

88.14(2)

① 120119-126

第2期
1998年6月无机化学学报
JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRYVol. 14, No. 2
June, 1998进展与评述
(特约)

1997-1936-9X10121001

119-246

热分析动力学的新进展

0643-1

陆振荣

(苏州大学分析测试中心, 苏州 215006)

综述了热分析法研究非均相体系反应动力学方面的进展, 评述了热分析动力学(TAK)现用方法的成功和局限, 介绍了新的分析方法和新技术。

TAK

非均相体系
动力学

关键词: 热分析 动力学 不等温 非均相反应

热分析技术的出现使人们可以在变温, 通常是线性升温条件下对固体物质的反应(包括物理变化等)动力学进行研究, 形成了一种“非等温动力学”^[1,2]的分支。由于它被认为较之传统的等温法有许多优点^[3], 因此已逐渐成为热分析动力学(TAK)的核心, 四十多年来在各个方面有很大的发展^[1], 被广泛地应用在各个领域之中。在无机化学领域里, 它被用来观察物质的热稳定性和热行为, 以及例如可用 $A(s) \rightarrow B(s) + C(g)$ 代表的无机物的脱水、分解、降解(如氧化降解)和配合物解离等非均相过程的动力学研究中^[3,4]。

但是, 由于在不等温法研究非均相体系的 TAK 中, 基本上沿用了等温、均相体系的动力学理论和方程。因此, 其适用性和所得结果的可靠性一直是个有争议的问题^[1,2,5]。为此, 国际热分析协会(ICTA)在 1985 年专门成立了“动力学分会”(Kinetic Committee), 致力于研究 TAK 的有关问题, 为促进该领域情况的交流和理论、方法的完善起了很大作用^[1,6,7]。本文拟就近年来有关 TAK 在理论、方法和技术方面的新进展作一简要的回顾, 并着重介绍一些存在问题和新的分析方法。限于篇幅, 对已有汇总或熟知的方法均不赘述。

I 动力学方程和动力学模式(机理)函数

1.1 动力学方程

在热分析法研究不等温条件下的非均相反应时, 基本上沿用了等温均相反应的动力学方程, 即

$$dC/dt = k(T)f(C) \xrightarrow[\beta = dT/dt]{C \rightarrow a} da/dT = (1/\beta)k(T)f(a) \quad (1)$$

式中, t 和 T 分别为时间和温度; β 为升温速率(一般为常数); C 为浓度, a 为转化百分率, 二者分别为表示在均相和非均相体系中反应进展程度的量。 $f(C)$ 和 $f(a)$ 均为动力学模式(或机理)函数; k 为熟知的 Arrhenius 速率常数, 与温度 T 的关系为:

收稿日期: 1997-05-21。 收修改稿日期: 1997-11-21。

第一作者: 陆振荣, 男, 51 岁, 教授, 研究方向: 物理化学, 热分析动力学。

$$k = A \exp(-E/RT) \quad (2)$$

动力学研究的任务应是设法获得上述式中标征某个反应过程的“动力学三因子”(kinetic triplet): E 、 A 和 $f(\alpha)$ ^[5,8]。尽管对于该动力学方程(1)式的适用性有一定的疑问。例如,将方程右端绝对地分为分别只与 T 和 α 有关的两部分是否合理^[9];作为由均相气体反应导出的(2)式是否能在不等温非均相过程中适用,其主要参数 E 和 A 是否还有原来的物理意义^[2,7]等。但是,迄今为止,这一方程仍被使用着^[10,11]。

1.2 动力学模式函数

1.2.1 传统的动力学模式函数

动力学模式函数表示了固体物质反应速率与 α 之间所遵循的某种函数关系,直接决定了 TA 曲线的形状,它相应的积分形式被定义为:

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} d(\alpha)/f(\alpha) \quad (3)$$

