УДК 541.124.127-16 + 661.872.2 + 666.941.2

# ФОРМАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ ВЫСОКОАКТИВНЫХ РЕАГЕНТОВ

**Н.Н. Олейников, А.С. Ванецев*, В.А. Кецко***

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова
* Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, Москва

*Поступила в редакцию: 21.12.04.*

Предложен новый подход к установлению механизмов протекания твердофазных взаимодействий, позволяющий использовать как аналитические, так и графические решения для выявления лимитирующей стадии процесса, опираясь на анализ экспериментальных данных в координатах "$d\alpha/d\tau$ - $f(\alpha)$".

Приведено решение уравнения Авраами-Колмогорова, позволяющего наиболее удобным способом получить выражение для скорости процесса $d\alpha/d\tau$ для случая, когда лимитирующей стадией реакции является образование и рост зародышей новой фазы.

## ВВЕДЕНИЕ

Известно, что экспериментальное изучение кинетики твердофазных реакций в порошкообразных смесях реагентов и последующий формально-кинетический анализ полученных данных, позволяют высказать предположение о механизме исследованной реакции, по крайней мере, о ее лимитирующей стадии. Необходимость проведения подобных исследований достаточно часто возникает при решении задач химии твердого тела и химического материаловедения [1, 2]. При этом традиционный формально-кинетический анализ массива экспериментальных данных «степень превращения $\alpha$ – продолжительность процесса t» заключается, как правило, в подборе одной из известных моделей – функции $F(\alpha)$, удовлетворительно линеаризующейся в координатах $F(\alpha) = \kappa \cdot f(\tau)$ [2 - 4]. Важным граничным условием применения большинства используемых моделей является условие $\alpha=0$ при $\tau=0$. Однако при изучении большинства реальных порошкообразных систем это граничное условие практически никогда не выполняется, и проведение корректной обработки массива экспериментальных данных требует введения поправки $+\Delta\tau$ (или $-\Delta\tau$). Поправку $+\Delta\tau$ обычно вводят в тех случаях, когда процесс на начальной стадии протекает со скоростью, заметно превышающей скорость стационарной стадии. В этом случае при экстраполяции экспериментальной зависимости $\alpha=f(\tau)$ до оси ординат на ней отсекается отрезок $\Delta\alpha\neq0$, а дальнейшая экстраполяция кривой $\alpha=f(\tau)$ до оси абсцисс фиксирует на ней отрезок $-\Delta\tau$. Поправку же $-\Delta\tau$ вводят при существовании в процессе замедленных начальных стадий (например, наличие индукционного периода в реакциях термического разложения). В этом случае при экстраполяции экспериментальной зависимости $\alpha=f(\tau)$, описывающей основное взаимодействие, на оси абсцисс отсекается отрезок $\Delta\tau \neq 0$. Необходимо отметить, что поправку $+\Delta\tau$ (или $-\Delta\tau$) корректно вводить, если ее абсолютная величина в обоих рассматриваемых случаях относительно невелика.

Необходимо отметить, что для получения зависимости $\alpha=f(\tau)$ в изотермических условиях экспериментальные исследования обычно проводят в одном из двух возможных вариантов реализации процесса. В соответствии с первым из них реакционная смесь после неконтролируемого политермического нагрева (внесение её в реакционную зону) подвергается изотермическому отжигу различной продолжительности t. Второй режим характеризуется тем, что политермический нагрев протекает в строго контролируемых условиях (постоянная скорость нагревания $\beta = dT/d\tau = const$).

Таким образом, очевидно, что начальная стадия процесса вносит в ход реакции заметный вклад. При этом в обоих случаях при обработке экспериментальной зависимости $\alpha=f(\tau)$ на оси ординат отсекается отрезок $\Delta\alpha >> 0$, быстро увеличивающийся с повышением температуры изотермического эксперимента. Особен-

но заметно изменение $\Delta\alpha$ на начальной стадии процесса при изучении кинетики твердофазных процессов с участием реакционных смесей, приготовленных с использованием высокоактивных реагентов. Поэтому дальнейшая нелинейная экстраполяция кривой $\alpha=f(\tau)$ на ось абсцисс не позволяет получить величину поправки $\Delta\tau$, адекватную тем физико-химическим изменениям, которые протекают в системе.

