纳米级粒径超细碳酸钙热分解动力学

淼 徐铸德 岳林海 ж

研究了纳米级粒径超细碳酸钙的热分解动力学。采用标准作图法和 Coarv and Redtern 方程材件 等温动态实验数据分析结果表明符合三维球对称相界面迁移机理并综合了几种方法求解动力学参数。与普通碳酸钙相比,超细磺酸钙有 70~80 kJ·mol<sup>--</sup>的表现活化能降。



超细碳酸钙(纳米级粒径)在橡胶、塑料、造纸、涂料、油墨、医药等工业应用中表现出远胜 于普通碳酸钙的特性,作为一种纳米材料已经引起了广泛的研究兴趣。

已有不少文献讨论了固体非等温热分解动力学,并建立了多种计算动力学参数和确定反应机理的方法<sup>[1,7]</sup>。然而不同于均相反应,由于受到相界面传热传质的影响,固体热分解反应机理和动力学参数常随反应条件、晶型、颗粒尺度不同而变化。对于碳酸钙热分解动力学的反应机理和活化能研究文献中的报道也不尽一致<sup>[1,6,8]</sup>。Zasko和Arz分析了 15 条碳酸钙热分解曲线、得到 E<sub>4</sub>为 107~1553 kJ·mol<sup>-1</sup>. A 为 10<sup>2</sup>~10<sup>60</sup>的极为发散的结果<sup>9]</sup>、较多文献报道该体系活化能值为 135~249 kJ·mol<sup>-1</sup>. A 为 10<sup>2</sup>~10<sup>60</sup>的极为发散的结果<sup>9]</sup>、较多文献报道该体系活化能值为 135~249 kJ·mol<sup>-1,10]</sup>。而采用超细样品和较为完善的分析方法则能改进这种情况,因而近年来,许多新的数据处理方法用碳酸钙做验证体系<sup>11]</sup>。J.M. Criado 和 A. Ortega<sup>[1,1]</sup>则注意到小的颗粒能导致反应活化能降低,然而他的实验仅限于微米级粒径。由于纳米粒子的尺度处于团簇分子和宏观物体交替的过渡区域,因此表现出许多特殊的性质。本文报道较为完善地分析了文献中尚未见报道的纳米颗粒碳酸钙热分解的动力学参数和反应机理。

# 1 热分解动力学

对于非等温热分解动力学,最常用动力学方程

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = kf(\alpha)$$

f(a)是由于反应机理和速率控制步骤决定的函数。文献中还常定义

第一作者:岳林海,男,33 岁、讲师:研究方向:无机材料化学。

(1)

March, 1999

<sup>(</sup>浙江大学化学系,杭州 310027)

收稿日期:1998-08-07。 收修改稿日期:1998-10-26。

<sup>+</sup> 逋讯联系人,

$$g(\alpha) = \int_{0}^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)}$$
(2)

f(a)和 g(a)均称为机理函数, Dollimots 等提出了常见的 15 种机理函数<sup>[11]</sup>。

由于机理确定和动力学参数确定存在相互依赖关系,为此先用非机理方程估计活化能,然 后以此为参数,确定反应机理,最后以此机理重新验证活化能值。

活化能估算中 Freeman-Caroll 方程[13]误差较大,所以采用 Kissinger 方程[14]。

$$\ln(A) = \ln(\frac{E_{\rm s}}{R}) - \ln(\frac{T_{\rm p}^2}{\beta}) + \frac{E_{\rm s}}{RT_{\rm p}}$$
(3)

式中 T。为 DTA 曲线中峰值温度。有人认为采用 DTG 曲线中峰值温度 T。更为恰当,但在实验 曲线中 T。难以界定,而且本实验中 T。同 T。相当接近,实验的温度变化范围在 0.9Tm~1.1T。 之间,所以仍采用 T。。