传统动力学模式函数是建立在反应物颗粒具有规整的几何形状和各向同性的反应活性的假设之上,再按照控制反应速率的各种关键步骤,如产物晶核的形成和生长、相界面反应或是产物气体的扩散等分别推导出来的^[12,13]。尽管这些动力学模式函数能对许多固态物质的反应过程作出基本描述,但是由于非均相反应本身的复杂性^[9],加上实际样品颗粒几何形状的非规整性和堆积的非规则性,以及反应物质理化性质的多变性等^[10,11],常常会出现实际的 TA 曲线与理想模式不相符合的情况^[14,15]。用 SEM 等技术对一些金属盐类的分解和脱水过程进行直接跟踪观察的结果也证明了这种偏离的存在^[5,14]。

1.2.2 经验模式函数和调节模式函数

动力学模式函数的正确与否对参数 E 和 A 的影响很大^[14,16],近年来 Koga 等人提出了由于误用不适当的 $f(\alpha)$ 而影响 E 、 A 数值的定量关系式,并且在实例中获得了验证^[16]。因此,人们开始寻求与实际情况更为相符的动力学模式函数,以便改善所获结果的可靠性。其中, Sestak 提出在理想模式 $f(\alpha)$ 上引入一个“调节函数”^[17](accomodation function) $a(\alpha)$ 来代表真实的动力学模式 $h(\alpha)$,

$$h(\alpha) = f(\alpha)a(\alpha) \quad (4)$$

使之能尽可能地接近于真实的反应动力学行为。最简单的 $h(\alpha)$ 形式为在理想式 $f(\alpha)$ 的表达式中引入分数指数 N 代替原来的整数指数 n ^[10,14,15,16]。经过调节后的 $f(\alpha)$ 与实测 TA 曲线的拟合度及由此得到的结果大为改善,并为等温动力学处理结果所证实和显微技术直接观察的结果所支持^[14]。对于更复杂的体系,可用 Sestak 和 Berggren^[8]提出,后经 Gorbachev^[20]进一步简化的经验模式(empirical function):

$$h(\alpha) = \alpha^m (1-\alpha)^n \quad (5)$$

该式在文献中被正式称为 SB(m, n)动力学模式^[10,11]。尽管作为一个经验模式的参数,式中的 m 、 n 的物理意义不很明确,但是 Criado^[21]等认为(5)式能更好地描写一些反应过程,如硝酸镍的分解反应。此外它也尤其适合于那些由于样品颗粒性质引起的有拖尾延长现象的反应过程^[22]。本文作者^[23,24]在研究铈铈离子和酰胺类系列的配合物的热分解时也发现了 SB 模式的适用性,并试着探讨了 m 、 n 与样品物理状态的关系。也有人认为该模式用在扩散型过程中不太合适^[25]。ICTA 已呼吁对 Sestak 提出的调节函数和经验函数的重视,因为它们能较为好地对固体动力学过程作出唯象性的描述^[1]。

2 动力学分析方法

众所周知,在对实验数据进行动力学分析中,热分析常用的非等温法远比等温法复杂,现将有关公式总结如下:

$$\text{微分式: } d\alpha/dT = (1/\beta) A \exp(-E/RT) f(\alpha) \quad (6)$$

$$\text{积分式: } g(\alpha) = \int_{\tau_0}^{\tau} (A/\beta) \exp(-E/RT) dT \approx \int_0^{\tau} (A/\beta) \exp(-E/RT) dT = (AE/\beta R) P(\tau) \quad (7)$$

式中的 $P(\tau)$ 被称为温度积分(temperature integral),其形式如下:

$$\text{温度积分: } P(x) = \int_x^{\infty} (e^{-x}/x^2) dx \quad (8)$$

式中, $x = E/RT$ 。遗憾的是, (8) 式得不到有限的精确解。ICTA 动力学分会主席 Flynn 曾在 1992 年用一句话回顾三十年 TAK 的发展为: 对于上述三式(指本文中的(2)、(6)和(8)式)的无数种数学处理方法的提出^[1]。这些方法详见原文及有关综述^[2,13,26], 它们从数学上可分为分别源于(6)式和(7)式的微商法和积分法两大类; 从操作方式上可分成单个扫描速率法和多重扫描速率法(single or multiple scan method)两大类^[24]。本文为了便于进行比较, 采取后者分类法讨论。

