

AgO 修饰硅藻土基多孔陶瓷复合材料的制备及热分解非等温动力学

冯拉俊¹ 沈文宁^{*1} 冯 慧² 郭美娟¹

(¹ 西安理工大学材料学院, 西安 710048)

(² 陕西省动物研究所, 西安 710032)

摘要: 采用化学氧化法, 以过硫酸钾为氧化剂制备了 AgO 修饰硅藻土基多孔陶瓷复合材料, 用 XRD、XPS、压汞仪对制备的复合材料进行表征, 借助热重法和线性升温理论对复合材料的热分解过程和热分解动力学进行研究。结果表明, AgO 修饰硅藻土基多孔陶瓷复合材料具有晶体结构, 主要由正方晶系方石英和单斜晶系 AgO 组成; 复合材料平均孔直径为 3.862 μm , 中值孔直径为 0.354 μm , 表观密度为 1.794 $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, 孔隙率为 57.985%; 复合材料中 AgO 的分解分两步, 在 158 $^{\circ}\text{C}$ 开始分解成 Ag₂O, 更高温度时进一步分解成 Ag; AgO 分解服从核生成和核成长机理, 其表观活化能为 136.94 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 反应频率因子为 $2.48\times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ 。同参比 AgO 粉末相比, 复合材料中 AgO 的热稳定性提高。

关键词: AgO; 硅藻土; 多孔陶瓷; 热分解; 动力学

中图分类号: O614.12; TQ139.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)12-2353-09

Preparation and Kinetics of Thermal Decomposition of Silver Peroxide Decorated Diatomite-Based Porous Ceramic Composite

FENG La-Jun¹ SHEN Wen-Ning^{*1} FENG Hui² GUO Mei-Juan¹

(¹School of Material Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

(²Shaanxi Institute of Zoology, Xi'an 710032, China)

Abstract: Silver peroxide decorated diatomite-based porous ceramic composite was prepared by chemical oxidation method using potassium persulfate as oxidant and characterized by X-ray diffraction, X-ray photo electron spectroscopy and mercury injection apparatus. The process and kinetic behavior of thermal decomposition of the composite prepared were studied by means of thermogravimetry and linear temperature theory. The results show that the silver peroxide decorated diatomite-based porous ceramic composite prepared has crystal structure and is mainly made up of tetragonal christobalite and monoclinic silver peroxide. And the average pore diameter, median pore diameter, apparent density and porosity of the composite are 3.862 μm , 0.354 μm , 1.794 $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ and 57.985% respectively. Silver peroxide in the composite decomposes at 158 $^{\circ}\text{C}$ along with the formation of silver oxide followed by decomposing into silver at higher temperature. The mechanism of decomposition reaction is random nucleation and subsequent growth (A1), and the apparent activation energy and reaction frequency factor are 136.94 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ and $2.48\times 10^{14} \text{ s}^{-1}$, respectively. Compared with reference silver peroxide powders, the thermal stability of silver peroxide in the composite rises.

Key words: silver peroxide; diatomite; porous ceramic; thermal decomposition; kinetics

收稿日期: 2011-06-08。收修改稿日期: 2011-09-01。

陕西省教育厅专项科研计划(No.2010JK751)和西安理工大学优秀博士研究基金(No.101-211105)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: shenwenning@qq.com, Tel: 13152075522

