, восстанавливающих катион, показано и в работе [6].

При восстановлении некоторых оксидных соединений молибдена и вольфрама парами магния мы наблюдали пространственное разделение продуктов реакции [7]. После восстановления  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{MgMoO}_4$ ,  $\text{CaMoO}_4$ ,  $\text{WO}_3$  и  $\text{MgWO}_4$  на поверхности реакционной массы на стенках тиглей выше уровня загрузки и на крышке, прикрывающей контейнер, присутствовали плотные слои отложений чистого оксида магния. Под поверхностным слоем оксида магния при восстановлении  $\text{WO}_3$  и  $\text{MoO}_3$  находился практически чистый порошок металла. При восстановлении  $\text{MgWO}_4$  и  $\text{MgMoO}_4$  — порошок металла с содержанием  $\text{MgO}$ , соответствующим его доле в соединении,

*Институт химии и технологии редких элементов  
и минерального сырья им. И.В. Тананаева  
Кольского научного центра Российской Академии наук,  
Апатиты Мурманской обл.*

\* E-mail: [tantal@chemy.kolasc.net.ru](mailto:tantal@chemy.kolasc.net.ru)

а после восстановления  $\text{CaMoO}_4$  — Mo и CaO с небольшой примесью MgO.

Разделение продуктов реакции при восстановлении оксидных соединений тугоплавких металлов парами магния нигде ранее в литературе не было описано. Это явление тем более странно, что оксид магния, образующийся в процессе восстановления, не только характеризуется высокой температурой плавления ( $2825^\circ\text{C}$ ) и низкой упругостью паров ( $10^{-8}$  Па при температуре  $1000^\circ\text{C}$ ), но и находится внутри восстанавливаемой частицы оксида в виде тонких прослоек между частицами металла [8]. Такое расположение прослоек оксида магния подтверждается мезопористой структурой частиц порошка металла, образующейся после выщелачивания оксида магния [7, 9, 10]. Рассмотрение возможных механизмов массопереноса вещества показало, что в случае удаления оксида магния из реакционной массы они не могут быть реализованы [11].

Подтвердить гипотезу о том, что разделение продуктов реакции при восстановлении оксидных соединений молибдена и вольфрама обусловлено её протеканием по механизму электронно-опосредованной реакции можно, если аналогичное явление будет наблюдаться при восстановлении парами другого металла, например кальция. В этом случае вне реакционной зоны должен присутствовать оксид кальция.

В настоящей работе нами исследован характер продуктов реакции восстановления оксидных соединений молибдена и вольфрама ( $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{MgMoO}_4$ ,  $\text{CaMoO}_4$  и  $\text{MgWO}_4$ ) парами кальция. Аппаратура и методика проведения экспериментов аналогичны использованным ранее [7, 11]. Восстановление осуществляли при температуре  $800$  и  $860^\circ\text{C}$  в вакууме ( $10$  Па) и остаточном давлении аргона  $5$ – $10$  кПа.

При восстановлении в вакууме разделение продуктов реакции не наблюдалось. В реакционной массе, как обычно [9], присутствовали все продукты реакции в стехиометрическом соотношении.

Совершенно другая картина была при восстановлении этих соединений в присутствии аргона (остаточное давление  $5$ – $10$  кПа). После восстановления  $\text{WO}_3$  и  $\text{MoO}_3$  на поверхности экранов присутствовал белый налёт, а на поверхности реакционной массы — слой белого вещества толщиной около  $1$  мм. По данным рентгенофазового анализа (РФА) они представляли собой оксид кальция (рис. 1а). Под слоем CaO находился порошок соответствующего металла (рис. 1б и 1в).