2.1 单一扫描速率法

上述的大多数方法都是利用仅一条非等温 TA 曲线的数据进行动力学分析。通过线性回归处理, 由比较所得线性关系的优劣来确定最可能的模式函数, 并由直线的特征值(斜率和截距)求取 E 和 A 。用这些方法获得的大量研究成果报道于有关书刊中。

理论上, 对于同一个体系, 用不同方法得到的动力学结果应在某个误差范围内基本一致, 但实际上并非如此。为此, 常采取多种方法并用, 选择能使所得 E 值最为接近, 且线性良好的那个模式函数和相关的 E 值作为正确结果^[27]; 或辅之以较为成熟可靠的等温法结果进行核实^[4]。应该承认, 这些措施确实可以避免不少错误结果, 但是事实证明, 在有些情况下即使是良好的线性也未必能保证所选模式的合理性^[2], 实际上有时同一组数据可有几种模式函数能与之相匹配^[15,28]。TAK 研究结果的这种不一致性甚至有时在严格的实验条件下也难以避免^[28], 这就使这一方法的科学性遭到了怀疑^[1,2,5], 也迫使热分析工作者在理论上进行进一步的探讨, 动力学补偿效应的本质研究则是其中的工作之一。

2.2 动力学补偿效应

长期以来, 人们对于“动力学补偿效应”(KCE)^[13] 分别从样品和反应过程的理化性质、TA 实验的各种条件因素和动力学计算的数学结果等方面进行了探讨^[30]。九十年代起, 人们从动力学基本方程入手, 分别联系温度范围, 转化百分率、动力学模式和等动力学假设(isokinetic hypothesis)等几个方面对 KCE 作了研究^[22], 指出 KCE 的存在是 Arrhenius 速率常数指数形式的必然结果。即

$$\ln A_{app} = E_{app}/RT_{\infty} + \ln K_{\infty} \quad (9)$$

式中的 T_{∞} 和 K_{∞} 分别为等动力学温度和等动力学速率常数^[30]。从这个角度上讲, KCE 可被视为 $\ln A$ 、 E 和 T 三者之间内部联系在 $\ln A \sim E$ 平面上的投影。因此, KCE 可以根据它是否会随着分析操作时所采用的温度范围的变化而分成两大类^[10]: 一类是建立在对同一体系采用不同实验条件所得不同结果之上的; 另一类是由于在对单条 TA 曲线进行动力学分析时误用了不正

确的动力学模式函数所致。有人^[10,16]通过对用预先设定的 E 、 A 、 β 和 $f(\alpha)$ 所“制作”的理论 TA 曲线进行分析的两种结果说明:由于 KCE 的存在, E 和 $\ln A$ 之间的相互依赖和协同变化, 原来被视为不等温动力学分析一大优点, 即依赖单一的 TA 曲线能同时得到全部正确的动力学结果的希望是值得怀疑的, 除非其中的 E 或 $f(\alpha)$ 两者中有一个是预先确知的^[10,11]。就象 Vyzovkin 所说的那样, 如果说 E 、 A 和 $f(\alpha)$ 能像三维坐标一样来决定某个反应动力学过程特征的话, 那么, 由于 E 和 A 的协同可变性, 实际上就像试图用两个坐标来决定空间位置一样困难了^[5]。Koga 在最近一篇关于 KCE 的综述^[22]中提出要对每个 TAK 研究结果提供检验系统以保证其可靠性。此外, Sestak 等也认为对于一些像 F-C 法等建立在单一动力学模式之上的方法应慎用或甚至不用, 除非真实的 $f(\alpha)$ 确是如此^[10,11]。

