

SOLID STATE REACTIONS

Yu. D. TRETYAKOV

The most important types of solid state reactions taking place on the way to creating materials, specific mechanism peculiarities as well as kinetics and thermodynamics of solid state reactions and transformation are considered.

Рассмотрены важнейшие типы твердофазных реакций, осуществляемых на пути к созданию материалов, и специфические особенности механизма, кинетики и термодинамики твердофазных реакций и превращений.

ТВЕРДОФАЗНЫЕ РЕАКЦИИ

Ю. Д. ТРЕТЬЯКОВ

Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова

Раскройте любой учебник по общей химии и вы легко убедитесь, что львиную долю рассматриваемых в нем химических превращений составляют реакции в газо- и жидкофазных системах. Твердофазным реакциям, то есть реакциям с участием твердых реагентов и/или продуктов, уделяется сравнительно скромное место, хотя именно эти реакции являются основой процессов получения, эксплуатации и регенерации большинства современных материалов, будь то жаропрочные покрытия гигантских космических кораблей или миниатюрные элементы памяти быстродействующих вычислительных машин. Между гомофазными реакциями в растворах и газах, с одной стороны, и твердофазными реакциями — с другой, существуют фундаментальные различия (рис. 1).

Первые, как правило, происходят в гомофазных системах и сводятся к химическим превращениям индивидуальных молекул, ионов или радикалов. Вторые всегда совершаются в гетерофазных системах, так как реагенты и продукты образуют самостоятельные фазы, состоящие из очень большого числа структурно упорядоченных частиц, которыми могут быть те же молекулы, ионы или радикалы. Для газо- и жидкофазных реакций характерно образование сравнительно небольшого набора промежуточных продуктов, тогда как любая твердофазная реакция совершается в виде существенно большего набора промежуточных состояний, энергетически мало отличающихся одно от другого.

Эти различия в определенной мере обусловлены числом частиц, участвующих в элементарном химическом акте. В первом случае это число строго

Жидкофазные или газофазные реакции	Твердофазные реакции
Гомогенные системы	Гетерогенные системы
Появление и/или исчезновение молекул, ионов, радикалов	Появление и/или исчезновение фаз
Ограниченное число промежуточных стадий взаимодействия	Большое число промежуточных стадий взаимодействия

Рис. 1. Фундаментальные различия между гомофазными реакциями в растворах и газах и твердофазными реакциями

ограничено, тогда как во втором оно велико из-за сильного кооперативного взаимодействия атомов, ионов или молекул, образующих фазы реагентов и продуктов.

Иначе говоря, в газо- и жидкофазных системах (во всяком случае при интенсивном перемешивании) молекулярные участники химического превращения ведут себя независимо от поведения одноименных частиц, тогда как в твердофазных системах поведение атомов, молекул или ионов каждого реагента или продукта определяется не только их химическими пристрастиями (как в первом случае), но и энергетикой связи с другими частицами в пределах твердых фаз — реагентов.

Из табл. 1 видно, что прочность связи частиц в реагентах, оцениваемая энергией сублимации последних, как правило, превосходит энтальпию образования твердофазного продукта взаимодействия.

Таблица 1. Сравнение энтальпий образования твердофазного продукта взаимодействия $\Delta H^0/R$ с энергией сублимации реагентов $E_{\text{субл}}/R$

$A + B = AB$	$-\Delta H_{298}^0/R$	$E_{\text{субл}}(A)/R$	$E_{\text{субл}}(B)/R$
$\text{Mo} + \text{C} = \text{MoC}$	3,4	79,2	86,2
$\text{Fe} + \text{S} = \text{FeS}$	12,4	50,0	33,4
$\text{Si} + \text{C} = \text{SiC}$	8,7	54,2	86,2
$\text{Hf} + 3\text{Pt} = \text{HfPt}_3$	66,0	74,7	67,9
$\text{Mn} + \text{Se} = \text{MnSe}$	19,0	34,1	28,6

Энтальпия (теплосодержание) соединения численно равна теплоте, выделяемой при образовании одного моля соединения из элементов (в их стандартном состоянии) при постоянном давлении. Соответственно энтальпия реакции равна разности энтальпий продуктов и реагентов. Последняя, как и следовало ожидать, очень мала по сравнению с изменением энтальпии реакций, в которых хотя бы один из реагентов или продуктов не является твердой фазой. Следует отметить, что энергетика твердофазного (как и любого другого) процесса помимо изменения энтальпии определяется изменением энтропии системы. Энтропия системы — мера ее разупорядоченности (например, молекулы вещества в газовой фазе в большей степени разупорядочены, чем в жидкой, а в жидкой — более, чем в твердой). Энтропия любого идеального кристалла при $T = 0$ К равна нулю и возрастает с изменением температуры в результате образования в нем разнообразных дефектов.