Таким образом, во всех рассмотренных случаях экспериментальная зависимость "$\alpha-\tau$" является неопределенной из-за неоднозначности установления истинной продолжительности процесса $\tau$. Эта причина осложняет использование обычного формально-кинетического подхода при подборе модели, удовлетворительно описывающей экспериментальные данные на основе закономерности $F(\alpha)=\kappa\cdot f(\tau)$. И это характерно практически для обработки всех экспериментальных кинетических данных, полученных в изотермических условиях при исследовании твердофазных взаимодействий.

Невозможность корректного использования зависимости типа "$F(\alpha)$ - $f(\tau)$" для обработки экспериментальных данных приводит к необходимости рассмотрения формально-кинетической зависимости "$d\alpha/d\tau$ - $f(\alpha)$", которая в явном виде не зависит от продолжительности процесса $\tau$.

Одновременно этот подход оказывается плодотворным при формально-кинетическом анализе твердофазных реакций и в ряде других случаях. Так, например, обработка экспериментальных данных термического анализа, полученных в политермических условиях с использованием нескольких скоростей нагревания, в результате изотермического сечения (1/T=const) серии прямых $[\ln(d\alpha/d\tau)=f(1/T)]_{\alpha\,=\,const}$ дает единственную зависимость $[\ln(d\alpha/d\tau)=f(a)]_{T\,=\,const}$ [5-6]. Это позволяет при использовании указанного экспериментального метода не только получить количественную информацию о кинетических параметрах процесса, но и высказать предположение о механизме реакций на основе формально-кинетического анализа зависимостей типа "$d\alpha/d\tau$ - $f(\alpha)$".

В настоящей работе впервые предложен новый систематический подход к оценке механизма твердофазного взаимодействия в различных процессах, характеризующихся наличием начальных нестационарных стадий, позволяющий выбирать для данной системы формально-кинетическое описание, опираясь на анализ экспериментальных данных в координатах "$d\alpha/d\tau$ - $f(\alpha)$", таблица 1.

*Таблица 1.*

**Скорости твердофазных реакций $d\alpha/d\tau = f(\alpha)$, полученные дифференцированием уравнений, описывающие различные модели, используемые при формально-кинетическом анализе**

| Лимитирующая стадия процесса | Модель | № | $d\alpha/d\tau \propto f(\alpha)$ |
|---|---|---|---|
| Реакция на границе раздела фаз | $n \neq 1$: $1/1-n[1-1/(1-\alpha)^{n-1}]=k_1\tau$ | 1а | $(1-\alpha)^n$ |
| | $n=1$: $-\ln(1-\alpha)=k_1\tau$ | 1б | |
| Диффузия через слой продукта реакции | Яндера: $(1-(1-\alpha)^{1/3})^2 = k_2\tau$ | 2 | $(1-\alpha)^{2/3}/[1-(1-\alpha)^{1/3}]$ |
| | Гинстлинга-Броунштейна: $1-2\cdot\alpha/3-(1-\alpha)^{2/3}=k_3\tau$ | 3 | $(1-\alpha)^{1/3}/[1-(1-\alpha)^{1/3}]$ |
| | Журавлева-Лесохина-Темпельмана: $\{[1/(1-\alpha)]^{1/3}-1\}^2=k_4\tau$ | 4 | $(1-\alpha)^{5/3}/[1-(1-\alpha)^{1/3}]$ |
| Реакция на границе раздела фаз, осложненная изменением физико-химического состояния исходных реагентов (продуктов) в ходе реакции | Таммана: $1-(1-\alpha)^{1/3}=k_4\tau$ | 5 | $(1-\alpha)^{2/3}/\exp\{[1-(1-\alpha)^{1/3}]/k\}$ |
| Диффузия через слой продукта реакции, осложненная изменением физико-химического состояния исходных реагентов (продуктов ) в ходе реакции | Крёгера-Циглера: $[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2=k_6\ln\tau$ | 6 | $(1-\alpha)^{2/3}/[1-(1-\alpha)^{1/3}]\cdot\exp\{[1-(1-\alpha)^{1/3}]/k\}$ |
| | Гинстлинга-Броунштейна-Хальберта: $1-2\cdot\alpha/3-(1-\alpha)^{2/3}=k_7\ln\tau$ | 7 | $(1-\alpha)^{1/3}/[1-(1-\alpha)^{1/3}]\cdot\exp\{[1-(1-\alpha)^{1/3}]/k\}$ |
| Образование и рост зародышей новой фазы | Авразми-Колмогорова: $\alpha=1-e^{-kt}$ | 8 | $\exp\{\ln[(1-\alpha)\cdot\ln(1/(1-\alpha))]-(1/n)\ln\ln(1/(1-\alpha))+$ $+(1/n)\ln(k)+\ln(n)\}$ |

