

187207-257
普资讯 http://www.cqvip.com

研究简报

0614.813

一种确定固相反应机理函数的新方法

——固态草酸镍(II)二水合物脱水过程的非等温动力学

潘云祥^{*} 管翔颖 冯增媛 李秀玉 吴衍荪

(天津师范大学化学系,天津 300074)

关键词: 双外推法
分类号: 643.13

TG-DTA

非等温过程动力学

草酸镍

二水合物

热分解

脱水

0 序

有关典型的草酸盐热分解反应动力学特点的文章相继报道过^[1],它们大多着眼于反应体系在升温过程中物理性质(如体积、表面特征等)的变化,以及对热分解反应的温度区间和分解产物的确定。近年来,有人尝试对草酸盐热分解反应的机理进行确证。广泛采用的方法是 Coats-Redfern 积分法和 Anderson-Freeman 微分法相结合^[2],从众多可能的机理函数中找出最合理的函数式,以便确定反应的机理,在大量的实践中人们发现,只依据一条 TG 曲线(在一个加热速率下获得)来确定机理函数的方法显然是没有考虑到诸多因素都会影响到热分析结果的这一事实。于是提出采用几条 TG 曲线(在几个不同的加热速率下进行实验)来确证反应机理,如此所得的结果也只反映出样品在一定加热速率下的行为。众所周知,固体样品在一定加热速率的热场中升温时,由于样品自身热传导所决定的温度梯度是客观存在的事实,因而样品在实验测定过程中并非时时处于热平衡状态之中。显然,在这种非热平衡状态下得到的动力学参数与其真实值存有一定的偏差,这种偏差随样品加热速率的增大而增大。为此,将加热速率合理地外推为零,计算出此时反应的有关参数即可视为反应体系处于热平衡状态下的行为了。此外,固相反应的机理与气、液相反应相比要复杂得多,它通常包括如下几个基本步骤:(1)吸着现象,包括吸附和解析;(2)在界面上或均相区内原子进行反应;(3)在固体界面上或内部形成新物相的核,即成核反应;(4)物质通过界面和相区的运输,包括扩散和迁移。究竟哪一个步骤能够控制整个反应过程,则因固相反应的类型不同而异。对于包括脱水反应在内的固相热分解反应,可以认为反应最初发生在某些局域的点上(晶体缺陷所在处),随后这些相邻近的分解产物聚集成一个新物相的核,然后核周围的分子继续在核上发生界面反应。旧物相不断消失,新物相不断生长和扩展,直至整个固相分解完毕。由于核的形成活化能大于其生长活化能,因

收稿日期:1998-01-06。 收修改稿日期:1998-07-31。

天津市教委重点学科科研项目

* 通讯联系人。

第一作者:潘云祥,男,58岁,副教授;研究方向:固相化学反应及其动力学规律

此,当核一旦形成,便能迅速地生长和扩展^[3]。由此不难看出,获得热平衡状态下反应体系新物相晶核形成过程的动力学参数是准确判断固相热分解反应机理的根本前提,为此,作者首次提出采用双外推法^[4],即将加热速率 ϕ 外推为零,求得 $E_{\phi \rightarrow 0}$ (实现理论上的热平衡状态)和将样品转化率 α 外推为零(理论上为新物相晶核形成之时),求得 $E_{\alpha \rightarrow 0}$,以 $E_{\phi \rightarrow 0}$ 与 $E_{\alpha \rightarrow 0}$ 相比较,来确定固相热分解反应的最可能机理。本文介绍该方法在 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 脱水过程动力学机理分析中的应用。

1 原理

根据 Coats-Redfern 积分式^[5]

$$\ln \left[\frac{G(\alpha)}{T^2} \right] = \ln \frac{A \cdot R}{\phi \cdot E} - \frac{E}{RT} \quad (1)$$

式中 $G(\alpha)$ 为反应机理函数积分式。常用的不同反应机理的 $G(\alpha)$ 函数积分式列于表1。其中 α 为某温度 T 时样品的失重百分率, A 为指前因子, ϕ 为样品的加热速率($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$), E 为反应的表现活化能。