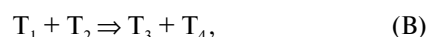
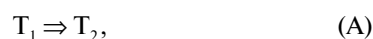
Ниже представлены значения энтропии и энтальпии реакции окисления железа до вюстита FeO и взаимодействия последнего с гематитом Fe₂O₃ с образованием магнетита Fe₃O₄.

	$-\Delta H_{298}^0,$ кДж/моль	$\Delta S_{298}^0,$ Дж/моль · К
$\text{Fe} + 1/2\text{O}_2 = \text{FeO}$	272	259
$\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{Fe}_3\text{O}_4$	23	22

Обратите внимание на то, что чисто твердофазное взаимодействие сопровождается не только малым изменением энтальпии, но и энтропии. Этого следовало ожидать, учитывая высокую степень порядка в твердых фазах реагентов и продуктов по сравнению с газо- и жидкофазными.

Другой характерной особенностью твердофазных реакций является их топохимический характер, то есть локализация реакционной зоны на поверхности раздела фаз реагентов и продуктов. Ничего подобного не существует в газо- и жидкофазных системах, где при интенсивном перемешивании эффективные столкновения реагентов могут происходить в любой точке пространства, физически занимаемого системой, то есть реакционная зона ограничена только объемом самой системы.

Важнейшие типы твердофазных реакций можно выразить уравнениями



где T_i — твердофазный реагент или продукт.

Типичным примером реакций типа (A) являются полиморфные превращения простых и сложных веществ, широко используемые при создании неорганических материалов. Так, полиморфное превращение железа явилось основой для создания новых ферросплавов, а структурные изменения углерода при сверхвысоких давлениях привели к возможности получения синтетических алмазов.

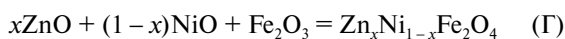
Независимо от характера структурных изменений, сопутствующих твердофазным превращениям, различают две разновидности превращений: энантиотропные и монотропные. Энантиотропными называют обратимые превращения одной полиморфной модификации в другую при определенном давлении и температуре. Если полиморфное превращение необратимо и одна из модификаций термодинамически нестабильна в любом температурном интервале, то такое превращение называют монотропным. Примером монотропных превращений могут служить переходы γ -модификаций оксида алюминия и железа, имеющих высокодефектную структуру, в α -модификацию типа корунда или алмаза в графит. Превращение белого олова в серое — типичный пример энантиотропного превращения. Разумеется, что монотропные модификации всегда метастабильны, то есть термодинамически неустойчивы, но кинетически могут (алмаз) существовать неопределенно долго.

Ниже приведены примеры монокрипных пре-
вращений и их температура:

Вещество	Монокрипное превращение
CaCO ₃	Арагонит (ромбический) → кальцит (ромбоэдрический) (673 К)
TiO ₂	Брукит (ромбоэдрический) → рутил (тетрагональный) (923 К)
P	Белый → черный

Температура монокрипных превращений не является константой и зависит от способа получения метастабильных модификаций и обусловленных им дефектов предыстории, включая примеси.

Реакции типа (Б) широко используются для синтеза многочисленных функциональных материалов, то есть материалов со специфическими магнитными, электрическими, оптическими, теплофизическими свойствами. Типичным примером может служить синтез ферритов – магнитных диэлектриков, например по реакции



Большое техническое значение имеют и твердофазные реакции, обратные реакции типа (Б) и связанные с распадом твердых растворов, синтезированных при высоких температурах, а затем отжигаемых при умеренных температурах нагрева. Именно такой распад ответствен за значительное увеличение магнитной энергии сплавов типа Al–Fe–Ni–Co и высокие токонесущие параметры высокотемпературных сверхпроводников состава R_{1-x}Va_{1+x}Cu₃O₇ (R = La, Nd, Sm, Eu).

Наконец, реакции типа (В) оказываются исключительно важными при эксплуатации композитов или гетероструктур. В первом случае речь идет о взаимодействии матрицы и наполнителя, а во втором – о взаимодействии пленки с подложкой, на которую эта пленка наносится специальными методами (например, плазменным или лазерным напылением). В обоих случаях реакция типа (В) нежелательна, и ее пытаются избежать, используя разнообразные методы, основанные на правильном выборе “партнеров” или условий эксплуатации.