2.3 多重扫描速率法

以 Flynn-Wall-Ozawa (FWO) 法^[31,32]、Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) 法^[33,34] 和 Friedman 法^[35,36] 为代表的多重扫描速率法, 又称等转化率法 (isoconversion method)^[34]。由于它们能在不涉及到动力学模式函数的前提下获得较为可靠的活化能 E 值, 可用以对单 TA 曲线方法的结果验证, 而且还可以通过比较不同 α 下的 E 值来核实反应机理在整个过程中的一致性; 此外, 当出现几种彼此独立的反应竞争时, 其反应本质可以用提高或降低 β 的方法来揭示^[15]。Ortega 最近就等转化率法的更好使用提出了一些有益的注意事项^[16]。近年来该类方法本身亦有很大的发展, 例如, Starink^[37] 通过对 KAS 和 FWO 法的讨论, 认为该两法可以用一通式表示:

$$\ln(\beta/T^n) = -BE/RT + \text{constant} \quad (10)$$

他通过对温度积分的进一步精确分析, 对式中的常数 s 和 B 作调节, 提出下式:

$$\ln(\beta/T^{1-s}) = -BE/RT + \text{constant} \quad (11)$$

式中, $B = 1.0070 \sim 1.2 \times 10^{-6} E$ (kJ/mol)。该式得到的 E 值的精确度被认为比 FWO 法和 KAS 法高。此外, 除了计算活化能外, 建立在等转化率法基础上的系统分析方法也已经出现。

2.3.1 Malek 法

近年来, Malek 等^[11,38,39] 在总结前人工作的基础上, 提出了一个新的较为完整的热分析动力学方法, 其主要步骤如下: (1) 应用等转化率法求取活化能 E ; (2) 根据由实验数据转化成的两个定义函数 $y(\alpha)$ 和 $Z(\alpha)$ 的形状和特征值, 确定动力学模式函数 $f(\alpha)$ 形式; (3) 根据被确定的动力学模式, 选用合适公式计算动力学幂指数 n (包括 m); (4) 计算指前因子 A 。Malek 法的优点在于它从等转化率法求取 E 开始, 然后循序渐进地获得完整的动力学结果, 避免 $f(\alpha)$ 逐一尝试的麻烦和 E 、 A 及 $f(\alpha)$ 同时获得时 KCE 的影响, 比较客观。本文作者^[23,24] 在一些配合物的热分解研究中, 曾用 Malek 法和五种单条 TA 曲线法进行比较, 发现前者所得之结果较后者合理。在使用 Malek 法中要注意的是 E 值的精确度至关重要, 此外要有足够的实验点数, 以免导致判别 $y(\alpha)$ 形状和 $Z(\alpha)$ 极值的困难。有意义的是 Malek^[40] 还提出过在用等转化率法获得 E 后再用 F-C 法得到表观活化能 E_{app} 、表观动力学指数 n_{app} 和表观动力学模式 $F(\alpha)$, 然后一并代入相应公式, 则可根据 E_{app}/E 值判断真正的 $f(\alpha)$ 。

2.3.2 Popescu 法及其他方法

Popescu^[4] 最近提出了一种新的多重扫描法: 测定不同 β 下的一组 TA 曲线, 但不用相同 α 处的 T 或 da/dT 值, 而用相同 T 处的 α 来进行分析, 因此又称“变异的”(variant)FWO 法。该法的主要特点是除了能获得 E 外, 还能确定 $f(\alpha)$ 和求取 A 。且不引入包括温度积分在内的任何近似, 在确定 $f(\alpha)$ 时甚至毋须考虑速率常数 $k(T)$ 的具体形式。该法在处理文献数据及草酸钙脱