表1 不同反应机理的 $G(\alpha)$ 函数式
Table 1 $G(\alpha)$ Integral Kinetic Equations for Different Mechanisms

No.	function name	mechanism	symbol	integral equation
1	Parabolic Law	diffusion, 1D	D	α^2
2	Valensi-Barrer eqn.	diffusion, 2D	D_2	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$
3	Ginstling-Broshtein eqn.	diffusion, 3D(column symmetry)	D_3	$(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{3/2}$
4	Jander eqn.	diffusion, 3D(ball symmetry)	D_1	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
5	Anti-Jander eqn.	Diffusion, 3D	D_5	$[(1+\alpha)^{1/3}-1]^2$
6	Zhuralev, Lesokan and Iempelmen eqn.	Diffusion, 3D	D_6	$[1/(1-\alpha)^{1/3}-1]^2$
7		self-catalyzed reaction	A_n	$\ln[\alpha/(1-\alpha)]$
8-12	Avrami-Erofeev eqn.	N and G ($n=1, 1.5, 2, 3, 4$)	A_n	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/n}$
13		shrinkage geometric shape (column symmetry)	R	$1-(1-\alpha)^2$
14		shrinkage geometric shape (ball symmetry)	R_1	$1-(1-\alpha)^3$
15	Mampel Power Law		P_1	α
16	Mampel Power Law		P_2	$\alpha^{1/2}$
17	Mampel Power Law		P_3	$\alpha^{1/3}$
18	Mampel Power Law		P_4	$\alpha^{1/4}$
19	Second order	chemical reaction(2nd order)	C_2	$(1-\alpha)^{-1}-1$
20	One and one half order	Chemical reaction(1 and 1.5 order)	$C_{1.5}$	$(1-\alpha)^{-1.5}-1$
21				$1/(1-\alpha)$
22				$3/(1-\alpha)^2$

式(1)告诉我们,在确定的加热速率下, $\ln \left[\frac{G(\alpha)}{T^2} \right]$ 与 $\frac{1}{T}$ 为直线关系,由其斜率可计算出 E 。在众多的机理函数 $G(\alpha)$ 式中,能体现反应真实行为的 $G(\alpha)$ 式,必然会得到线性关系极佳的直线(以相关系数 r 来表征)。实验数据表明,对于一定的 $G(\alpha)$ 函数积分式而言,依(1)式计算得出的 E, A 值随 ϕ 而异(参见表3)。这显然是由于样品具有一定的热导,致使程序升温所提供的加热速率与样品自身的升温速率不能吻合。因而在反应中样品的自冷和自热效应歪曲了表现活化能^[6],无疑会对反应机理的判别带来偏差。将加热速率外推为零,使样品处于理想的热平衡状态,将会克服掉这种偏差,如此获得的 $E_{\phi \rightarrow 0}$ 值更趋于其真值。

又据 Ozawa 公式^[7]:

$$\lg \phi = \lg \frac{A \cdot E}{R \cdot f(\alpha)} - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT} \quad (2)$$

式中 $f(\alpha)$ 为反应机理函数微分式,其余同前。

式(2)表明,当 α 一定时, $f(\alpha)$ 为定值,则 $\lg \phi$ 与 $\frac{1}{T}$ 呈直线关系。由此可求出对应于不同 α 时的表观活化能 E 。这里 E 随 α 变化的规律因反应类型不同而异。就固相分解反应而言, E 随 α 的增大而减小。如前所述,不同 α 值是新物相晶核生长的不同阶段,因而依(2)式计算的 E 值均是新核生长和扩展不同阶段的活化能。欲求新核形成时的活化能,必须将 α 外推为零才能取得,此即 $E_{\alpha \rightarrow 0}$ 值。以 $E_{\alpha \rightarrow 0}$ 值与 $E_{\alpha \rightarrow 0}$ 值相比较,与之相近的 $E_{\alpha \rightarrow 0}$ 值所代表的 $G(\alpha)$ 式为反应的最可能机理无疑是最有说服力的。