鉴于 S. Berggern and Satava 方法<sup>[15]</sup>(以 log(g(a))对 1/T 作图)和 Coats and Redfern 方法<sup>[10]</sup> (以 log( $g(a)/T^2$ )对 1/T 作图)对某些机理不够敏感,所以采用受实验条件影响较小的标准作 图法(master plot method)<sup>[5]</sup>。即令  $z(a) = f(a) \cdot g(a)$ 对 a 作出各种机理函数的标准曲线,再用 实验数据代入方程(4),

$$z(\alpha) = \frac{\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t}{\beta} \cdot \pi(x) \cdot T \tag{4}$$

其中

 $\pi(x) = \frac{x^3 + 18x^2 + 88x + 96}{x^4 + 20x^2 + 120x^2 + 240x + 120} \quad x = \frac{E_a}{RT}$ 

确定反应机理。式中β为升温速率。

最后、分别用 Achar, Brindley and Sharp<sup>[10]</sup>方程

$$\ln\left(\frac{1}{f(a)}\frac{\mathrm{d}a}{\mathrm{d}T}\right) = \ln\left(\frac{A}{\beta}\right) + \frac{E_{a}}{RT}$$
(5)

和 Coats and Redfern<sup>[10]</sup>方程

$$\log\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right) = \log\left(\frac{AR}{E\beta}\right) - \frac{E_{\bullet}}{2.303RT}$$
(6)

来验证活化能。

## 2 实验和结果

## 2.1 实验

用 20~40%净化过的 CO<sub>2</sub> 气体鼓泡碳化 5~10%氢氧化钙悬浮液至 pH 值为 7~8,然后 经过滤、J10C干燥至恒重、320 目过筛而得超细碳酸钙样品(TEM 测定,平均粒径在 40 nm 左 右)。参比样品为 99.99%碳酸钙(上海化学试剂一厂,SEM 测定粒径在 5~20 μm)。热分析过 程采用 Shimadzu 公司的 DT-30 型热分析仪,处于 N<sub>2</sub> 气氛的保护之下。样品均分别以 5,10,20, 50 K/min 的升温速率进行动态实验。

### 2.2 分解机理和动力学参数的确定

对参比碳酸钙和超细碳酸钙分别用方程(3)(ln( $T_{r}^{*}/\beta$ )对  $1/T_{r}$ ,作图,见图 1 和图 2)估算得 到两者的表观平均活化能分别为 207.8 kJ • mol<sup>-1</sup>和 120.5 kJ • mol<sup>-1</sup>。



图 1 参比碳酸钙  $\ln(T_{p}^{2}/\theta) vs 1/T_{p}$  作图 Fig. 1 Reference calcite  $\ln(T_{p}^{2}/\theta) vs 1/T_{p}$ 



采用上述的表观活化能值,分别以参比碳酸钙和超细碳酸钙实验数据 *z*(*a*)对 *a* 作图(如图 3 和图 4 所示)。可见两者都服从 R<sub>1</sub> 机理。



19:3 ペロ結準世界和参臣は教徒(20 K/min)教程。 点

Fig. 3 Master curves of  $z(\alpha)$  and experimental data for reference calcute



[6] + 二(a) 标准曲线和超新碳酸钙(20 K 'min)数据 点

Fig. 4 Master curves of  $z(\alpha)$  and experimental data for nano-particle calcite

为了进一步验证该机理,用参比碳酸钙数据以方程(6)作图。R。机理表现出良好的线性关系。根据Ri反应机理,对于参比碳酸钙,超细碳酸钙的每个升温速率,分别再用方程(5)(微分方法)和方程(6)(积分方法)求出活化能,其结果列于表1。

可见,活化能数值随着升温速率变小而略有增加,但数值离散不大且和非机理方程估算值 也较为吻合。纳米粒径碳酸钙的表观活化能比普通碳酸钙小 70~80 kJ · mol<sup>-1</sup>。

