

第二十六讲 固相反应动力学

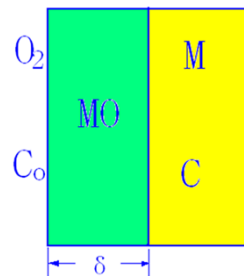
主讲：张骞

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

固态反应动力学

(1) 一般动力学关系

整个过程的速度将由其中速度最慢的一环控制。现以金属氧化反应 $M + 1/2 O_2 \rightarrow MO$ 为例说明之。



材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

由化学动力学和菲克第一定律，其反应速度 V 和扩散速度 V_D 分别为：

$$V_p = \frac{dQ_p}{dt} = KC$$

$$V_D = \frac{dQ_D}{dt} = -D \frac{dC}{dx} = D \frac{C_0 - C}{\delta}$$

当过程达到平衡时，

$$V_p = V_D \text{ 或 } K_0 = D$$

$$KC = D \frac{C_0 - C}{\delta} \Rightarrow C = C_0 \frac{1}{1 + \frac{K\delta}{D}}$$

$$\Rightarrow V = KC = \frac{1}{\frac{1}{K C_0} + \frac{\delta}{D C_0}}$$

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

讨论：

① 当扩散速度远大于化学反应速度时，即 $K \ll D/\delta$ ，则 $V = KC = V_{p \text{ 最大}}$ (式中 $C_0 = C$)，说明化学反应速度控制此过程，称为化学动力学范围。

② 当扩散速度远小于化学反应速度时，即 $K \gg D/\delta$ ，即

$$C = 0, V = D \frac{C_0 - C}{\delta} = D \frac{C_0}{\delta} = V_{D \text{ 最大}}$$

说明扩散速度控制此过程，称为扩散动力学范围。

③ 当扩散速度远和化学反应速度可相比拟时，则过程速度由上式确定，称为过渡范围，即

$$V = \frac{1}{\frac{1}{K C_0} + \frac{\delta}{D C_0}} = \frac{1}{\frac{1}{V_{p \text{ 最大}}} + \frac{1}{V_{D \text{ 最大}}}}$$

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

(2) 化学动力学范围

① 此过程的特点是：

反应物通过产物层的扩散速度远大于接触面上的化学反应速度。过程总的速度由化学反应速度所控制。

② 均相二元系统化学反应速度的表达式

对于均相二元系统，化学反应速度的一般表达式是

$$V = K_n c_A^m c_B^n$$

对于反应过程中只有一个反应物的浓度是可变的，则上式可简化为：

$$V = K_n c^n \quad (n \neq 1, n > 0)$$

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

令经过任意时间 t ，有 X 部分反应物消耗于反应，而剩下的反应物量为 $(c-X)$ 。上式可写成：

$$V = -\frac{d(c-X)}{dt} = K_n (c-X)^n$$

积分并考虑到初始条件： $t=0, x=0$ 得：

$$-\int_0^x \frac{d(C-X)}{(C-X)^n} = \int_0^t K_n dt$$

$$\frac{c^{n-1} - (c-X)^{n-1}}{(n-1)(c-X)^{n-1} c^{n-1}} = K_n t$$

$$\frac{1}{n-1} \left\{ \frac{1}{(c-X)^{n-1}} - \frac{1}{c^{n-1}} \right\} = K_n t$$

这里， n 是反应级数。故给出除一级以外的任意级数的这类反应的动力学积分式。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

讨论:

零级反应: $n=0$, $X = K_0 t$

二级反应: $n=2$, $\frac{1}{c-X} - \frac{1}{c} = K_2 t$
或 $\frac{X}{c(c-X)} = K_2 t$

一级反应: $n=1$, 可得:

$$-\frac{d(c-x)}{c-x} = k_1 t \Rightarrow \int_0^x -\frac{d(c-x)}{c-x} = \int_0^t k_1 dt$$

$$\Rightarrow \ln \frac{c-x}{c} = -k_1 t$$

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

7

非均相二元系统化学反应速度表达式

对于均相二元系统, 计算过程中未考虑接触面积的影响, 实际上, 固相反应层非均相反应, 接触面积在反应过程是影响固相反应速度的一个重要参数。接触面积用F表示。

非均相二元系统反应的一般速度方程:

$$v = \frac{dx}{dt} = K_n F C_A^m C_B^n$$

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

8

当反应过程中只有一个反应物浓度可变时:

$$v = \frac{dx}{dt} = K_n F c^n$$

下面, 引入转化率G的概念

转化率G=转化的反应物量(或消耗掉的反应物量)/原始反应物量
消耗掉的反应物x即等于G

反应物浓度C=1-G

那么, 二元系统非均相化学反应一般速度方程即可写成:

$$dG/dt = k_n F (1-G)^n$$

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

9

接触面积F的计算

转化程度:

$$G = \frac{R_0^3 - (R_0 - x)^3}{R_0^3}$$

$$R_0 - x = R_0 (1-G)^{1/3} \text{ 或 } x = R_0 [1 - (1-G)^{1/3}]$$

相应于每个颗粒的反应表面积F'与转化程度G的关系:

$$F' = A' (1-G)^{2/3}$$

对于单位质量的物系, $F = A (1-G)^{2/3}$

其中对于球形颗粒 $A = \frac{3}{\gamma R_0}$, 对于立方体 $A = \frac{18}{\pi \gamma R_0}$ 。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

10

化学反应控制范围的动力学方程

将上式反应级数n代入数值, 就可求出不同级数反应的微积分形式:

1) 零级反应 $n=0$

$$dG/dt = K A (1-G)^{2/3} \quad (1-G)^0 = K_0 (1-G)^{2/3}$$

$$\frac{dG}{dt} = k_n F (1-G)^n = k_n A (1-G)^{2/3} (1-G)^n$$

积分并考虑到初始条件: $t=0, G=0$, 得:

$$\int_0^G \frac{dG}{(1-G)^{2/3}} = \int_0^t K_0 dt$$

$$F_0(G) = 1 - (1-G)^{2/3} = K_0 t$$

$$\text{球形或立方体颗粒: } F_0(G) = 1 - (1-G)^{1/3} = K_0 t$$

$$\text{圆柱形颗粒: } F_0(G) = 1 - (1-G)^{1/2} = K_0 t$$

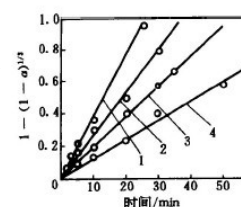
$$\text{平板状颗粒: } F_0(G) = G = K_0 t$$

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

11

实验验证

如何验证上述动力学是正确的? 如果我们能够使扩散阻力很小, 这时扩散很快, 反应为化学反应所控制。实验上常采取降低反应物颗粒度, 再加入助熔剂来使反应处于化学动力学范围。如 $\text{NaCO}_3 : \text{SiO}_2 = 1:1$, 进行固相反应, 其动力学是化学反应控制的一级反应。



不同温度下 $1 - (1 - G)^{1/3}$ 与时间关系图
1—368 K; 2—363 K; 3—358 K; 4—348 K

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

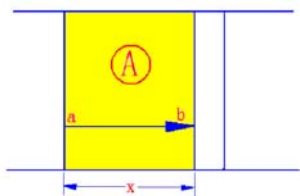
12

扩散动力学范围

1. 过程特点

扩散速度很慢，起控制作用，为整个固相反应中速度最慢的一步。

在多数情况下，扩散速度往往起控制作用。



材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

13

2. 动力学方程

(1) 抛物线型速度方程——平板模型

此方程可从平板扩散模型导出。如图6所示。

若化学反应速度远大于扩散速度，则过程由扩散控制。经 dt 时间，通过AB层迁移的A物质质量为 dm ，平板间接触面积为 S ；浓度梯度为 dc/dx ，则按菲克定律有：

$$\frac{dm}{dt} = -DS \frac{dc}{dx}$$

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

14

$$\frac{dm}{dt} = DS \frac{1}{x}$$

由于A物质迁移量 dm 是比例于 sdx ，故

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K_4 D}{x}$$

积分得： $F_4(t) = x^2 = 2K_4 D t = K_4 t$

上式即为抛物线速度方程的积分式。说明反应产物层厚度与时间的平方根成比例。这是一个重要的基本关系，可以描述各种物理或化学的控制过程并有一定的精确度。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