超细 AgO 具有强氧化性、无毒性及广谱快速杀菌能力,在水处理以及抗菌消毒领域具有广阔的应用前景^[1-6]。已经有人对超细颗粒的抗菌效果及其在饮用水净化、游泳池消毒的应用进行研究^[7-8]。超细 AgO 杀菌所需剂量极小,研究表明浓度为 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 AgO 与细菌接触作用 30 min,其杀菌率超过 99.9%^[9-10]。然而,在饮用水净化和游泳池消毒等应用中单独使用超细 AgO,存在 AgO 流失严重和小剂量粉末不能均匀分散等缺点,导致杀菌效率降低、处理费用升高,限制了超细 AgO 的实际应用。近年来,以活性炭^[11-13]、硅藻土^[14-16]、硅藻土基多孔陶瓷^[17]等多孔吸附材料为载体,通过化学或物理方法,分别将纳米 Ag、TiO₂ 颗粒固载在多孔吸附材料上,在抗菌消毒和废水处理方面取得很大成果,不仅解决了功能性催化剂应用存在的难题,Ag 的杀菌性能和 TiO₂ 的光催化性能也取得了良好的效果,为实现 AgO 的实际应用提供了可能性。硅藻土基多孔陶瓷具有化学和热稳定性、吸附能力强等优点,且原料来源广泛、价格低廉,是好的载体材料^[18-22]。为此,本文以硅藻土为原料,采用低温烧结工艺制得成本低廉的硅藻土基多孔陶瓷;然后以多孔陶瓷为载体,采用化学氧化法直接制备 AgO 修饰硅藻土基多孔陶瓷复合材料,以解决超细 AgO 粉末在杀菌消毒应用时流失严重、分散困难、费用高的问题;鉴于超细 AgO 及其复合材料在杀菌和存储过程存在热稳定性问题,本文通过热重法和线性升温理论研究了 AgO 修饰硅藻土基多孔陶瓷复合材料的热分解动力学,为 AgO 复合材料的存储和应用提供理论基础。

1 实验部分

1.1 实验试剂

硅藻土粉体(化学纯,天津天大化学试剂厂),硝酸银(分析纯,西安有色金属研究所),过硫酸钾(分析纯,天津天力化学试剂公司),氢氧化钾(分析纯,天津天力化学试剂公司),无水碳酸钠(分析纯,天津北方天医化学试剂厂),聚丙烯酰胺(分析纯,天津科密欧化学试剂公司),聚乙烯醇(分析纯,天津科密欧化学试剂公司),硫酸亚铁铵(分析纯,天津市化学试剂三厂),去离子水为实验室自制。

1.2 硅藻土基多孔陶瓷的制备

首先用去离子水清洗硅藻土并过滤,然后置于马弗炉中在 550 ℃煅烧 2 h,随炉冷却待用。将煅烧处理的硅藻土与胶液混合成湿粉料,其中硅藻土与

胶液质量比为 2:3,胶液的配制配方为:水、碳酸钠、聚丙烯酰胺、聚乙烯醇的质量比为 1 000:67:6:4,将混合好的湿粉料挤压成 Φ 为 6 mm 的圆柱状样品。成型后样品在 50 ℃干燥 6 h,然后放入马弗炉内在 950 ℃煅烧 0.5 h,随炉冷却得到硅藻土基多孔陶瓷。将制备的多孔陶瓷截成直径为 6 mm、高约 4~8 mm 的近圆柱状颗粒。

1.3 AgO 修饰多孔陶瓷复合材料的制备

采用直接化学氧化法制备 AgO 修饰硅藻土基多孔陶瓷复合材料。首先配制 $2.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 AgNO₃ 溶液 25 mL, $0.85\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 K₂S₂O₈ 溶液 100 mL 和 $4.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KOH 溶液 50 mL 待用。在室温条件下将 10 g 硅藻土基多孔陶瓷颗粒浸入 AgNO₃ 溶液中 96 h。将吸附 Ag⁺ 的多孔陶瓷颗粒与剩余 AgNO₃ 溶液过滤分离,测试 Ag⁺ 的吸附量。将 K₂S₂O₈ 溶液移入 500 mL 三口球形反应器中并置于恒温水浴锅内,保持水浴锅温度 $(60\pm 1)\text{ }^{\circ}\text{C}$,在搅拌的条件下将分离的多孔陶瓷颗粒加入反应液中反应 2 min,然后滴加 KOH 溶液,滴加完毕后反应 1 h。待反应完成后将产物清洗、过滤,然后在 70 ℃干燥 4 h,得到 AgO 修饰硅藻土基多孔陶瓷复合材料。同时,以 K₂S₂O₈ 为氧化剂,根据文献^[23]方法制备参比 AgO 粉末。