• 227 •

ά. . **Γ**. ₩4

维普资讯 http://www.cqvip.com

#### 表1 参比碳酸钙、超细碳酸钙的活化能

Table 1 Activation Energy of Reference Calcite and Nano-particle Calcite (5, 10, 20, 50 K/min)

sample	heating rate	$K_{a/}(\mathbf{k}J+\mathbf{mol}^{-1})$ differential method achar, brindley and sharp	$E_{a,i}(kJ + mol^{-1})$ integral method coats and redfern
reference calcite	50	190. 4	197.7
reference calcite	20	<b>196</b> , 2	201.7
reference calcite	10	201.2	190. 4
reference calcite	5	. 199. 5	187, 1
nanu-particle calcite	50	125. 0	117.7 -
nano-particle calcite	20	127. 1	117.2
nano particle calcite	10	130- 1	121.4
пало particle calcute	5	129.6	121.5

# 3 结 论

3.1 master plot 和 Coats and Redfern 方程都确证参比碳酸钙和超细碳酸钙热分解符合三维球 对称相界面迁移机理 R<sub>a</sub>,同多数文献的报道符合。同时由于颗粒小,扩散影响小,某些文献中 所提到的 D<sub>i</sub>, D<sub>i</sub> 机理就不合适了。

3.2 用机理方程得到的活化能数值和非机理方程的估算值比较接近,反映出机理和活化能数值的可靠性。普通碳酸钙活化能的测得值约为 200 kJ·mol<sup>-1</sup>左右,和多数文献值相一致<sup>431</sup>。
3.3 纳米级粒径超细碳酸钙的起始分解温度比普通碳酸钙要低,且表观活化能也有明显的降低,约减少 70~80 kJ·mol<sup>-1</sup>。文献中通常把活化能的降低归因于纳米粒子具有较大的表面自由能。但 XRD 实验表明纳米碳酸钙微晶存在着明显的畸变和应力,这也可能是导致纳米碳酸钙比较容易热分解的原因之一。有关粒径变化对 X 射线衍射影响的实验正在进行之中。

致谢:在本论文研究中得到浙江大学分析测试中心吴清洲副教授大力支持。

## 参考文献

[1] Doyle C. D. J. Appl. Polym. Sci. , 1961, 5, 285.

[2] Zsako J. J. Phys. Chem. , 1968. 72, 2406.

[3] Rayeswara R. T. Chem. Eng. Technol. 1990, 19, 373.

[4] Criado J. M. . Malek J. , Ortega A. Thermuchanica Acta, 1989, 147. 377.

[5] Malek J. Thermodemus Acta, 1992, 200, 257.

[6] Gadatla A. M. Thermicchinava Acta, 1985, 95, 179.

[7] Gadalla. A. M. Thermochanuct Acta, 1984, 74, 255.

[8] Múlokozi A. M. Lugwisha E. Thermochamur Acta, 1992, 194, 375.

[9] Zsako J., Arz H. E. Therm. Anad., 1974, 0, 651.

[10]Coats A. W., Redfern J. P. Nature, 1964, 201, 68.

[11]Dollimots D, Ping Tong, Alexander K. Thrmuchanku Acta, 1996, 282/284: 13.

[12]Criado J. M., Ortega A. Thermochimica Acta, 1992, 195; 163.

[13]Freeman E. S., Carroll B. J. Phys. Chem. 1958, 82, 394.

• 229 •

[14]Kissinger H. E., Carroll B. J. Phys. Chem. 1958, 62, 394.

[15]Satava V. Thermochanua Acta. 1971, 2, 423.

[16]Sharp J. H. . Wendworth S. A. Anal. Chem. . 1969, 41, 2060.

## DECOMPOSITION KINETICS OF NANO-PARTICLE CALCITE

YUE Ling-Hai\* SHUI Miao XU Zhu-De

(Department of Chemistry, Zhenning Inversity, Hangthon 310027, Chemi)

The decomposition kinetics of nano-particle calcite is investigated using the master plot method and Coats and Redfern's equation. It is shown that the nano-particle calcite as well as the reference calcite dissociates according to three dimensional phase boundary movement mechanism  $R_3$ . Combined techniques are used to determine the kinetic parameters. A considerable diminution in activation energy  $\dot{E}_4$  up to  $70 \sim 80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  is observed.

Keywords:

nano-particle clacite

non-thermal decomposition kinetics