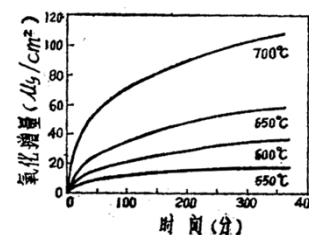
15

实验验证：

右图示出的金属镍氧化时的增重曲线就是一个例证。

局限性：

但是，由于采用的是平板模型，忽略了反应物间接接触面积随时间变化的因素，使方程的准确度和适用性都受到局限。



金属镍的氧化增重曲线

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

16

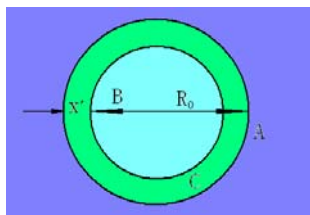
(2) 杨德方程——球体模型

在材料生产中通常采用粉状物料作为原料，这时，在反应过程中，颗粒间接接触面积是不断变化的。

为此，杨德在抛物线速度方程基础上采用了“球体模型”导出了扩散控制的动力学关系。

A. 杨德假设：

- 反应物是半径为 R 的等径球粒；
- 反应物A是扩散相，即A成分总是包围着B的颗粒，而且A、B同产物C是完全结束的，反应自球表面向中心进行；
- A在产物层中的浓度是线性的，而扩散层截面积一定，



杨德模型
材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

17

B 动力学方程的推导

现今以B物质为基准的转化程度为 G ，则

$$G = \frac{V}{V_1} = \frac{R_0^3 - (R_0 - x)^3}{R_0^3} = 1 - \left(1 - \frac{x}{R_0}\right)^3$$

$$\frac{x^2}{R_0^2} = [1 - (1 - G)^{1/3}]^2$$

代入抛物线速度方程式得

$$x^2 = R_0^2 [1 - (1 - G)^{1/3}]^2 = K_4 t$$

$$F_{5(G)} = [1 - (1 - G)^{1/3}]^2 = \frac{K_4 t}{R_0^2} = K_5 t$$

微分得：

$$\frac{dG}{dt} = K_5 \frac{(1 - G)^{2/3}}{1 - (1 - G)^{1/3}}$$

其中 K_5 (α 是常数， q 是活化能， R 是气体常数)，也称杨德速度常数。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

18

C) 实验验证

对于反应 $\text{BaCO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{BaSiO}_3 + \text{CO}_2$ 的实测结果示于图9。由图可见，随着反应温度的升高，反应强度规律也提高了，但都很好地符合杨德方程。

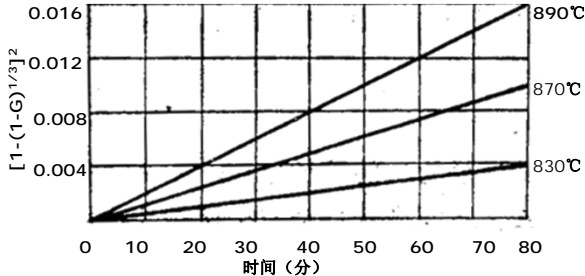


图9 不同温度下 BaCO_3 与 SiO_2 的反应情况

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

19

D、杨德方程的适用范围—反应初期、G较小时

对碳酸盐和氧化物间的一系列反应进行实验研究，发现在反应初期都基本符合杨德方程式，而后偏差就愈来愈大。为什么会这样呢？

原因是杨德方程虽然采用了球体模型，在计算产物厚度时考虑了接触界面的变化，即利用反应前后球体之体积差算出产物层厚度 x 。但在将 x 值代入抛物线方程时实质上又保留了扩散面积恒定的假设，这是导致其局限性的主要原因。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

20

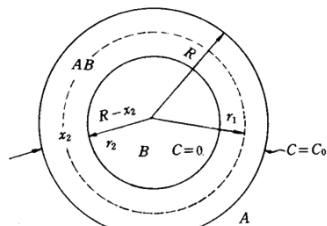
(3) 金斯特林格方程——三维球体模型

金斯特林格采用了杨德的球状模型，但放弃了扩散截面不变的假设从而导出了更有普遍性的新动力学关系。

A 金斯特林格假设：

a) 假设反应A是扩散相，B是平均半径为 R_0 的球形颗粒，反应沿B整个球表面同时进行，首先，A和B形成产物AB，厚度为 x ， x 随反应进行而增厚

b) A扩散到A-AB界面的阻力远小于通过AB层的扩散阻力，则A-AB界面上A的浓度不变为 C_0 ，因扩散控制则A在B-AB界面之上的浓度为0



金斯特林格模型

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

21

B 方程推导

由于粒子是球形的，产物两侧界面A的浓度不变，故随产物层增厚，A在层内的浓度分布是 r 和时间 t 函数，即过程是一个不稳定扩散问题，可以用球面坐标情况下的菲克扩散方程描述：

$$\frac{\partial C_{(r,t)}}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right) \right]$$