После восстановления  $\text{CaMoO}_4$  на поверхности экрана, стенках тигля и поверхности реакционной массы также наблюдалось белое вещество,

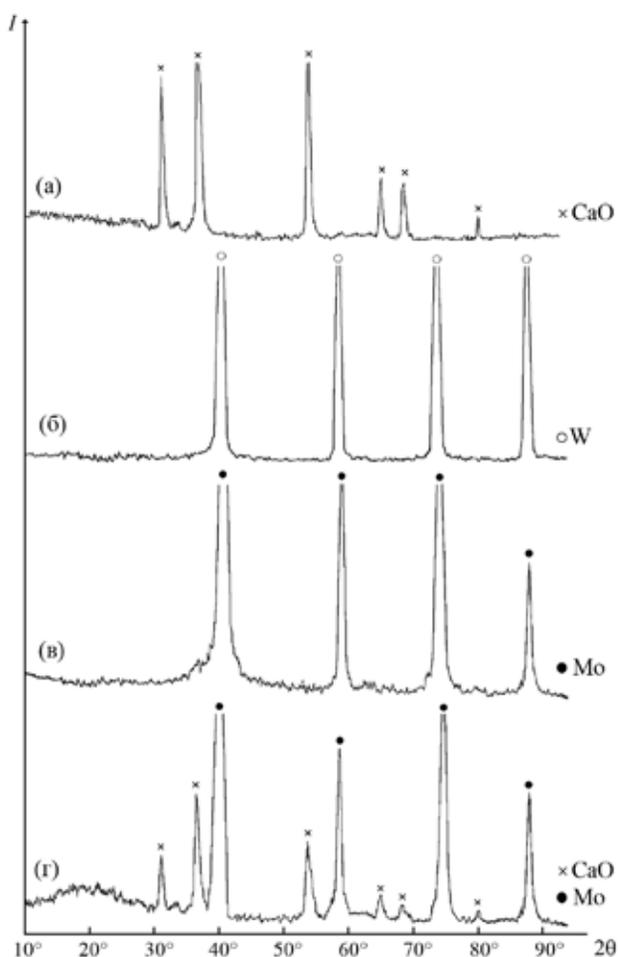
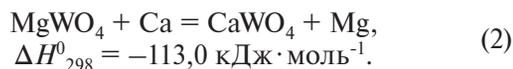


Рис. 1. Дифрактограммы белого вещества с экрана над тиглем (а) и продуктов реакции под белым верхним слоем после восстановления  $\text{WO}_3$  (б),  $\text{MoO}_3$  (в) и  $\text{CaMoO}_4$  (г). Остаточное давление в реакторе: а, б, в —  $5$  кПа, г —  $10$  кПа время восстановления  $5$  ч.

представляющее собой оксид кальция. Реакционная масса под слоем CaO представляла собой порошок молибдена, содержащий оксид кальция, входивший в состав соединения (рис. 1г).

Несколько другая картина наблюдалась при восстановлении в тех же условиях вольфрамата и молибдата магния (рис. 2а). И в этом случае слой на стенках тиглей выше уровня загрузки и на поверхности экранов представляли собой оксид кальция (рис. 2б). В то же время верхний слой толщиной около  $1$  мм на поверхности реакционной массы состоял из смеси CaO и MgO примерно в равном массовом отношении (рис. 2в). Под этим слоем находился порошок металла (молибден или вольфрам) с примесью CaO и MgO (рис. 2г). Наличие оксида магния в корке на поверхности реакционной массы, по-видимому, обусловлено тем, что в процессе взаимодействия

$\text{MgMoO}_4$  и  $\text{MgWO}_4$  с парами кальция протекают реакции обмена



Возможность такой реакции подтверждается данными РФА реакционной массы (рис. 2д) после неполного восстановления (выдержка 1 ч). В ней присутствует значительное количество молибдата кальция, образовавшегося в результате реакции обмена. Образовавшийся в ходе реакции металлический магний испаряется из реакционной массы и конденсируется на её поверхности, участвуя в ЭОР восстановления. Поэтому наряду с оксидом кальция в слое оксида на поверхности реакционной массы присутствует оксид магния.