水过程中所获结果与前人报道结果极为吻合。

Koga^[42]最近提出外推法用于因反应中出现自加热(冷却)现象而造成线性升温条件无法保证的情况下,其使用以 $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ 的热分解作了说明。Budrugeac^[43]提出了用温度级数的形式 $\alpha(T) = \sum C_i T^i$ 来拟合实验测得的精确的 $\alpha \sim T$ 曲线,再用 Friedman 法计算活化能,该方法在研究一水草酸钙脱水过程中所获得结果与等温法很为一致。Kim^[44]近年来提出了多重扫描法的另一用途是利用 DTG 曲线的峰温、峰高、活化能 E 及 R_n 模式中 n 之间的关系来表征反应的动力学性质。Viswanath^[45]最近提出“超定系统法”(overdetermined system),方法提出用最小二乘法处理由 TA 曲线数据点建立起来的“超定方程组”,获得 $f(\alpha)$ 、 E 和 A ;上述后两种方法的一大局限是假设 $f(\alpha)$ 是单一的 R_n 。

Dollimore^[46]最近用 Harcourt-Esson 速率常数公式 $k = CT^n$ 代替 Arrhenius 型速率常数,导出了新的微分和积分法,结合 TG/DTG 曲线的形状特点对 CaCO_3 等的分解反应进行动力学分析,获得了良好结果。该法是采用非 Arrhenius 型速率常数的有益尝试,同时也提供了两种速率常数表达式中参数间的关系式。在近年来的 TAK 研究中,除了上述新分析方法的继续出现外,对于一些基本概念有问题的传统方法也作了批评^[47-49]。此外,有关工作,如常见固态热分解反应中 Arrhenius 参数的数值范围^[49],TG 实验中温度误差的估计^[50],动力学信息与 TA 曲线形状间的关系^[51],温度积分的再研究^[52]等都有报道。

3 热分析动力学新技术

近年来,在由于 TA 技术的发展而出现的新的动力学分析中,以“控制转化速率热分析”(Controlled Transformation Rate Thermal Analysis, 简作 CRTA)^[53,54]的应用最为广泛。CRTA 与传统 TA 关键的区别在于:后者在测定过程中控制升温(或降温)速率不变,前者则是通过控制反应过程中产物气体的逸出速率来达到控制反应速率(一般保持常数)的目的,因此特别适用于有气体产生的固体分解反应。用 CRTA 进行动力学分析的方法如下^[4,55]:

$$d\alpha/dt = A \exp(-E/RT) f(\alpha) \quad (12)$$

由于反应速率不变,即 $da/dt = C$,则上式可改写为:

$$\ln[1/f(\alpha)] = \ln(A/C) - E/RT \quad (13)$$

于是,可用下述三种方法之一进行分析:(1)由(13)式,选择能使 $\ln[1/f(\alpha)] \sim 1/T$ 直线获得最佳线性的 $f(\alpha)$ 为动力学模式函数;并由相应斜率和截矩得到 E 和 A 。(2)由(12)式,选取不同的 C ,得一组曲线,选取在某一 α 处的 C_1 和 T_1 值作 $\ln C_1 \sim 1/T_1$ 图,由所得直线斜率求取 E 。(3)跳跃速率法(rate-jump method);将反应速率控制在两个预先设定的数值 C_1 和 C_2 上,于是在等 α 条件下,有

$$E = [RT_1 T_2 / (T_1 - T_2)] \ln(C_1 / C_2) \quad (14)$$

式中的 T_1 和 T_2 分别为等 α 处的两个温度。

CRTA 法已在应用中显示许多优点^[56],与传统 TA 相比,除了不必虑及升温速率是否为常数外,在区分相互交盖的反应步骤和确定可靠的 $f(\alpha)$ 等方面均很有效;此外还能明显降低测定中传质传热的影响。Ortega^[4,57]等在用 CRTA 法对石灰石的热分解反应研究中,发现所得的 E 值基本上可不受样品用量(20~200 mg)及其颗粒大小($d = 30 \sim 100 \mu\text{m}$)的影响。最近,Perez-Maqueda^[58]等人还提出了用标准图线法(master plot),通过绘制一系列各种 $f(\alpha)$ 的标准曲线,则

可用 CRTA 法很好地确定反应的 $f(a)$, 且分辨率很高。

除了 CRTA 法外, 由 Paulik^[59] 等人开发的准等温 (Quasi-isothermal) 和准等压 (Quasi-isobaric) TA 技术, 以及调制 DSC (MDSC) 技术^[60] 等都是很有潜力的 TAK 新方法。