2 实验

2.1 按常规方法制备样品,所用试剂均为 A.R 级。经 X-射线粉末衍射测定,证实样品为 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

2.2 将样品研磨(<60 目),取定量(5.30 mg)样品置于(日)Rigaku 热分析仪中测定。参比物为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,静态空气气氛,加热速率分别为 1、3、5 和 7 $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,得到 TG-DTA 曲线,示于图 1。

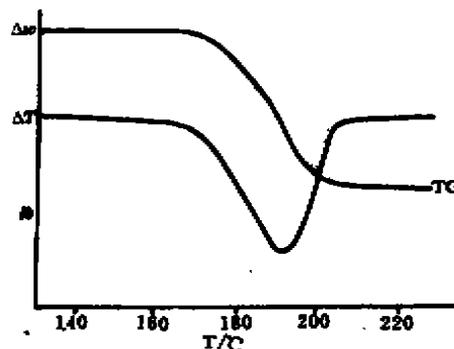


图 1 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 脱水过程 TG-DTA 曲线
Fig. 1 TG-DTA curves of $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dehydration reaction

3 结果与讨论

图 1 表明,样品的脱水过程一步完成。

从不同升温速率下样品脱水反应各 TG 曲线上,采集不同温度 T 时样品的失重率 α ,列于表 2。

表 2 从 TG 曲线得到的基础数据
Table 2 Fundamental Data Obtained from TG Curves

$\phi=1/(^\circ\text{C}/\text{min})$		$\phi=3/(^\circ\text{C}/\text{min})$		$\phi=5/(^\circ\text{C}/\text{min})$		$\phi=7/(^\circ\text{C}/\text{min})$	
α	$T/^\circ\text{C}$	α	$T/^\circ\text{C}$	α	$T/^\circ\text{C}$	α	$T/^\circ\text{C}$
0.13	182.3	0.13	196.6	0.13	199.8	0.13	202.8
0.25	186.9	0.25	201.0	0.19	202.5	0.19	206.9
0.38	190.2	0.31	203.5	0.31	207.6	0.25	209.1
0.50	193.3	0.38	205.7	0.44	211.9	0.38	213.1
0.56	194.6	0.44	207.1	0.56	215.5	0.44	216.3
0.63	195.8	0.50	208.8	0.63	217.0	0.50	218.8
0.69	197.9	0.63	212.0	0.69	219.1	0.63	222.9
0.75	199.7	0.75	214.7	0.81	222.5	0.75	226.7
0.88	201.4	0.88	218.7	0.88	223.8	0.88	233.0
0.94	205.7	0.94	220.0	0.94	228.4	0.94	240.3

将表 2 中的数据分别代入表 1 所示的各反应机理 $G(\alpha)$ 函数积分式中, 运用式(1)进行归一化处理, 求得相应的表观活化能 E , 指前因子 A 及其相关系数 r 。以上计算是在微机上完成的。结果列于表 3。

表 3 不同加热速率下的非等温动力学参数

Table 3 Non-isothermal Kinetic Parameters of the Dehydration Reaction at Different Heating Rate