1.4 表征

根据亚锰离子氧化还原法^[24]测定 AgO 修饰多孔陶瓷复合材料中 AgO 含量。先将复合材料用研钵研碎,然后称取 0.1 g 试样于 200 mL 三角瓶中,加入 20 mL 5% MnSO₄~25% H₃PO₄ 溶液,立即用电磁搅拌器搅拌 10 min,取下洗涤瓶壁,用 $0.028\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸亚铁铵标准溶液滴定至试液呈淡红色,加入 1 滴苯代邻氨基苯甲酸指示剂,继续滴定至淡黄色终点,并按式(1)计算 AgO 含量。

$$\omega_{\text{AgO}} = \frac{C \times V \times \frac{123.83}{1000}}{m} \times 100\% \quad (1)$$

式中, C 为硫酸亚铁铵标准溶液的物质的量浓度, V 为其滴定体积(mL), m 为试样质量(g)。

采用日本岛津 XRD-7000S 型 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD) 表征产物的物相组成和晶体结构, X 射线源为 Cu K α ($\lambda=0.15418\text{ nm}$), 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 石墨单色滤波器, 衍射角 2θ 的扫描速度为 $10^{\circ}\cdot\text{min}^{-1}$, 扫描角度范围为 $20^{\circ}\sim 80^{\circ}$ 。测试前复合材料样品经过研磨并过 150 目筛, 得到尺寸小于 $100\text{ }\mu\text{m}$ 的粉末, 然后利用粉末衍射法进行

XRD 测试。

采用日本株式会社 JSM-6700F 型扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM)观察煅烧处理硅藻土表面形貌和孔大小,测试前在样品表面溅射一层 Pt 膜,加速电压分别为 10 kV 和 20 kV。

采用美国 Micromeritics 公司的 AutoPore IV 9500 全自动压汞仪测定硅藻土基多孔陶瓷和 AgO 修饰硅藻土基多孔陶瓷复合材料的孔径分布、比表面积、平均孔径和孔隙率。

采用英国 Kratos 公司 AXIS ULTRA 型 X 射线光电子能谱仪(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)分析元素结合状态,激发源为 Al $K\alpha$ (1 486.7 eV),辐射功率 150 W,分析室真空优于 2×10^{-8} Pa,以玷污碳 C1s($E_b=284.8$ eV)做能量参考,测试高分辨谱通道能量为 20 eV。测试前将复合材料颗粒表面磨平,直接固定在试样台上进行 XPS 测试。由 XPS 定量分析原理可得^[25],银元素的不同价态物质的相对物质的量百分含量(ω)为:

$$\omega_{\text{AgO}} = I_{\text{AgO}} / (I_{\text{AgO}} + 0.5I_{\text{含银碳酸盐}}) \quad (2)$$

式中,强度 I_{AgO} 、 $I_{\text{含银碳酸盐}}$ 指通过软件包对谱峰进行积分分析得到的相应谱峰下的面积。

采用 WRT-3P 型微量热天平仪在不同的升温速率下对样品进行热重测试,测试气氛为空气,对应的升温速率分别为 5、10、15、20 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,温度范围为 0~600 $^{\circ}\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 AgO 修饰硅藻土基多孔陶瓷复合材料

2.1.1 XRD 分析

图 1 为制备的硅藻土基多孔陶瓷和 AgO 修饰硅藻土基多孔陶瓷复合材料的 XRD 图。由图 1 可见硅藻土基多孔陶瓷和复合材料的衍射峰尖而窄且峰形规整,表明硅藻土基多孔陶瓷和 AgO 修饰多孔陶瓷复合材料具有良好的结晶性。硅藻土基多孔陶瓷在 21.86° 、 28.32° 、 31.30° 、 35.90° 处出现强衍射峰,分别对应于 PDF 卡片号为 No.39-1425 的正方晶系方石英(101)、(111)、(102)、(200)晶面;在硅藻土基多孔陶瓷上负载 AgO 后,合成的复合材料在 2θ 为 21.82° 、 28.30° 、 31.22° 、 35.96° 处出现强衍射峰,属于正方晶系方石英的衍射峰;此外,AgO 修饰的复合材料还在 2θ 为 32.32° 、 34.18° 、 37.18° 、 39.43° 处出现衍射峰,对应于 PDF 卡片号为 No.43-1038 的单斜 AgO($\bar{1}11$)、(002)、(111)、(202)晶面。结果表明,通过