Для количественной характеристики твердофазных реакций вводят понятие степени превращения. Степень превращения определяется соотношением

$$\alpha_i = \frac{N_i}{N_{i, \text{исх}}},$$

где $N_{i, \text{исх}}$ и N_i – число молей i -го реагента соответственно в исходной системе и к моменту времени τ , прошедшему от начала взаимодействия.

Понятия “степень превращения” и “концентрации” существенно различны. В отличие от концентрации степень превращения не является однозначной характеристикой системы при фиксированных

параметрах состояния (давление, температура). Действительно, одна и та же степень превращения может быть реализована в разнообразных системах одинакового состава, отличающихся структурой реакционной зоны, в которой первоначально возникает, а в дальнейшем накапливается продукт реакции.

Можно ожидать, что сложный характер твердофазного взаимодействия должен отражаться на кинетических кривых $\alpha = f(\tau)$ и $d\alpha/d\tau = f(\alpha)$. На рис. 2 представлены кинетические кривые, характерные для многих реакций с участием хотя бы одного твердофазного реагента или продукта. В начале реакции (рис. 2, а) ее скорость мала (индукционный период), затем резко возрастает (период роста скорости), проходит через максимум k и далее снижается до нуля. Соответствующая зависимость $\alpha = f(\tau)$ изображается S-образной или сигмоидной кривой.

Разумеется, что форма кинетической кривой связана с характером процессов, составляющих твердофазную реакцию. Индукционный период характеризует стартовые изменения системы (перераспределение частиц за счет сглаживания их поверхности, испарение и конденсация легколетучего компонента, искажение решетки, диффузия вдоль поверхности и дислокаций), следствием которых является не накопление продукта, а создание хорошего контакта между реагентами, то есть увеличение размеров реакционной зоны. Чтобы установить конкретно, вклад какого из перечисленных процессов в увеличение контактов является доминирующим, следует наряду со скоростью и степенью превращения изучить скорость усадки порошкообразных прессовок и интенсивность взаимной диффузии.

Период быстрого роста скорости реакции, по-видимому, связан с образованием и ростом зародышей продукта в реакционной зоне. Этот процесс в некоторых случаях может быть более сложным и включать взаимное растворение реагентов с последующим распадом твердого раствора и образованием в результате распада зародышей продукта. Именно такую природу, вероятно, имеет стадия быстрого

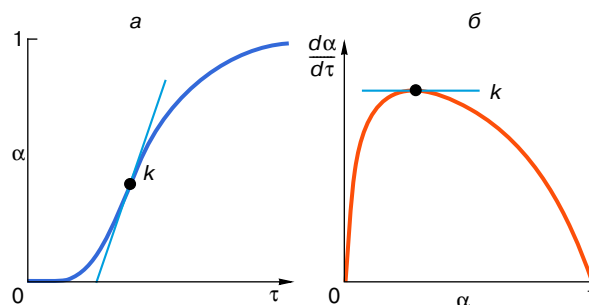


Рис. 2. Кинетические кривые: степень твердофазного превращения как функция времени (а) и скорость твердофазного превращения как функция степени превращения (б)

роста скорости реакции в смеси гематита и оксида магния. Гематит (Fe_2O_3), растворяясь в оксиде магния (MgO), образует магнезиовюститную фазу ($\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$), пересыщение которой железом понижается в результате образования зародышей шпинельной фазы (MgFe_2O_4). Скорость реакции, достигнув максимума, начинает снижаться, когда растущие зародыши продукта сливаются, образуя сплошной слой, который постепенно смещается в глубь реагирующих частиц (рис. 2, б).

Теория твердофазных реакций была разработана К. Вагнером и В. Шоттки [4] на примере реакций типа $\text{A} + \text{B} = \text{C}$, в которых реагенты и продукт имеют преимущественно ионный тип связи. Надо отметить, что еще до 30-х годов нашего столетия многие исследователи считали, что химические реакции в твердом состоянии невозможны, и если они имеют место, то только лишь через гипотетическую газовую фазу или через образование микрообъемов расплава в местах контакта взаимодействующих частиц.

