

研究简报

纳米碳酸锌的制备和热分解动力学参数的测定

冯悦兵¹ 卢文庆^{*1} 曹剑瑜¹ 蔡政² 王鹏飞²⁽¹⁾ 南京师范大学材料科学实验室, 化学与环境科学学院, 南京 210097)⁽²⁾ 南京大学固体微结构物理国家重点实验室, 南京 210093)

关键词: 纳米碳酸锌 纳米反应器 活化能 反应级数 粒度分布

分类号: O614.24+1

纳米材料指的是晶粒和晶界等显微构造能达到纳米级尺度水平的一类材料, 介于分子和微米结构之间的原子集合体, 是一种特殊的物质形态, 是最近20年来引起人们高度重视的材料研究领域。因此, 纳米微粒的制备方法也受到了广泛的重视。目前, 已经开发了许多制备纳米粒子的方法^[1-4]。用油包水(W/O)型微乳液制备超细颗粒的方法是近年逐渐发展起来的, 这种方法具有装置简单、操作容易、粒子可控等诸多优点, 在超细颗粒, 尤其是纳米级粒子的制备方面有独特的优点, 已引起了研究人员的广泛关注。

本文采用CTAB(十六烷基三甲基溴化铵)、正丁醇、正辛烷和水溶液的微乳液体系, 制备了纳米级的碳酸锌, 并用粒度测定仪和透射电子显微镜分别对微乳液和碳酸锌纳米粒子进行了表征。用热重(TG)-差热(DTA)方法, 通过对三组以上不同升温速率时的TG-DTA曲线的联合采点分析, 测定了纳米碳酸锌热分解反应活化能 E 和反应级数 n 。

1 热分析原理及方法简介

1.1 Ozawa 方法求活化能 E ^[5,6]

固相反应动力学方程一般写为

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ze^{-E/RT}f(\alpha) \quad (1)$$

在恒定的程序升温速率下, $\beta = dT/dt$, (1)式写成

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{Z}{\beta} e^{-E/RT} f(\alpha) \quad (2)$$

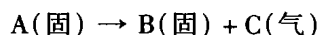
式中: E 为表观活化能, Z 为频率因子, α 称为反应度。 $f(\alpha)$ 是 α 的函数, 它反映了反应的机理。经过一系列推导, 最后得公式:

$$\log \beta = \left[\log \frac{EZ}{R} - \log g(\alpha) - 2.315 \right] - 0.4567 \frac{E}{RT} \quad (3)$$

若保持 α 恒定, $\log g(\alpha)$ 就是一定值, $\log \beta$ 对 $1/T$ 作图就可得到一直线, 从直线的斜率 ($k = -0.4567 E/R$) 即可求得 E 。

1.2 反应级数 n 的求法^[7]

设热分解反应方程式为



反应进度 $x_t = \frac{w_0 - w_t}{w_0 - w_\infty}$, 其中 w_0 、 w_t 和 w_∞ 分别

代表在初始、 t 时刻和终了时的剩余重量, 在恒定的程序升温速率下, $\varphi = dT/dt$, 动力学方程为:

$$\frac{dx}{dT} = \frac{A}{\varphi} e^{-E/RT} (1-x)^n \quad (4)$$

式中 n 是反应级数。

经过一系列推导最后得:

$$1 - x_m = \begin{cases} 1/e & (\text{当 } n=1 \text{ 时}) \\ n^{1/(1-n)} & (\text{当 } n \neq 1 \text{ 时}) \end{cases} \quad (5)$$

给出一系列 n 值, 代入 (5) 式可求得 x_m 值, 然后作出 x_m 与 n 的关系曲线。对于任一给定反应, 只要知道 x_m 值, 便可由曲线求得相应的反应级数 n 。