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При проведении систематического анализа с целью получения аналитических выражений для скоростей твердофазных реакций $d\alpha/d\tau$, были рассмотрены следующие лимитирующие стадии и соответствующие им модели [2,4,7].

1. Реакция на границе раздела фаз обычно описывается двумя приведенными интегральными уравнениями, характерными для общего случая $n \neq 1$ и частного случая $n=1$ [уравнения (1а) и (1б)*]. Необходимо подчеркнуть, что при $n = 2/3$ уравнение (1а) трансформируется в хорошо известное уравнение "сжимающейся сферы":

$$1-\sqrt[3]{1-\alpha} = k_9\tau,$$

а при $n = 1/2$ - в уравнение "сжимающегося цилиндра":

$$1-\sqrt{1-\alpha} = k_{10}\tau .$$

Тем не менее, выражение для скорости твердофазной реакции, лимитирующей стадией которой является реакция на границе раздела фаз, имеет для обоих случаев (1а) и (1б) единственное решение

$$\frac{d\alpha}{d\tau} \propto (1-\alpha)^n .$$

2. Диффузия через слой продукта реакции моделируется, как правило, тремя приведенными в таблице уравнениями: уравнением Яндера (2), уравнением Гистлинга-Броуштейна (3) и уравнением Журавлева-Лесохина-Темпельмана (4). Дифференцированием этих уравнений можно легко получить соответствующее выражение для скорости твердофазного процесса (см. таблицу).

3. Для случая, когда лимитирующей стадией процесса является реакция на границе раздела фаз, осложненная изменением физико-химического состояния исходных реагентов (продуктов) в ходе реакции, рассмотрена единственная модель – уравнение Таммана (5). Решение уравнения в общем виде, использующем для $F(\alpha)$, даваемые уравнениями (1а) и (1б), хотя и опущены, не представляет принципиальных сложностей.

4. Для случая, когда лимитирующей стадией процесса является диффузия, осложненная изменением физико-химического состояния исходных реагентов (продуктов) в ходе реакции, рассмотрены два наиболее часто встречающиеся при физико-химическом анализе твердофазных взаимодействий уравнения – уравнение Крёгера-Циглера (6) и уравнение Гинстлинга–Броуштейна-Хальберта (7).

