

低热固相反应冷融熔机理和冷溶熔机理的证据

唐新村^{*,1,2} 黄伯云² 贺跃辉²

(¹中南大学化学化工学院,长沙 410083)

(²中南大学粉末冶金国家重点实验室,长沙 410083)

关键词: 低热固相反应; 冷熔融机理; 冷溶熔机理; 丁二酮肟合镍(II)

中图分类号: O611.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-4864(2005)01-0012-03

Evidences of Cold-Melting Mechanism and Cold-Dissolving-Melting Mechanism for Low-heating Solid-state Reaction

TANG Xin-Cun^{*,1,2} HUANG Bo-Yun² HE Yue-Hui²

(¹College of Chemistry and Chemical Engineering, Center South University, Changsha 410083)

(²State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Center South University, Changsha 410083)

Abstract: The cold-melting mechanism and the cold-dissolving-melting mechanism were further studied by TG/DTA and in situ micro-photographs techniques with the mixture of dimethylglyoxime and $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, and the mixture of dimethylglyoxime and anhydrous $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ as the modeled reactive examples. The endothermic peaks on the DTA curves at about 38 °C revealed the formation process of the cold-melting layer and cold-dissolving-melting layer on the surface of reactant particles. Further, the cold-melting state and the cold-dissolving-melting state were observed by the micrographs. These results provided the direct evidences for the theories of cold-melting mechanism and the cold-dissolving-melting mechanism.

Key words: low-heating solid-state reaction; cold-melting mechanism; cold-dissolving-melting mechanism; nickel dimethylglyoximate

低热固相反应作为一种高效、绿色的合成方法,在配位化合物、纳米材料、金属簇合物以及复合金属氧化物的合成中已经得到了广泛的应用^[1-7]。然而,到目前为止人们对低热固相化学反应的微观机制尚处于初步探索阶段,尤其是室温或近室温条件下反应物分子之间的固相扩散机制问题^[8,9]。针对扩散问题,在前期的研究中提出了低热固相反应的冷融熔机理(对不含结晶水的反应体系)和冷溶熔机理(对含结晶水的反应体系)^[9],并将传统的四步反应机理(扩散、反应、成核、生长)扩展到五步反应机理(冷融熔/

或冷溶熔、扩散、反应、成核、生长)。冷融熔(或冷溶熔)机理的核心思想即低热固相反应经历了一个非固相的过程,扩散和反应主要在反应物颗粒表面形成的微融熔区/或微溶熔区中进行,从而对室温或近室温条件下固相物质间的快速反应在动力学方面给予合理的解释。然而,前期的研究并未对该机理给出有效的证据^[9]。本文以丁二酮肟和水合醋酸镍及无水醋酸镍的反应为模板^[10],通过对表面微冷融熔层(或表面微溶熔层)形成过程中吸热效应的观察,为低热固相反应的冷融熔机理和冷溶熔机理提供了有

收稿日期:2004-08-13。收修改稿日期:2004-10-10。

国家自然科学基金资助项目(No.20406024),中南大学博士后基金资助项目(No.76600)。

*通讯联系人。E-mail: tangxincun@163.com

第一作者:唐新村,男,34岁,副教授;研究方向:固相反应、电化学和无机非金属材料。

力的证据。

1 实验部分

1.1 试剂

四水合醋酸镍(分析纯),丁二酮肟(分析纯),市售。无水醋酸镍由四水合醋酸镍(分析纯)在 100 ℃, 0.8 MPa 真空下干燥 18 h 得到。

1.2 分析表征

热重/差热分析采用 NETZSCH-449C 型热分析仪,氮气气氛,氧化铝参比,升温速率为 $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 室温 30 ℃;实验时先将反应物在玛瑙研钵中单独研磨 20 min 左右,按丁二酮肟和镍离子物质的量之比 2:1 称量后,在小试管中上下翻滚混合 8 次,立即进行 TG/DTA 测试,中间停留时间不超过 15 s。显微摄像跟踪是将数码相机(OLYMPUS C-5000ZOOM, 500 万像素)装配到显微熔点仪(放大倍数 40 倍)上进行。

2 结果与讨论

根据冷熔融(对不含结晶水的反应体系)和冷溶熔(对含结晶水的反应体系)的五步反应机理^[9],低热固相反应必须在低于正常熔点(或结晶水释放温度)下,在反应物颗粒表面形成微融熔层(或微溶熔层)。由于表面微融熔层(或表面微溶熔层)的形成是一个相变过程,因此必然伴随一个吸热效应。当这一吸热效应在与反应的放热效应反差不大的情况下,在实验中应该可以通过热分析手段跟踪到这一吸热过程。

图 1 为丁二酮肟与 $\text{Ni}(\text{Ac})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 粉末混合物的 TG/DTA 曲线。从 DTA 曲线明显可以观察到在室温到 55 ℃之间存在一个明显的吸热峰,由于纯的丁二酮肟粉晶与纯的 $\text{Ni}(\text{Ac})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 粉晶在该温度范围内是稳定的,不存在相变热。丁二酮肟粉晶与 $\text{Ni}(\text{Ac})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的反应如下:



L 为丁二酮肟酸根离子。从整个反应分析上述反应过程中热效应来源,有以下五个方面:(1) 结晶水释放,形成表面微溶熔层,表现为吸热,不失重;(2) 表面微溶熔层中的水分子从体系中析出,表现为吸热,失重;(3) 丁二酮肟与醋酸镍发生化学反应,表现为放热,不失重;(4) 反应生成的醋酸分子从体系中析出,表现为吸热,失重;(5) 产物的成核生长,表现为放热,不失重。从 TG 曲线可以看出从室温到 60 ℃之间并没有失重平台,表明在该温度段中没有水分

子和反应生成的醋酸分子从体系中析出,因此该吸热峰是由结晶水释放形成表面微溶熔层所致。从 60~100 ℃之间的大吸热峰伴随着明显的失重,是由水分子和反应生成的醋酸分子从体系中析出所致。图 1 中 DTA 曲线上的吸热峰为含结晶水体系发生低热固相反应的冷溶熔机理提供了有力证据。

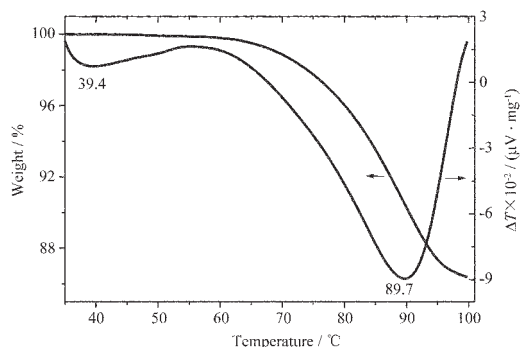


图 1 丁二酮肟与 $\text{Ni}(\text{Ac})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 粉末物质的量之比 2:1 的混合物的 TG/DTA 曲线

Fig.1 TG/DTA curves of the powder mixture of dimethylglyoxime and $\text{Ni}(\text{Ac})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ with the molar ratio as 2:1

图 2 为丁二酮肟与无水 $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ 粉末混合物的 TG/DTA 曲线。丁二酮肟与无水 $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ 的反应如下:



L 为丁二酮肟酸根离子。尽管体系没有结晶水,但图中的 DTA 曲线在室温到 50 ℃之间也存在一个明显的吸热峰。从反应方程式(2)分析反应过程中热效应来源,有以下源有以下四个:(1) 反应物融熔形成表面微融熔层,表现为吸热,不失重;(2) 丁二酮肟与醋酸镍发生化学反应,表现为放热,不失重;(3) 反应

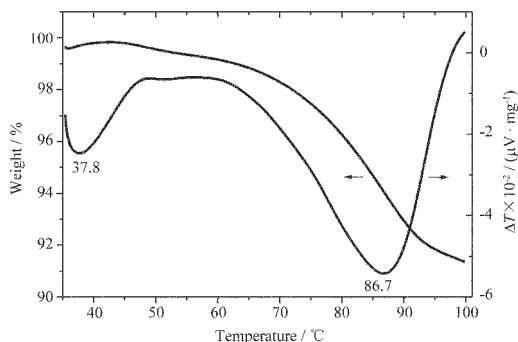


图 2 丁二酮肟与无水 $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ 粉末物质的量之比 2:1 的混合物的 TG/DTA 曲线

Fig.2 TG/DTA curves of the powder mixture of dimethylglyoxime and anhydrous $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ with the molar ratio as 2:1

生成的醋酸分子从体系中析出,表现为吸热,失重;(4)产物的成核生长,表现为放热,不失重。从 TG 曲线看出从 45 °C 才开始出现失重,因此室温到 50 °C 之间的吸热峰是由反应物熔融形成表面微熔融层所致。从 60~00°C 之间的吸热峰伴随着明显的失重,是由反应生成的醋酸分子从体系中析出所致。图 2 中 DTA 曲线上的吸热峰为不含结晶水体系发生低热固相反应的冷熔融机理提供了有力证据。

对比图 1 和图 2 中的 TG 曲线,含结晶水体系的起始失重温度比不结晶水体系要高出了近 15°C,这是由于醋酸分子与水的相互作用的结果。而图 1 和图 2 中的 DTA 曲线都没有反映出丁二酮肟与醋酸镍发生化学反应的放热峰,表明该反应放热效应较小,完全被水和醋酸分子析出的吸热效应所覆盖。可以预见,对于反应放热效应很大的体系,表面微熔融层(或表面微溶熔层)形成过程所伴随一个吸热效应则可能完全或部分被反应放热效应所覆盖。