收稿日期: 2002-11-15。收修改稿日期: 2003-01-08。

南京大学固体微结构物理国家重点实验室资助项目 (No. M011609)。

* 通讯联系人。E-mail: adjin@nju.edu.cn

第一作者: 冯悦兵, 男, 34 岁, 硕士研究生, 讲师; 研究方向: 无机材料化学。

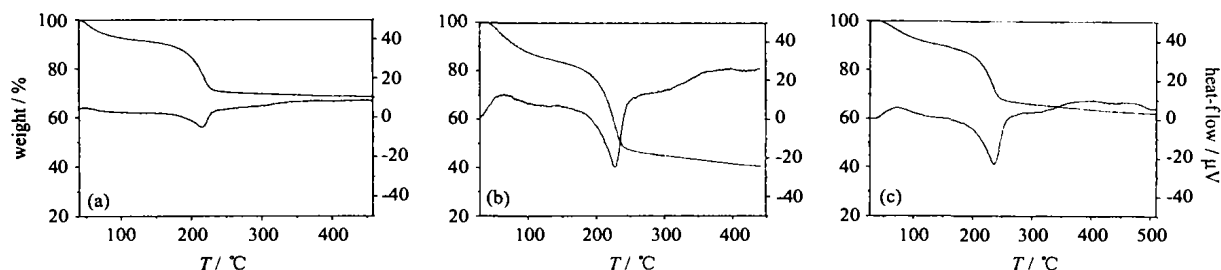


图1 纳米碳酸锌热分解反应的 TG-DTA 曲线

Fig. 1 TG-DTA curves of the thermal decomposition reaction of nanosized zinc carbonate

对于气-固多相反应, x_m 值可通过以下方法获得: 根据 TG 曲线查出 DTA 峰极值点时对应重量, 由初始和终了重量求得 x_m :

$$x_m = \frac{w_0 - w_m}{w_0 - w_f} = \frac{\Delta w_m}{\Delta w_f} \quad (6)$$

即可求得反应级数 n 。

2 实验部分

2.1 纳米碳酸锌的制备

微乳体系由 CTAB(作为表面活性剂)、正丁醇(作为助表面活性剂)、正辛烷(作为连续的油相)和水溶液(作为分散相)组成。分别在三组不同条件下制备了纳米碳酸锌:

(1) 将微乳液 I (由重量百分比为 10% CTAB、10% 正丁醇、44% 正辛烷和 36% $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝酸锌水溶液组成) 和微乳液 II (由重量百分比为 10% CTAB、10% 正丁醇、44% 正辛烷和 36% $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的碳酸铵水溶液组成) 等量混合, 生成的碳酸锌沉淀物用 Beckman L8-80M 型超离心机在 7000rpm 下超离心分离 10min, 然后用 1:1 甲醇和氯仿的混合液洗涤沉淀物, 除去粒子中所有的油和表面活性剂。沉淀物在 50°C 下真空干燥就得到了纳米碳酸锌, 称为 1 号。实验所用的正辛烷为化学纯, 其余药品均为分析纯。

(2) 改变上述微乳液的组成, 将表面活性剂 CTAB 的浓度增大一倍, 仍然保持反应物等量, 后处理条件同(1), 制备出的纳米碳酸锌称为 2 号。

(3) 微乳液组成不变, 只是将反应物之一硝酸锌的浓度增大一倍, 后处理条件同(1), 制备出的纳米碳酸锌称为 3 号。

2.2 TG-DTA 分析

本实验所用的仪器为北京光学仪器厂生产的 WCT-2A 型微机差热天平。用微乳液法制得的纳米

碳酸锌样品初重分别为 5.7mg、5.8mg 和 6.0mg, 相应的升温速率分别为 $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 和 $15^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$; TG 量程为 10mg, DTA 量程为 $50\mu\text{V}$ 。三种不同升温速率所得到的 TG-DTA 热分析曲线示于图 1(a)、(b)、(c) 图相应的升温速率分别为 $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 和 $15^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。其热分解反应为:



3 数据的处理、结果与讨论

3.1 微乳液反胶束内液滴大小的表征

用 3000HS 型马尔文粒度测定仪对含硝酸锌和碳酸铵的 W/O 型微乳液反胶束中水滴的大小进行了表征, 其水滴尺寸分布结果见图 2 和图 3。从图中可以明显看出, 微乳液中水滴大小均匀, 分布很窄, 直径分别在 $6.2 \sim 12.4 \text{ nm}$ 和 $4.9 \sim 7.7 \text{ nm}$ 之间, 非常适合作纳米反应器来制备纳米粒子。

3.2 纳米碳酸锌的粒径大小表征

图 4、图 5 和图 6 分别为 1 号、2 号和 3 号纳米碳酸锌的透射电子显微镜照片, 从照片中可以看到粒子形状为椭球形, 大小均匀, 分散性好, 较少团聚,

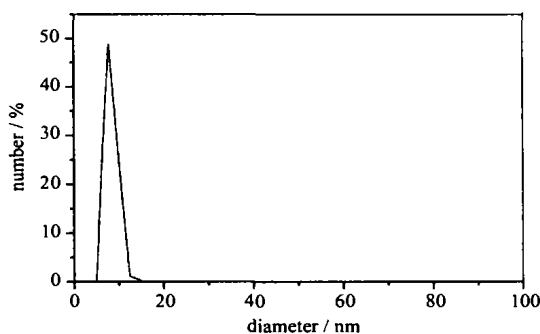


图2 含硝酸锌微乳液液滴尺寸分布图

Fig. 2 Size distribution plot of the droplet in the microemulsion containing zinc nitrate

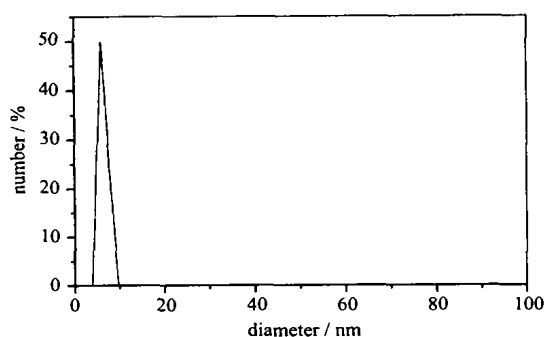


图 3 含碳酸铵微乳液液滴尺寸分布图

Fig. 3 Size distribution plot of the droplet in the microemulsion containing sal volatile

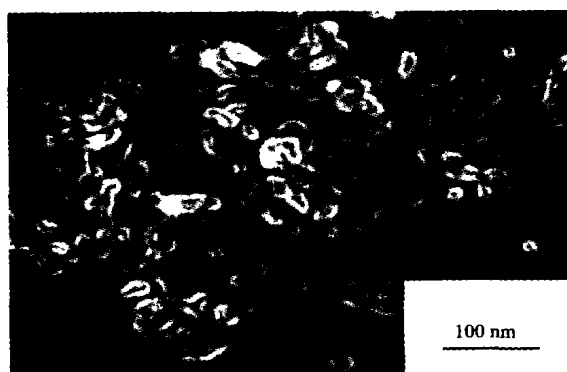


图 4 纳米碳酸锌(1号)的 TEM 照片

Fig. 4 TEM photograph of nanosized zinc carbonate (No. 1)



图 5 纳米碳酸锌(2号)的 TEM 照片

Fig. 5 TEM photograph of nanosized zinc carbonate (No. 2)

粒径分别在 20 ~ 40 nm、6 ~ 10 nm、5 ~ 8 nm 之间。从所得数据可以看出, 分别增加表面活性剂和反应物的浓度均能使最后制得的纳米碳酸锌的粒径明显变小。这是因为纳米粒子的粒径受微乳液水核半径的控制, 而水核半径是由 $w = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{表面活性剂}]$ 决定的, 增大表面活性剂的浓度必将导致水核的减小, 水核的大小直接决定了纳米粒子的尺寸; 而反应物