根据初始和边界条件

$$\begin{aligned} r = R_0 \quad t > 0, \quad C_{(R_0,t)} &= C_0 \\ r = R_0 - x \quad t > 0, \quad C_{(R_0-x,t)} &= 0 \\ t = 0, \quad x &= 0 \end{aligned} \quad \frac{dx}{dt} = \frac{D}{\varepsilon} \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=R_0-x}$$

式中 $\varepsilon = \frac{\rho_B n}{\rho_A}$ 是比例常数，其中 ρ 分别是产物AB的比重和分子量， n 是反应的化学计量常数，即一个B分子化合所需的A的分子数， D 是A在AB中的扩散系数。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

22

求解得：

$$\frac{dG}{dt} = K_6 \frac{(1-G)^{1/3}}{1-(1-G)^{1/3}} = K_r \frac{(1-G)^{1/3}}{1-(1-G)^{1/3}}$$

$$F_{6(G)} = 1 - 2/3G - (1-G)^{2/3} = K_6 t$$

许多试验研究表明，金斯特林格方程具有更好的普遍性。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

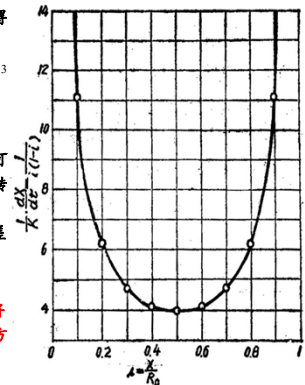
23

杨德方程与金斯特林格方程之比较，得

$$\frac{\left(\frac{dG}{dt} \right)_r}{\left(\frac{dG}{dt} \right)_i} = \frac{K_r (1-G)^{1/3}}{K_i (1-G)^{2/3}} = (1-G)^{-1/3}$$

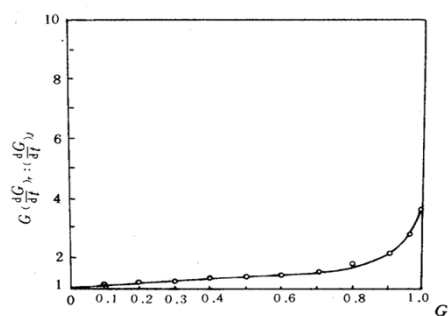
按上式以 $\frac{dG}{dt} / \left(\frac{dG}{dt} \right)_i$ 对 G 作图可得图11曲线。可见，当 G 值较小即转化程度较低时，说明两方程是基本一致的，反之，随 G 值增加，两式偏差越来越大。