No.	$\phi=1/(^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$			$\phi=3/(^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$			$\phi=5/(^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$			$\phi=7/(^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$			$\phi=0$	
	$E/$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$\ln A/$ (s^{-1})	r	$E/$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$\ln A/$ (s^{-1})	r	$E/$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$\ln A/$ (s^{-1})	r	$E/$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$\ln A/$ (s^{-1})	r	E	$\ln A$
1	345.91	81.35	-0.9825	306.87	68.78	-0.9854	272.33	59.21	-0.9821	269.13	57.9	-0.9497		
2	384.01	80.82	-0.9889	341.54	77.11	-0.9913	302.88	66.42	-0.9882	296.72	61.25	-0.9938		
3	499.69	93.49	-0.991	355.89	79.33	-0.9933	315.55	68.18	-0.9907	307.44	65.53	-0.9952		
4	431.63	101.98	-0.994	385.15	86.92	-0.9862	341.36	74.83	-0.9916	329.77	71.2	-0.9971		
5	461.52	109.47	-0.9888	411.41	94.17	-0.9948	364.69	80.49	-0.9916	350.83	76.2	-0.992		
6	539.4	130.68	-0.9962	484.25	112.56	-0.9991	428.85	97.31	-0.9996	403.09	89.86	-0.9992		
7	421.91	101.43	-0.9899	361.1	82.88	-0.9903	282.61	62.29	-0.9937	454.24	103.52	-0.9649		
8	237.47	54.2	-0.9962	212.03	45.87	-0.9981	187.34	39	-0.9981	178.34	35.32	-0.9988	241.20	55.95
9	159.46	33.83	-0.994	143.37	28.44	-0.9984	127.11	23.86	-0.999	119.88	21.73	-0.9983	164.46	35.41
10	114.87	22.06	-0.9959	102.03	17.8	-0.9984	89.64	14.29	-0.9979	85.12	12.92	-0.9986	118.24	22.96
11	74	11.15	-0.9956	65.37	8.25	-0.9983	57.08	5.85	-0.9976	51.04	4.91	-0.9985		
12	63.57	5.59	-0.9953	47.03	3.36	-0.9981	40.79	1.52	-0.9974	38.51	11.79	-0.9983		
13	201.23	43.52	-0.9917	177.86	36.24	-0.9939	157.19	30.46	-0.9915	152.7	24.98	-0.9955		
14	211.96	46.26	-0.9938	188.59	38.64	-0.995	166.65	32.52	-0.9943	160.83	30.69	-0.997		
15	169.09	35.84	-0.9817	149.45	29.46	-0.9846	132.14	24.59	-0.98	1311.66	23.93	-0.989		
16	80.68	12.69	-0.9799	70.74	9.4	-0.9828	62.04	6.89	-0.9773	61.28	6.55	-0.9875		
17	510.21	4.77	-0.9779	44.51	2.51	-0.9807	38.68	0.77	-0.9741	38.15	0.53	-0.9856		
18	36.47	0.69	-0.9755	31.39	-1.06	-0.9782	26.99	-2.41	-0.9701	26.59	-2.4	-0.9832		
19	330.75	79.06	-0.9901	298.11	68.27	-0.9962	263.38	58.66	-0.9971	240.65	52.37	-0.9967		
20	73.1	11.47	-0.9104	66.37	9.1	-0.9317	57.57	6.56	-0.9309	46.89	4.57	-0.9344		
21	153.93	33.5	-0.918	140.7	28.91	-0.9384	123.19	24.01	-0.9387	101.88	18.26	-0.9434		
22	415.6	76.78	-0.9215	289.35	67.75	-0.9414	254.43	58.1	-0.9421	241.86	46.82	-0.9473		

由表 3 可以清楚地看出, 相同重量的样品在不同的加热速率下, 其脱水过程具有相同的动力学规律。其中线性关系极佳而动力学参数又符合固相热分解反应一般规律^[8](E 值在 $80\sim 250 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\ln A$ 在 $16.91\sim 69.09 \text{ s}^{-1}$ 范围之内)的为(8)、(9)和(10)式。对此三式, 作 ϕ 外推为零处理, 获得各自的 $E_{\phi\rightarrow 0}$ 及 $(\ln A)_{\phi\rightarrow 0}$ 值(表 3)。

根据表 2 的数据, 作 $\alpha-T$ 图。依(2)式求其不同 α 时的 E 值, 结果列于表 4。为了得到脱水

表 4 不同 ϕ 下 E 随 α 变化关系Table 4 Variation of E for Different α at Series Heating Rate