Теория Вагнера (иногда называемая теорией разупорядочения) возникла на базе экспериментов по изучению подвижности ионов в кристаллах и на подтвержденном к тому времени факте существования большого числа твердых фаз, состав которых в той или иной мере отклонялся от стехиометрического. Отклонение от стехиометрии (равно как и присутствие в кристалле примесей или вызываемый различными причинами переход атомов из регулярных узлов кристалла на поверхность или в междоузлия) сопровождается появлением вакантных катионных или анионных узлов. Только допустив существование такой разупорядоченности, удалось объяснить диффузию в твердых телах, осуществляемую посредством перескоков отдельных ионов из узлов решетки в ближайшие междоузлия и вакантные узлы. При отсутствии электрического поля или градиента концентрации ионов, образующих кристалл, эти перескоки протекают беспорядочно по типу броуновского движения в растворах.

Согласно теории Вагнера, развитой позднее в работах Г. Шмальцрида [5], взаимодействие твердых тел складывается из диффузионных процессов и процессов на границах фаз. Основные положения этой теории таковы:

- 1) скорость реакции лимитируется диффузией ионов через слой образующегося продукта;
- 2) слой продукта реакции является компактным, и содержащиеся в нем неравновесные дефекты (дислокации, границы зерен), как правило, не вносят определяющего вклада в подвижность ионов;
- 3) реакции на границе фаз протекают значительно быстрее, чем процессы диффузии через слой продукта, и поэтому на границах фаз устанавливается локальное термодинамическое равновесие;
- 4) отдельные ионы движутся в реакционном слое независимо друг от друга, в любом поперечном

сечении продукта сохраняется условие электронейтральности.

Поток ионов i -вида в единицу времени через единичную поверхность реакционного слоя можно выразить уравнением

$$I_i = \frac{D_i c_i z_i}{RT} \cdot \frac{d\eta_i}{dx}, \quad (1)$$

где D_i – коэффициент диффузии ионов i -вида; c_i – их концентрация; z_i – заряд; $d\eta_i/dx$ – градиент электростатического потенциала ионов i -вида.

На рис. 3 представлены наиболее типичные схемы массопереноса для реакции $\text{AO} + \text{B}_2\text{O}_3 = \text{AB}_2\text{O}_4$. В первом случае (рис. 3, а) наиболее подвижными в слое продукта являются ионы A^{2+} и O^{2-} . Они переносятся в эквивалентных количествах к границе раздела AB_2O_4 – B_2O_3 и взаимодействуют там с образованием продукта. Во втором случае (рис. 3, б) более подвижные ионы B^{3+} и O^{2-} взаимодействуют, проходя через слой продукта к границе AO – AB_2O_4 . Наконец, в третьем случае (рис. 3, в) образование продукта реакции происходит на обеих границах в результате противодиффузии катионов.

При доминировании механизма катионной противодиффузии (D_A^{2+} и $D_B^{3+} \gg D_O^{2-}$) стационарное состояние системы, соответствующее равенству потоков разнозарядных ионов, выражается уравнением

$$I_A^{2+} = -I_B^{3+} \quad (2)$$

Из соотношений (1) и (2) после преобразований следует, что

$$\Delta x^2 = 2k_t \nu \tau, \quad (3)$$

где Δx – толщина реакционного слоя, ν – относительное увеличение объема продукта реакции при переносе одного моля ионов; τ – продолжительность реакции, а k_t – константа скорости реакции.

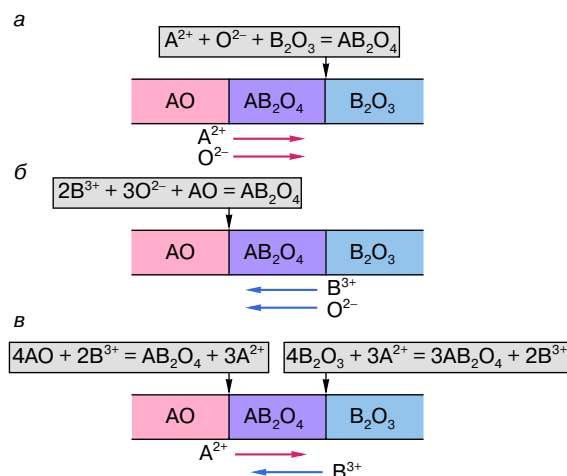


Рис. 3. Схемы массопереноса в реакции $\text{AO} + \text{B}_2\text{O}_3 = \text{AB}_2\text{O}_4$

Уравнение (3) позволяет рассчитать константу скорости реакции, причем результаты расчетов превосходно согласуются с экспериментом, как это видно на примере двух реакций