图 6 纳米碳酸锌(3号)的 TEM 照片

Fig. 6 TEM photograph of nanosized zinc carbonate (No. 3)

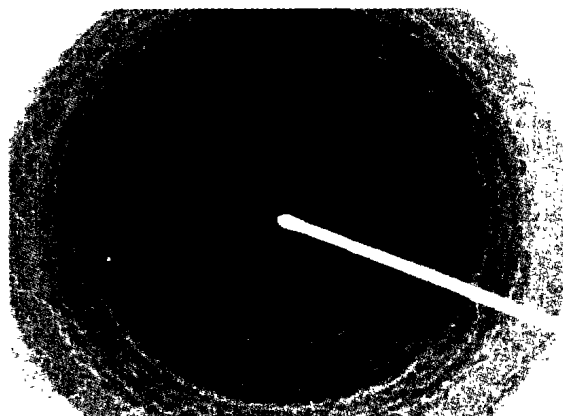


图 7 纳米碳酸锌的电子衍射图

Fig. 7 Electron-diffraction diagram of nanosized zinc carbonate

之一过剩时, 反应物离子碰撞几率增大, 成核过程比反应物等量反应时要快, 生成的纳米粒子粒径也就越小。图 7 为纳米晶碳酸锌的电子衍射图, 其断续或连续的圆环即多晶衍射图案表明在 0.1 μm 聚焦电子束直径范围内有很多颗粒。图 8 是用 LKY-3 型粒度测定仪测得的 1 号纳米碳酸锌的粒度分布图。从图中可以看出, 纳米碳酸锌粒子的分布很窄, 中位径 $D_{50} = 480 \text{ nm}$, 数均粒径 $D_n = 300 \text{ nm}$ 。

注意到由 LKY-3 型粒度测定仪所测出的结果 and 用透射电镜所测出的结果有所不同。前者测得的平均数均粒径在 300 nm 左右, 后者测得的值为 20 ~ 40 nm。原因是在 TEM 的颗粒尺寸测定中, 观察到或测到的常是一次颗粒尺寸; 而 LKY-3 型粒度测定仪的测量方法是离心沉降法, 这种方法所测到的是粉料所有尺寸的颗粒, 包括一次颗粒和团聚体, 且一次颗粒的分布往往测不出来^[8]。实验中用的是 10% 的甘油水溶液作为沉降液, 沉降液的极性可能促进了粒子部分团聚。由这两种测定结果, 还能得到团聚体

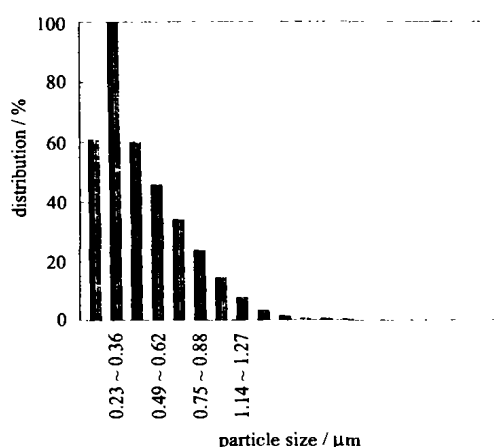


图8 纳米碳酸锌(1号)的粒度分布图

Fig. 8 Diagram of particle size distribution of nanosized zinc carbonate (No. 1)

尺寸的大致信息, 根据团聚系数^[9]的概念:

$$\text{团聚系数} = D_{50} / \bar{D}_{\text{TEM}} = 480 \text{ nm} / 30 \text{ nm} = 16 \quad (7)$$

式中 D_{50} 表示由离心沉降法得到的尺寸频率分布中的中位径, 即 $\varphi = 50\%$ 处的颗粒 (团聚体) 尺寸, $\bar{D}_{\text{TEM}}$ 是由 TEM 法测得的一次颗粒的平均尺寸。根据 1 号样品的测定数据得出其团聚系数为 16, 它表明了团聚体平均尺寸是一次颗粒尺寸的 16 倍。