化学氧化反应可以将硅藻土基多孔陶瓷颗粒吸附的 Ag^+ 氧化,从而在硅藻土基多孔陶瓷上负载 AgO 晶粒且不改变硅藻土基多孔陶瓷的物相组成和晶体结构,说明制备的硅藻土基多孔陶瓷具有化学稳定性。采用亚锰离子氧化还原法测试复合材料中 AgO 含量,得到 AgO 修饰硅藻土基多孔陶瓷复合材料中 AgO 含量为 18.5%。

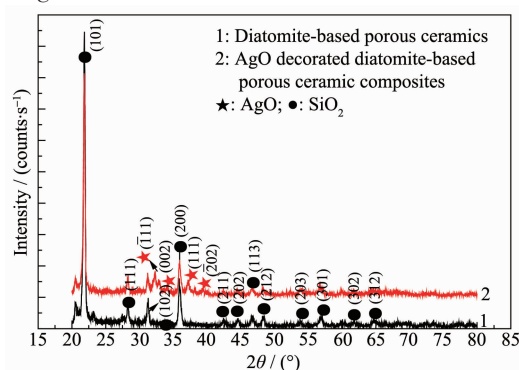


图 1 硅藻土基多孔陶瓷和 AgO 修饰多孔陶瓷复合材料的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of diatomite-based porous ceramic and AgO decorated porous ceramic composite

2.1.2 XPS 分析

为了进一步验证制备的 AgO 修饰硅藻土基多孔陶瓷复合材料主要由方石英和 AgO 组成,借助 XPS 对产物的 Si、Ag 和 O 元素进行高分辨扫描。图 2 为复合材料经修正和计算机拟合后得到的 $\text{Si}2p$ 、 $\text{Ag}3d$ 和 $\text{O}1s$ 高分辨谱。由图 2 可见,复合材料中 Si 元素只存在一种结合状态,而 Ag 和 O 元素存在多种结合状态。图 2(a)中 $\text{Si}2p$ 的结合能为 103.25 eV,对应于结晶方石英,同时图 2(c)中结合能为 532.5 eV 的 $\text{O}1s$ 峰与标准手册中结晶 SiO_2 的结合能一致,所以复合材料中 Si 以结晶方石英形式存在;图 2(b)中结合能为 368.1 eV 的 $\text{Ag}3d_{5/2}$ 峰与 Gerenser^[26]报道的 AgO 结合能一致,同时图 2(c)中结合能为 529.3 eV 的 $\text{O}1s$ 峰与标准手册中 AgO 的结合能一致,所以复合材料中 Ag 主要以 AgO 形式存在;结合能为 367.5 eV 的 $\text{Ag}3d_{5/2}$ 峰与含银碳酸盐一致,同时在该物质的 $\text{O}1s$ 谱图中也有含银碳酸盐物质的峰存在(530.8 eV),所以复合材料中也有含银碳酸盐,根据式(2)可得含银碳酸盐在银化合物中的含量为 0.93%。以上结果说明通过化学氧化法能够将大部分吸附在多孔陶瓷上的 Ag^+ 氧化成 AgO。含银碳酸盐的形成是由 AgO 表面氧原子与大气中 CO_2 反应引起的,这是所有银氧化物的共有现象^[6]。但是在