	$1/(^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$	$3/(^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$	$5/(^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$	$7/(^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
0.85	201.1	217.9	223.9	231.2	124.71
0.8	199.7	216.3	221.8	228.6	128.52
0.75	198.7	215.9	220.2	226.6	131.59
0.7	197.7	213.5	218.8	224.9	134.54
0.65	196.6	212.1	217.2	223.0	137.02
0.55	194.4	209.8	214.7	220.0	139.71
0.5	193.3	208.6	213.3	218.5	141.00
0.45	192.2	207.4	212.0	216.9	141.35
0.4	191.1	206.1	210.4	215.2	145.23
0.35	189.9	205.0	208.9	213.6	146.42
0.3	188.5	203.6	207.4	211.9	146.95
0.25	187.1	201.9	205.5	209.5	151.23
0.2	185.4	200.0	203.4	207.0	154.32
0.15	183.3	197.7	201.0	204.5	155.54
$\alpha\rightarrow 0$					161.18

过程新物相晶核形成的活化能,外推 α 为零,得到 $E_{0 \rightarrow 0}$ 值为 $161.18 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。将其与(8)、(9)和(10)式的 $E_{0 \rightarrow 0}$ 值相比较,只有(9)式的 $E_{0 \rightarrow 0}$ 值($164.46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)与之最为接近。依此,我们可以判定,固态草酸镍(Ⅰ)二水合物脱水过程的机理可用(9)式描述为 $n=1.5$ 的成核与生长过程, $G(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^{1/1.5}$ 。

参 考 文 献

- [1] Brown M. E., Dollimore D., Galwey A. K. *Reaction in the Solid State, Comprehensive Chemical Kinetics*. Elsevier Amsterdam, 1980, 22.
- [2] YU Bai-Ling(于伯龄), JIANG Jiao-Dong(姜胶东) *Practical Thermogravimetry Analysis(实用热分析)* Beijing: Textile-Industry Press, 1990.
- [3] SU Mian-Zeng(苏勉曾) *An Introduction of Solid Chemistry(固体化学导论)*. Beijing: Beijing University Press, 1987.
- [4] PAN Yun-Xiang(潘云祥), GUAN Xiang-Ying(管翔颖) et al *Abstract of Theosis Submitted to the Academic Conference of Thermogravimetry Kinetics and Thermogravimetry(全国热分析动力学和热动力学秋季研讨会论文集摘要集)*. Held in Nanjing, China, 1987, p23.
- [5] Coats A. W., Redfern J. P., *Nature*, 1964, 201, 68.
- [6] Czarnecki J. P., Koga N., Sestakova V., Sestak, J. *J. Thermal Anal.*, 1982, 38, 575.
- [7] Ozawa T., *Bull. Chem. Soc., Japan*, 1965, 38, 1881. *J. Thermal Anal.*, 1970, 2, 30).
- [8] Hu R. Z., Yang Z. Q., Liang Y. J. *Thermochim Acta.*, 1988, 123.

A NEW METHOD DETERMINING MECHANISM FUNCTION OF SOLID STATE REACTION*

—THE NON-ISOTHERMAL KINETIC OF DEHYDRATION OF NICKEL(Ⅰ) OXALATE DIHYDRATE IN SOLID STATE

PAN Yun-Xiang GUAN Xiang-Ying FENG Zang-Yuan LI Xiu-Yu WU Yan-Son
(Department of Chemistry, Tianjin Normal University, Tianjin 300074)

The dehydration of nickel(Ⅰ) oxalate dihydrate in solid state was investigated by TG-DTA techniques. On the basis of Coats-Redfern's and Ozawa's integral equations, the double extrapolate method was suggested, i. e. heating rate Φ and proportion weight loss of a sample α were extrapolated to zero, respectively. Using comparison $E_{0 \rightarrow 0}$ with $E_{0 \rightarrow 0}$ the kinetic mechanism was concluded to be nuclear producing and growing process ($n=1.5$). The intergral function of the mechanism is $[-\ln(1-\alpha)]^{1/1.5}$ and the corresponding kinetic parameters were determined.

Keywords: double extrapolated method TG-DTA non-isothermal kinetic
nickel oxalate