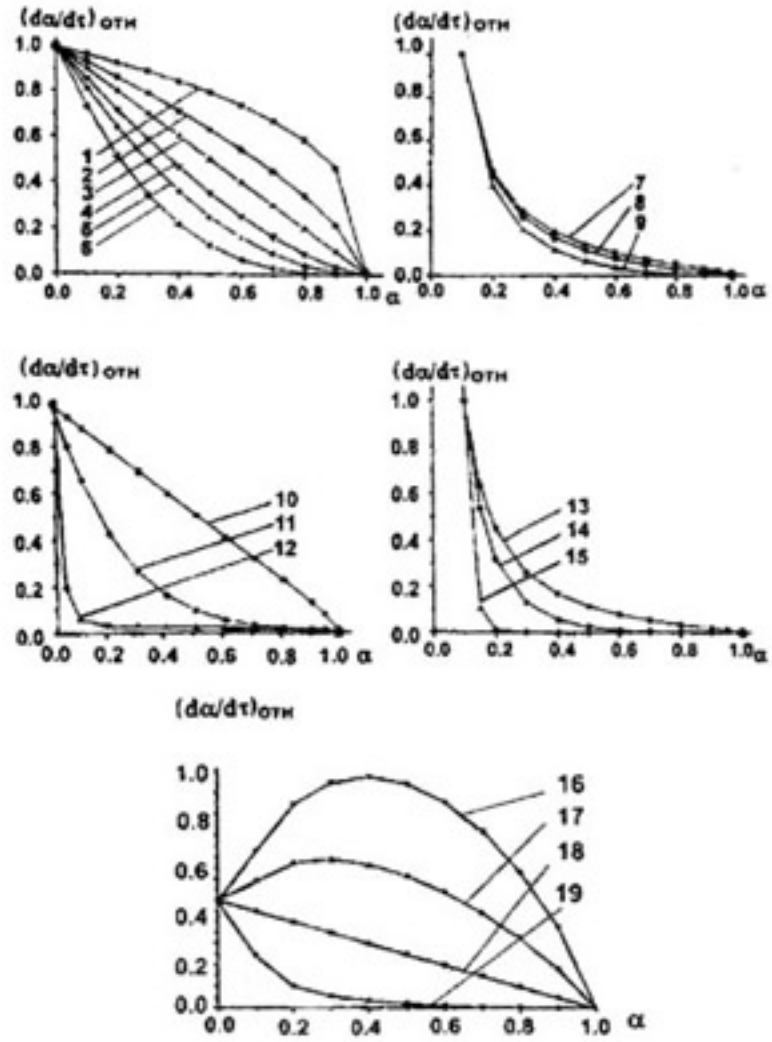


**Рис. 1.** Номограммы, построенные для различных моделей, лимитирующей стадией которых являются: реакция на границе раздела фаз [1 ÷ 6 (n = S; n =2/3; n = 1; n = 1.5; n = 2; n = 3 соответственно)] и диффузия [7 ÷ 9 (модель 2; 3; 4 соответственно)], характеризующиеся постоянными параметрами, реакция на границе раздела фаз [10 ÷ 12 модель 5 ($k = 1; 10^{-1}; 10^{-2}$ соответственно)] и диффузия [13 ÷ 15 модель 7 ($k = 1; 10^{-1}; 10^{-2}$ соответственно)], характеризующиеся переменными параметрами, а также зародышеобразование [16 ÷ 19 модель 8 (n = 0.5, 1, 1.5, 2 соответственно)].

5. Процесс образования и роста зародышей представлен хорошо известным уравнением Авраами-Колмогорова (8). Ниже приведено решение этого уравнения, позволяющего наиболее удобным способом (прямое решение достаточно сложно) получить выражение для скорости процесса $d\alpha/d\tau$.

Логарифмическая форма уравнения Авраами-Колмогорова обычно представляют соотношением:

$$\ln(1-\alpha) = -k\tau^n , \qquad (9)$$

дифференциация которого по $\tau$ дает:

$$\frac{1}{1-\alpha}\cdot\frac{d\alpha}{d\tau} = nk\tau^{n-1} . \qquad (10)$$

Почленное деление уравнения (9) на уравнение (10) и последующее логарифмирование полученного соотношения приводят к равенству

*здесь и далее нумерация приводимых уравнений совпадает с нумерацией этих уравнений в таблице.