可见，杨德方程只是在转化程度较小时适用。当 G 值较大时， K_i 将随 G 的增大而增大，而金斯特林格方程则在一定程度上克服了杨德方程的局限。



材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

24



金斯特林格方程与杨德方程之比较

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

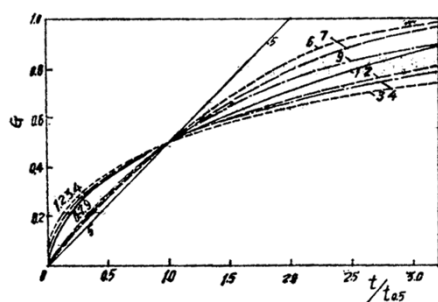
25

表1 部分重要的固相反应动力学方程

控制范围	反应类别	动力学方程的积分式	A值	对应于下图的曲线
界面化学 反应控制	零级反应 (对于球形颗粒)	$F_{0(G)} = 1 - (1-G)^{1/3} = K_0 t = 0.2063(t/t_0, s)$	0.2063	7
	零级反应 (对于圆柱形颗粒)	$F_{1(G)} = 1 - (1-G)^{1/2} = K_1 t = 0.2929(t/t_0, s)$	0.2929	6
	零级反应 (对于平板试样)	$F_{2(G)} = G = K_2 t = 0.5000(t/t_0, s)$	0.5000	5
	一级反应 (球形颗粒)	$F'_{3(G)} = \ln(1-G) = -K_3 t = 0.6931(t/t_0, s)$	0.6931	9
扩散控制 范围	抛物线速度方程 (平板试样)	$F_{4(G)} = G^2 = K_4 t = 0.2500(t/t_0, s)$	0.2500	1
	对圆柱形试样	$F_{7(G)} = (1-G) \ln(1-G) + G = K_7 t = 0.1534(t/t_0, s)$	0.1534	2
	杨德方程 (球形试样)	$F_{5(G)} = [1 - (1-G)^{1/3}]^2 = K_5 t = 0.0426(t/t_0, s)$	0.0426	3
	金斯特林格方程 (球形试样)	$F_{6(G)} = 1 - 2/3G - (1-G)^{2/3} = K_6 t = 0.0367(t/t_0, s)$	0.0367	4

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

26

各种类型反应中G—t/t_{0.5}曲线（曲线序号对应的方程见表）

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

27

材料制备中的插层反应

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

28

插层反应对晶体结构的要求

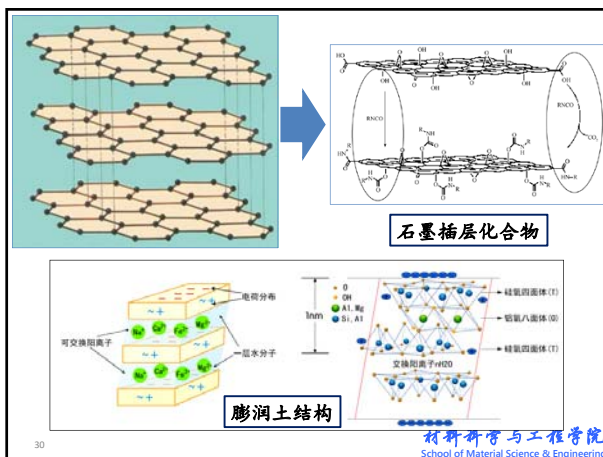
插层反应是在材料原有的晶体相结构中插入额外的原子或离子来达到氧化-还原反应目的的方法。

要实现插层反应，晶体结构应具有一定的开放性，及晶体结构能允许一些外来的原子或离子扩散进入或逸出的晶体结构，使原来晶体的结构和组成发生变化，生成新的晶体材料。

要使原子或离子进入或逸出晶体结构，可采用插层法或局部离子交换。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

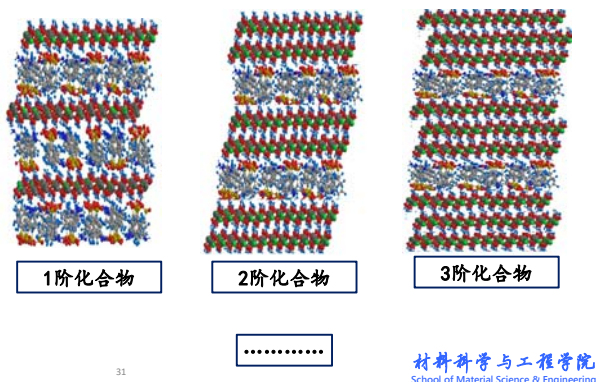
29



材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

30

插层化合物的分类



插层化合物的制备方法

一、气相法

主要是在一定温度下利用插入物的蒸汽与层状化合物进行反应而制得。具体操作过程是将待插入物质和层状化合物分别装入耐热玻璃管两端，使插入物加热蒸发产生的蒸汽与之反应。

二、溶剂热法

将某些金属或金属盐溶于溶剂中与插层化合物反应，常用的溶剂有：液氨、 SOCl_2 加有机溶剂(如苯)、苯加THF、DEM(二甲氧基乙烷)等。该法能在常温下大量合成，但反应慢，阶结构难以控制

三、熔融法

熔融法是直接将层状化合物与反应物混合加热，使插入物在熔融条件下与层状化合物反应制得，该法反应速度快，反应充分，能制得一些低阶的样品。

四、化学法

化学法又可称为液相法，将呈液态的插入物质与插层化合物混合，进行反应而生成插层化合物，反应中温度、时间对产物的阶结构有很大影响。

五、电化学法

电化学合成法主要以插入物的溶液，包括有机溶液和无机溶液或熔融盐为电解质，以其一为电极形成的电化学体系。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

32