3.3 求纳米碳酸锌热分解反应的活化能 E

根据纳米碳酸锌热分解前后失重的情况, 分别在 (a)、(b)、(c) 图 TG 曲线上找出分解 50% 时所对应的点, 并通过该点找出温度曲线上所对应的温度。求纳米碳酸锌热分解反应的活化能 E 所需要的有关数据列于表 1。以 $\log \beta$ 对 $1/T$ 作图得到一直线 (见图 9), 由直线的斜率求得 E 等于 $110 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

表1 求纳米碳酸锌热分解反应的活化能 E 所需要的有关数据

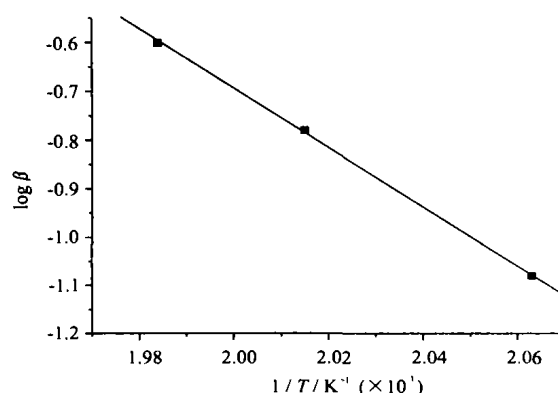
Table 1 Correlation Data Calculated Activation Energy for the Thermal Decomposition Reaction of Nanosized Zinc Carbonate

diagram of thermal analysis	calorific velocity $\beta / (^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{-1})$	$\log \beta$	temperature T / K	$1/T / (\text{K}^{-1} \times 10^{-3})$
(a)	0.0833	-1.08	484.7	2.063
(b)	0.167	-0.777	496.2	2.015
(c)	0.250	-0.602	503.9	1.984

表2 纳米碳酸锌热分解反应的反应级数 n 的确定

Table 2 Determination of the Reaction Order for the Thermal Decomposition Reaction of Nanosized Zinc Carbonate

diagram of thermal analysis	$\Delta W_m / \text{mg}$	$\Delta W_f / \text{mg}$	X_m	$\bar{X}_m$	n
(a)	1.443	2.210	0.653	0.643	0.9
(b)	1.586	2.529	0.627		
(c)	1.690	2.600	0.650		

图9 $\log \beta - 1/T$ 图Fig. 9 Chart of $\log \beta - 1/T$

3.4 求纳米碳酸锌热分解反应的反应级数 n

根据 TG-DTA 曲线和公式 (5) 及 (6), 就可以得到 x_m 和 n 值。有关数据和结果列于表 2。

另外, 由文献^[10]查得普通碳酸锌的热分解温度为 300°C , 而本实验测得纳米碳酸锌的热分解温度均远低于此值, 在 250°C 以下。原因归结为两方面, 首先是由于纳米粒子的粒径小, 表面原子所占比例很大, 导致表面自由能迅速增大, 表面反应活性增加; 其次是由于纳米粒子的体积效应, 即当纳米粒子的尺寸与传导电子的德布罗意波长相当或更小时, 周期性的边界条件遭到破坏, 熔点、光吸收性能、化学活性、催化性能都较普通粒子发生了很大变化^[11]。

4 结 论

在以微乳液为基础的纳米反应器的水滴中合成了纳米级碳酸锌。实验结果表明, 溶有反应物硝酸锌

和碳酸铵的微乳液反胶束中水滴直径分别在 4.9 ~ 7.7 nm、6.2 ~ 12.4 nm 之间;制备出的碳酸锌纳米粒子分散性很好,分布窄,粒子团聚程度小,粒径大小在 5 ~ 40 nm 之间;分别增加表面活性剂和反应物的浓度均能使最后制得的纳米碳酸锌的粒径明显变小。由实验测定结果经过计算得到纳米碳酸锌分解反应的活化能为 $110 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 相应的反应级数为 0.9 级。