4 结 语

TA 技术测定的是样品的宏观平均性质随温度的变化, 方法上属于表象 (Phenomenology) 技术的范畴^[10, 11], 在直接定位观察固态物质反应行为方面与 XRD、SEM、SPM 等技术相比, 有其局限性; 但在信息的定量化方面则明显优于它们。将近半个世纪的 TAK 的发展和已证明了它是在非均相体系研究领域里的一个重要工具。看来, TA 技术与上述技术的互补, 与其他分析技术如 FTIR、GC、MS 等的结合, 以及自身技术的更新将是 TAK 日后发展的一个重要方向^[6]。此外, TAK 的理论完善还需要热分析工作者投入的工作, 就象当年 Bodenstein 在研究 HBr 合成反应, 最后导致建立自由基理论和稳态处理法那样付出的长期和执着的劳动一样 (Flynn 语)^[1]。另外, TAK 实验方法的规范化, 如标样的建立等也已作为一项目标被 ICTA 动力学分会提出, 并且该工作正在卓有成效地进行着^[7]。最后, 热分析合适教材的编纂和教育普及也不失为是促进 TAK 不断发展的一个有力措施^[61]。

参 考 文 献

- [1] Flynn, J. H. *Thermochim. Acta*, 1992, 203, 519.
- [2] Prasad, T. P. et al *Thermochim. Acta*, 1992, 203, 503.
- [3] Coats, A. W; Redfern, J. P. *Analyst*, 1983, 88, 906.
- [4] Tanaka, H. *Netsu Sokates*, 1992, 19(1), 32.
- [5] Vyazovkin, S. *Thermochim. Acta*, 1992, 211, 181.
- [6] Tanaka, H. *Thermochem. Acta*, 1995, 267, 29.
- [7] Flynn, J. H. *Thermochim. Acta*, 1995, 258, 477.
- [8] Sestak, J.; Berggren, G. *Thermochim. Acta*, 1971, 3, 1.
- [9] Flynn, J. H. *J. Thermal. Anal.*, 1988, 34, 367.
- [10] Koga, N. et al *Netsu Sokates*, 1993, 20(4), 210.
- [11] Sestak, J.; Malek, J. *Solid State Ionics*, 1993, 83-83, 245.
- [12] Brown, M. E. et al *Reaction in the Solid-State*, Elsevier, Amsterdam, 1980.
- [13] Sestak, J. *Thermophysical Properties of Solids*, Elsevier, Amsterdam, 1984.
- [14] Koga, N.; Tanaka, H. *J. Thermal. Anal.*, 1994, 41, 455.
- [15] Ortega, A. *Thermochim. Acta*, 1996, 284, 379.
- [16] Koga, N. et al *Thermochim. Acta*, 1991, 188, 333.
- [17] Sestak, J. *J. Thermal. Anal.*, 1990, 38, 1977.
- [18] Koga, N.; Tanaka, H. *J. Phys. Chem.*, 1989, 93, 7793.
- [19] Ozao, R.; Ochiai, M. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 1993, 101, 263.
- [20] Gorbachev, V. M. *J. Thermal. Anal.*, 1980, 18, 194.
- [21] Criado, J. M. et al *Thermochim. Acta*, 1990, 158, 205.
- [22] Koga, N. *Thermochim. Acta*, 1994, 244, 1.
- [23] Lu Zhenrong, et al *Thermochim. Acta*, 1995, 255, 281; 1992, 210, 205.