Отсутствие тугоплавкого оксида металла восстановителя в структуре образующихся в процессе восстановления частиц порошка металла подтверждается аномальной по отношению к процессам, в которых ЭОР не имеет места [9, 12], зависимостью удельной поверхности порошка от условий восстановления. По данным этих работ при уменьшении скорости поступления паров магния за счёт повышения остаточного давления в реакторе удельная поверхность порошка увеличивается. При восстановлении рассмотренных нами оксидных соединений молибдена и вольфрама наблюдается обратная картина. При восстановлении в вакууме, когда не наблюдается разделение продуктов реакции, удельная поверхность порошков вольфрама в 2 раза превышала удельную поверхность порошков, полученных при остаточном давлении аргона 5–10 кПа. Это указывает на отсутствие в структуре порошка прослоек оксида, препятствующего укрупнению частиц металла и способствующего сохранению первоначальной пористости.

С точки зрения переноса заряда все исходные реагенты при высокой температуре представляют собой электропроводящую среду, способную обеспечить перенос электронов. Вольфраматы и молибдаты являются смешанными электронно-ионными проводниками, а оксиды  $\text{WO}_3$  и  $\text{MoO}_3$  — полупроводники  $n$ -типа [13, 14]. Таким образом, имеется замкнутая цепь, включающая реагирующие вещества и металлические детали аппаратуры, обеспечивающая перенос электронов. Находящиеся в парообразном состоянии атомы восстановителя, сталкиваясь со стенками контейнера, его крышкой и поверхностью восстанавливаемого

материала, отдают электроны, которые по цепи поступают в зону реакции и восстанавливают ион металла. Для соблюдения электронейтральности ион кислорода должен переместиться к иону металла восстановителя. Переносчиком иона кислорода в определённых условиях, которые обеспечиваются высоким тепловым эффектом реакции восстановления рассмотренных оксидных соединений, становится среда инертного газа. Так образуются наблюдаемые в эксперименте отложения слоёв оксида восстановителя вне зоны реакции. Следует отметить, что расстояние, на которое переносится ион кислорода, в значительной степени зависит от температуры в реакторе. В случае восстановления при температуре  $860^\circ\text{C}$  небольшой слой оксида магния наблюдался даже

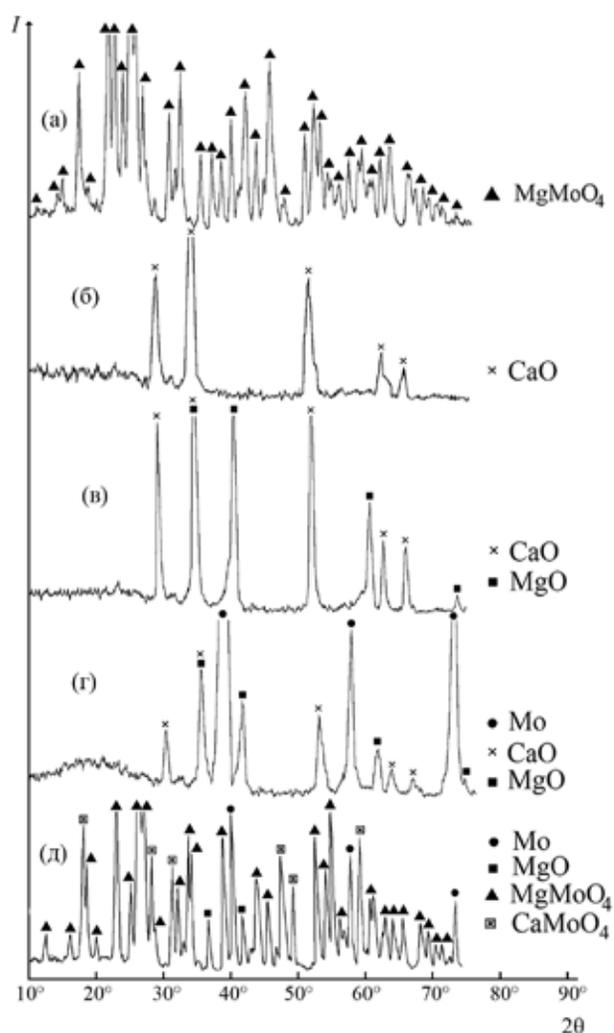


Рис. 2. Дифрактограммы  $\text{MgMoO}_4$  (а) и продуктов его восстановления (б–д). Остаточное давление в реакторе 10 кПа, время восстановления: 5 ч (б, в, г), 1 ч (д).