$k_r, \text{см}^2/\text{с}$	$\text{NiO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 = \text{NiCr}_2\text{O}_4$	$\text{CoO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 = \text{CoCr}_2\text{O}_4$
Эксперимент	$5,7 \cdot 10^{-12}$	$6,7 \cdot 10^{-11}$
Расчет	$3,8 \cdot 10^{-12}$	$7,5 \cdot 10^{-11}$

Теория твердофазных реакций, несмотря на немалые достижения, не дает возможности решить многие проблемы, связанные с созданием твердофазных материалов. Например, чтобы получить диэлектрик на основе алюмината магния MgAl_2O_4 , в качестве исходных обычно используют механические смеси оксидов магния и алюминия, осуществляя реакцию



Однако успех дела полностью зависит от физико-химического состояния реагентов. Если в качестве исходной взять α -модификацию Al_2O_3 , то реакцию удастся осуществить только при температуре 1500°C , предварительно подвергнув реагент специальной механической (длительное измельчение) и химической (воздействие HCl) обработке. Если же в качестве исходной взять метастабильную γ -модификацию Al_2O_3 , то начало взаимодействия сдвигается в область существенно более низких температур. Это явление, получившее название эффекта Хедвалла, связано с повышенной реакционной способностью твердых тел во время или в результате кристаллографических превращений.

В рассматриваемом случае в процессе нагревания реакционной смеси $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ превращается в корунд. Очевидно, что подвижность составных частей решетки при ее перестройке должна инициировать химические превращения с участием оксида алюминия. Для реакции (Д) многое зависит от относительной стабильности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, которая, как оказалось, в первую очередь определяется способом приготовления оксида (в частности, его химической предысторией).

Если в исходном оксиде алюминия переход $\gamma \rightarrow \alpha$ осуществляется при сравнительно низких температурах, недостаточных для формирования фазы MgAl_2O_4 , то само превращение мало инициирует реакцию (Д). Именно так ведет себя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученный термическим разложением гидроксида и испытывающий переход $\gamma \rightarrow \alpha$ при $600\text{--}800^\circ\text{C}$. Напротив, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученный разложением квасцов и относительно стабильный вплоть до 1200°C , испытывает превращение при $1200\text{--}1300^\circ\text{C}$, когда успешно формируется фаза продукта и реакция быстро завершается.

Этот пример наглядно показывает, что активность твердофазных реагентов зависит не только от

их химической и фазовой индивидуальности, но и от состояния кристаллической решетки, обусловленного, в частности, способом приготовления или обработки реагентов. В настоящее время не вызывает сомнений, что эти различия в состоянии кристаллической решетки связаны с образованием в ней различных видов дефектов, которые следует изучать и тщательно контролировать, чтобы оптимально осуществить твердофазный процесс.

Рассмотренные нами примеры твердофазных реакций составляют лишь небольшую часть процессов, используемых в настоящее время для получения конструкционных и функциональных материалов. Вместе с тем они позволяют понять характер трудностей, которые следует преодолевать всякий раз, когда возникает задача получения нового твердофазного материала со структурно-чувствительными свойствами. Можно с определенностью утверждать, что потребность в таких материалах не уменьшается, а непрерывно возрастает.

В наши дни особенно остро встала проблема сохранения и восстановления окружающей природной среды и обеспечения всевозрастающих энергетических потребностей. В решении обеих проблем важную роль призваны сыграть новые системы экоэнергетики, создание которых немислимо без новых материалов (высокотемпературные сверхпроводники, керамические электролиты), получаемых с использованием твердофазных процессов.

В заключение автор рекомендует читателям, желающим узнать о твердофазных реакциях больше, чем написано в статье, обратиться к списку литературы.

ЛИТЕРАТУРА

- Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978. 360 с.
- Вест А. Химия твердого тела: Теория и приложения. М.: Мир, 1988. Т. 1. 556 с.
- Рао Ч.Н.Р., Гопалакришнан Дж. Новые направления в химии твердого тела. М.: Наука, 1990. 520 с.
- Wagner C., Schottky W. // Ztschr. phys. Chem. B. 1930. Bd. 11. S. 163.
- Schmalzried H. Chemical Kinetics of Solids. Weinheim: VCH, 1995. 700 p.

* * *

Юрий Дмитриевич Третьяков, доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой неорганической химии химического факультета МГУ, действительный член РАН. Область научных интересов – неорганическая химия и химическая синергетика. Автор десяти монографий и свыше 500 научных статей и изобретений.