为了进一步直观地观察低热固相反应中的非固相过程,我们采用显微摄影技术跟踪整个反应过程。图 3 为典型的显微照片,白色为丁二酮肟,蓝色为醋酸镍(含结晶水和不含结晶水都是蓝色),红色为丁二酮肟合镍(II),以丁二酮肟和醋酸镍的反应作为机理研究的模板,正是基于原料与产物之间颜色鲜明反差上的考虑。反应物混合初期,含结晶水体系 and 不含结晶水体系的颜色、状态基本没什么差别,都大致如图 3a 所示。随着反应的进行,含结晶水体系释放的结晶水使体系变潮湿,带粘稠状,室温下在玛瑙研钵中研磨 5 min 的显微照片如图 3b 所示;而于含结晶水体系带潮状,但不粘稠,研磨 5 min 的显微照片如图 3c 所示。这些照片进一步表明低热固相反应并非纯粹的固相反应,中间经历了一个非固相过程,反应物分子间的扩散主要在非固相区进行,从而导致室温或近室温下的固相反应也能快速进行。

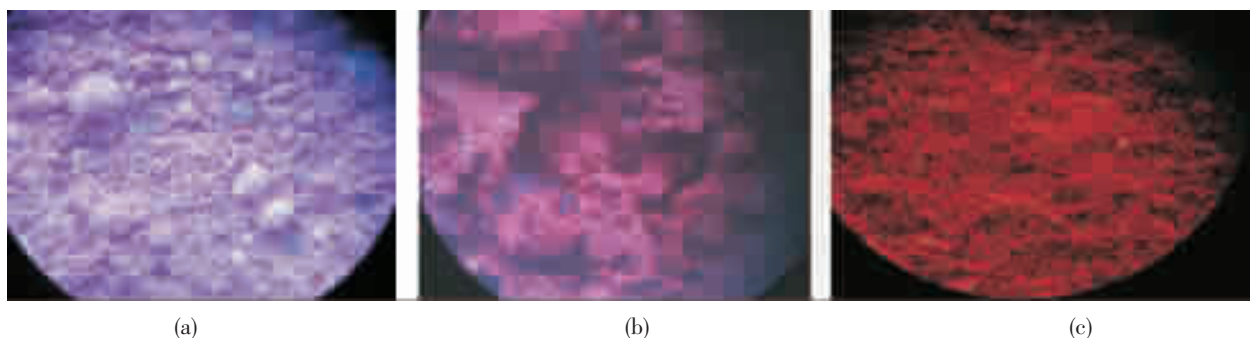


图 3 反应过程中的显微摄影照片($\times 40$ 倍) (a) 反应物刚混合时; (b) 丁二酮肟与 $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 研磨 5 min; (c) 丁二酮肟与 $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ 研磨 5 min

Fig.3 Micro-photographs ($\times 40$) taken in the reactive process for: (a) reactants just mixed; (b) mixture of dimethylglyoxime and $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ground for 5 min; (c) mixture of dimethylglyoxime and anhydrous $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ ground for 5 min

参考文献:

- [1] ZHOU Yi-Ming (周益明), XIN Xin-Quan (忻新泉). *Wuji Huaxue Xuebao* (Chinese J. Inorg. Chem.), **1999**, **15**(3):273~292
- [2] Xin X, Zheng L. *J. Solid State Chem.*, **1993**, **106**:451~460
- [3] JIA Dian-Zeng (贾殿赠), YU Jian-Qun (余建群), XIA Xi (夏熙). *Kexue Tongbao* (Chinese Sci. Bull), **1998**, **43**:172~174
- [4] ZHOU Yi-Ming (周益明), YE Xiang-Rong (叶向荣), LI Dao-Hua (李道华), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao* (Chem. J. Chinese Universities), **1999**, **20**:361~363
- [5] TANG Xin-Cun (唐新村), HE Li-Ping (何莉萍), CHEN Zong-Zhang (陈宗璋), et al. *Wuji Huaxue Xuebao* (Chinese J. Inorg. Chem.), **2002**, **18**(6):591~596
- [6] TANG Xin-Cun (唐新村), HE Li-Ping (何莉萍), CHEN Zong-Zhang (陈宗璋), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao* (Chem. J. Chinese Universities), **2003**, **24**:576~579
- [7] HUANG Yu-Dai (黄玉代), LI Juan (李娟), JIA Dian-Zeng (贾殿赠). *Wuji Huaxue Xuebao* (Chinese J. Inorg. Chem.), **2004**, **20**(7):837~840
- [8] Kaupp G, Schmeyer J. *J. Boy. Chemosphere*, **2001**, **43**:55~61
- [9] TANG Xin-Cun (唐新村), HUANG Bo-Yun (黄伯云), HE Yue-Hui (贺跃辉), et al. *Wuji Huaxue Xuebao* (Chinese J. Inorg. Chem.), **2004**, **20**(7):795~800
- [10] ZHENG Li-Min (郑丽敏), ZHANG Wei-Hua (张卫华), XIN Xin-Quan (忻新泉). *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao* (Chem. J. Chinese Universities), **1992**, **13**(10):1205~1208