на внешней стороне контейнера, толщина слоя на поверхности загрузки была незначительной.

При температуре восстановления 800°C и ниже основной слой оксида восстановителя находился в виде корки на поверхности реакционной массы и лишь незначительная его часть присутствовала на стенках контейнера. Полное восстановление материала в этом случае также свидетельствует в пользу протекания процесса по механизму электронно-опосредованной реакции, так как пары восстановителя не могут пройти через плотную корку оксида на поверхности реакционной массы.

**Источник финансирования.** Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ, проект 18–03–00248.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Okabe T.H., Sadoway D.R.* // J. Materials Res. 1998. V. 13. № 12. P. 3372–3377.
2. *Park I., Okabe T.H., Waseda J.* // J. Alloys and Compounds. 1998. V. 280. № 1/2. P. 265–272.
3. *Park I., Okabe T.H., Lee O.Y., Lee Ch.Y., Waseda J.* // Materials Trans. 2002. V. 43. № 8. P. 2080–2086.
4. *Okabe T.H., Park I., Waseda J.Y.* // J. Alloys and Compounds. 1999. V. 288. № 1/2. P. 200–210.
5. *Yoon J.S., Kim B.I.* // Metals and Materials Intern. 2007. V. 13. № 2. P. 177–184.
6. *Роцин В.Е., Роцин А.В.* // Металлы. 2013. № 2. С. 12–30.
7. *Орлов В.М., Колосов В.Н.* // ДАН. 2016. Т. 468. № 3. С. 288–292.
8. *Müller R., Bobeth M., Brumm H., et al.* // Int. J. Materials Res. 2007. V. 98. № 11. P. 1138–1145.
9. *Орлов В.М., Крыжанов М.В., Калинин В.Т.* // ДАН. 2015. Т. 465. № 2. С. 182–185.
10. *Орлов В.М., Крыжанов М.В., Князева А.И.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 5. С. 500–504.
11. *Колосов В.Н., Мирошниченко М.Н., Орлов В.М.* // Неорганические материалы. 2016. Т. 52. № 8. С. 845–852.
12. *Орлов В.М., Крыжанов М.В., Калинин В.Т.* // ДАН. 2014. Т. 457. № 5. С. 555–558.
13. *Коньшева Е.Ю., Нейман А.Я.* // Электрохимия. 2002. Т. 38. № 4. С. 419–427.
14. *Кюфстад П.* Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых оксидах металлов. М.: Мир, 1975. 336 с.

## ELECTRONICALLY MEDIATED REACTIONS IN METAL THERMAL REDUCTION OF MOLYBDENUM AND TUNGSTEN OXIDE COMPOUNDS

V. N. Kolosov, V. M. Orlov

Presented by Academician of the RAS L.I. Leontyev July 2, 2018

Received October 22, 2018

The reduction of tungsten and molybdenum oxide compounds ( $\text{WO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{MgWO}_4$ ,  $\text{MgMoO}_4$ , and  $\text{CaMoO}_4$ ) with calcium vapor at 800–860°C and a residual argon pressure of 5–10 kPa in reactor have been studied. As previously during the reduction with magnesium vapor, the spatial separation of the reaction products was observed, namely, the major portion of the calcium oxide formed in the reaction was deposited outside the reaction zone. A specific feature of the reduction of  $\text{MgWO}_4$  and  $\text{MgMoO}_4$  is that the magnesium is first replaced by calcium. The resulting magnesium metal acts as a reducing agent, and the magnesium oxide, along with calcium oxide, forms a crust on the surface of the reaction mass. Analysis of the results shows that the reduction of oxide compounds with magnesium and calcium vapors at a residual argon pressure in reactor of more than 5 kPa proceeds via the electronically mediated reaction mechanism without direct physical contact between the reactants.

**Keywords:** oxide, reduction, reaction, powder, molybdenum, tungsten, calcium, magnesium.