$$\ln\left((1-\alpha)\cdot\ln\frac{1}{1-\alpha}\right)-\ln\frac{d\alpha}{d\tau}=-\ln n+\ln\tau. \qquad (11)$$

Повторно логарифмируя уравнение (9), получаем выражение

$$\frac{1}{n}\cdot\ln\ln\frac{1}{1-\alpha}=\frac{1}{n}\cdot\ln k+\ln\tau, \qquad (12)$$

последующая комбинация соотношений (11) и (12) дает уравнение:

$$\ln\left((1-\alpha)\cdot\ln\frac{1}{1-\alpha}\right)-\ln\frac{d\alpha}{d\tau}=\frac{1}{n}\cdot\ln\ln\frac{1}{1-\alpha}-\frac{1}{n}\cdot\ln k+\ln n, \qquad (13)$$

или

$$\ln(d\alpha/d\tau)=\ln\left((1-\alpha)\cdot\ln\frac{1}{1-\alpha}\right)-\frac{1}{n}\cdot\ln\ln\frac{1}{1-\alpha}+\frac{1}{n}\cdot\ln k+\ln n, \qquad (14)$$

и окончательно получаем выражение для скорости процесса, лимитирующей стадией которого является образование и рост зародышей новой фазы:

$$d\alpha/d\tau=\exp\left\{\ln\left((1-\alpha)\cdot\ln\frac{1}{1-\alpha}\right)-\frac{1}{n}\cdot\ln\times\right.$$

$$\left.\times\ln\frac{1}{1-\alpha}+\frac{1}{n}\cdot\ln k+\ln n\right\}. \qquad (15)$$

На основании полученных аналитических соотношений $d\alpha/d\tau = f(\alpha)$ были построены соответствующие номограммы (см. рисунок), позволяющие определять механизм протекания твердофазной реакции графическим способом, последовательно сопоставляя экспериментальные зависимости с теоретическими кривыми.

Таким образом, в работе впервые предложен новый систематический подход к обработке экспериментальных данных, позволяющий выбирать для данной системы формально-кинетическое описание, опираясь на анализ экспериментальных данных в координатах "da/dt - f(a)". По-видимому, указанный подход является более корректным методом оценки механизма твердофазного взаимодействия в различных процессах, характеризующихся наличием начальных нестационарных стадий. Этот подход особенно конструктивен для изучения кинетики твердофазных процессов с участием реакционных смесей, приготовленных с использованием высокоактивных реагентов. Важно, что предложенный подход позволяет использовать как аналитические, так и графические решения для выявления лимитирующей стадии процесса.

*Настоящая работа выполнена при частичной финансовой поддержке программы "Ведущие научные школы" (Грант № 00-15-97435) и программы фундаментальных исследований РАН «ЦБ-2.14».*

## СПИОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Третьяков Ю.Д., Лепис Х.* Химия и технология твердофазных материалов. М.: Изд-во МГУ. 1985. 253 с.

2. *Третьяков Ю.Д. Твердофазные Реакции. М.*: Изд-во «Химия». 1978. 360 с.

3. *Дельмон Б.* «Кинетика гетерогенных реакций». М.: Изд-во «Мир». 1972. 554 с.

4. *Браун М., Доллимор Д., Галвен А.* Реакции твердых тел. М.: Изд-во «Мир». 1983. 359 с.

5. *Merzhanov A.G., Barzykin V.V., Shteinberg A.S., Gontkovskayam V.T.* // Thermochim. Acta. 1977. V. 21. №. 3. P. 301.

6. *Олейников Н.Н, Кецко В.А., Олейников П.Н.* и др. // ДАН. 1999. Т. 369. № 2. С. 207.

7. *Олейников Н.Н., Савранская Е.С., Третьяков Ю.Д., Фадеев В.И.* Исследование кинетики и механизма ферритообразования в порошкообразных смесях MgO - $Fe_2O_3$ // Физика и химия ферритов (Под редакцией К.П.Белова и Ю.Д.Третьякова, 1973, издательство МГУ) с.234.