参 考 文 献

- [1] CHENG Bao-Rong(程宝荣), LU Wen-Qing(卢文庆), HUANG Jin-Fan(黄锦凡), JIN An-Ding(金安定) *Nanjing Shifan Daxue Xuebao (Chinese Journal of Natural Science Nanjing Normal University)*, **2000**, **23**(1), 49.
- [2] LU Wen-Qing(卢文庆), CHENG Bao-Rong(程宝荣), DENG Hai-Shan(邓海山), CAI Zheng(蔡政), HUANG Jin-Fan(黄锦凡) *Wuhan Daxue Xuebao (Chinese Journal of Natural Science Wuhan University)*, **2000**, **46**, 245.
- [3] Lu W. Q., Cai Z., Feng Y. B. *Frontiers of Solid State Chemistry*, Feng S. H., Chen J. S. Ed., World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd: Singapore, **2002**, p85.
- [4] Hingorani S., Pillai V., Kumar P., Multani M. S., Shah D. O. *Mat. Res. Bull.*, **1993**, **28**, 1303.
- [5] HU Rong-Zu(胡荣祖), SHI Qi-Zhen(史启桢) *Thermal Analysis Kinetics (热分析动力学)*, Beijing: Science Press, **2001**.
- [6] ZHOU You-Ling(周又玲) *Refenxi Jishu Yu Yingyong (Chinese Technique and Application of Thermal Analysis)*, **1986**, 30.
- [7] XU Jie(徐杰), DU Bao-Shi(杜宝石), WANG Wen-Xiang(王文祥) *Wuli Huaxue Xuebao (Chinese J. Phys. Chem.)*, **1991**, **7**(6), 730.
- [8] SHI Jian-Lin(施剑林) *The Technology of Modern Inorganic Nonmetal Materials (现代无机非金属材料工艺学)*. Jilin: Science and Technology Press, **1993**, p99.
- [9] Onoda G. Y. Jr., Hensch L. L. *Ceramic Processing Before Firing*, John Wiley & Sons: New York, **1978**, p153.
- [10] Dean John A., Translated by SHANG Jiu-Fang(尚久方), CAO Shi-Jie(操时杰), XIN Wu-Ming(辛无名), ZHENG Fei-Yong(郑飞勇), LU Xiao-Ming(陆晓明), LIN Chang-Qing(林长青) *Lange's Handbook of Chemistry (兰氏化学手册)*, Beijing: Science Press, **1991**, p4 ~ 126.
- [11] LI Quan(李泉), ZENG Guang-Fu(曾广赋), XI Shi-Quan(席时权) *Huaxue Tongbao (Chemistry)*, **1995**, **6**, 31.

Preparation of Nanosized Zinc Carbonate and its Kinetic Parameters of Thermal Decomposition

FENG Yue-Bing¹ LU Wen-Qing^{*·1} CAO Jian-Yu¹ CAI Zheng² WANG Peng-Fei²

(¹ Materials Science Laboratory, College of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097)

(² National Key Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093)

Nanosized zinc carbonate was prepared in the droplet of nano-reactor based on microemulsion. The influences of the concentration of the surfactant and reactant on the diameter of nanoparticles were studied and the kinetic parameters of thermal decomposition reaction were determined. It can be shown from experimental results, the diameter of the droplet in the microemulsion which have dissolved reactant zinc nitrate and sal volatile is between 4.9 nm and 7.7 nm, 6.2 nm and 12.4 nm, respectively. Nanosized zinc carbonate prepared by the method of microemulsion has shown good dispersion, narrow distribution and light agglomeration. The particle size of nanosized zinc carbonate is between 5 nm and 40 nm, and its kinetic parameters of thermal decomposition reaction-activation energy E and reaction order n are $110 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ and 0.9, respectively.

Keywords: nanosized zinc carbonate nano-reactor activation energy reaction order
particle size distribution