- [24] Lu Zhenrong, et al *J. Thermal. Anal.*, 1995, 44, 1391.
- [25] Cumbreira, F. L.; Sanchez-Bajo, F. *Thermochim. Acta*, 1995, 266, 315.
- [26] Brown, H. E. *Introduction to Thermal Analysis; Techniques and Applications*, Chapman & Hall Ltd; London, 1988, P. 127.
- [27] Lu Zhenrong; Yang Li *Thermochim. Acta*, 1991, 188, 135.
- [28] Criado, J. M.; Ortega, A. *J. Thermal. Anal.*, 1984, 29, 225.
- [29] Koga, N.; Tanaka, H. *Thermochim. Acta*, 1991, 183, 125.
- [30] Lesnikovich, A. I.; Levchik, S. *J. Thermal. Anal.*, 1985, 30, 237; 1985, 30, 677.
- [31] Flynn, J. H.; Wall, L. A. *J. Polym. Sci. Part B*, 1989, 4, 323.
- [32] Ozawa, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1965, 38, 1881.
- [33] Kissinger, H. E. *Anal. Chem.*, 1957, 29, 1702.
- [34] Ozawa, T. *Thermochim. Acta*, 1992, 203, 159.
- [35] Friedman, H. L. *J. Polym. Sci., Part C*, 1964, C8, 183.
- [36] Ozawa, T. *J. Thermal. Anal.*, 1988, 31, 547.
- [37] Starink, M. *J. Thermochim. Acta*, 1996, 286, 97.
- [38] Malek, J.; Smrcka, V. *Thermochim. Acta*, 1991, 186, 153.
- [39] Malek, J. *Thermochim. Acta*, 1992, 200, 257.
- [40] Malek, J.; Criado, J. M. *Thermochim. Acta*, 1984, 236, 187.
- [41] Popescu, C. *Thermochim. Acta*, 1996, 285, 309.
- [42] Koga, N. *Thermochim. Acta*, 1985, 258, 145.
- [43] Budrugaec, P. et al *Thermochim. Acta*, 1996, 275, 193.
- [44] Kim, S.; Park, J. K. *Thermochim. Acta*, 1995, 264, 137.
- [45] Viswanath, S. G.; Gupta, M. C. *Thermochim. Acta*, 1996, 285, 259.
- [46] Dollimore, D. et al *Thermochim. Acta*, 1996, 282-283, 13; 290, 73.
- [47] Criado, J. M.; Ortega, A. *Thermochim. Acta*, 1984, 239, 1.
- [48] Ortega, A. *Thermochim. Acta*, 1996, 276, 189.
- [49] Galway, A. K. *Thermochim. Acta*, 1994, 242, 259.
- [50] Alves, S. S. *Thermochim. Acta*, 1990, 157, 249.
- [51] Malek, J.; Criado, J. M. *Thermochim. Acta*, 1990, 164, 199.
- [52] Ortega, A. et al *Thermochim. Acta*, 1996, 282-283, 29.
- [53] Rouquerol, J. *J. Thermal. Anal.*, 1973, 5, 203.
- [54] Rouquerol, J. *Thermochim. Acta*, 1989, 144, 209.
- [55] Ortega, A. et al *Thermochim. Acta*, 1984, 235, 197; 247, 321.
- [56] Laureiro, Y. et al *Thermochim. Acta*, 1996, 276, 165.
- [57] Ortega, A. et al *Thermochim. Acta*, 1990, 183, 25.
- [58] Perez-Maqueda, L. A. et al *Thermochim. Acta*, 1996, 277, 165.
- [59] Paulik, F.; Paulik, J. *Anal. Chem. Acta*, 1973, 67, 437.
- [60] Reading, M. *Trends. Polym. Sci.*, 1993, 8, 248.
- [61] Tanaka, H. et al, *J. Chem. Educ.*, 1995, 72, 251.

ADVANCES IN THERMAL ANALYSIS KINETICS

Lu Zhenrong

(The Testing and Analysis Centre, Suzhou University, Suzhou 215006)

The advances in thermal analysis techniques applied to kinetic studies of heterogeneous reactions are reviewed. Some merits and limitations of thermal analysis kinetic methods are presented and discussed, and several newly-proposed methods and techniques are introduced.

Keywords: thermal analysis(TA) kinetics non-isothermal heterogeneous reaction