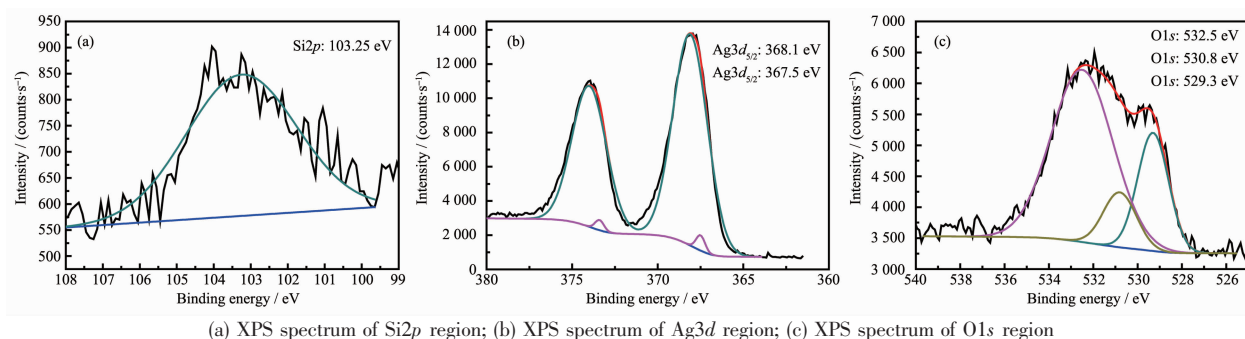


图 2 AgO 修饰多孔陶瓷复合材料的 Si2p、Ag3d 和 O1s 区的 XPS 谱

Fig.2 XPS spectra of the Si2p, Ag3d and O1s regions of AgO decorated porous ceramic composite

复合材料的 XRD 图中未发现有含银碳酸盐的衍射峰存在,这是由于碳酸盐物质在复合材料中含量极小,低于 XRD 的检测下限。

2.1.3 宏观形貌分析

图 3 为硅藻土基多孔陶瓷和 AgO 修饰硅藻土基多孔陶瓷复合材料的数码宏观照片。由图 3 可见,负载 AgO 后多孔陶瓷的颜色由白色变为灰黑色。多孔陶瓷的颜色变化可能是由黑色的 AgO 颗粒在硅藻土基多孔陶瓷表面及孔隙中沉积引起。这也说明了通过化学氧化反应已经在多孔陶瓷上负载了 AgO。由图中还可以发现,负载 AgO 后多孔陶瓷的体积比未负载多孔陶瓷变小。这可能是由于多孔陶瓷的孔隙和表面吸附了 Ag^+ , Ag^+ 氧化生成的 AgO 结晶使多孔陶瓷受到了向外张力的作用,再加上反应过程的强烈搅拌作用使得多孔陶瓷破碎或部分剥落。

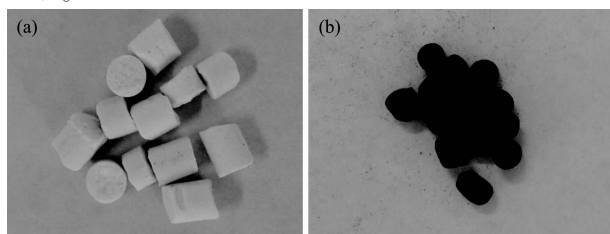
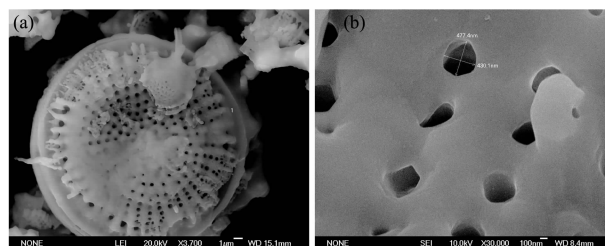


图 3 硅藻土基多孔陶瓷和 AgO 修饰多孔陶瓷的宏观形貌

Fig.3 Macro morphologies of diatomite-based porous ceramic (a) and AgO decorated porous ceramic composite (b)

2.1.4 微观形貌和孔结构分析

图 4 为经 550 °C 煅烧 2 h 处理的硅藻土扫描图片。由图 4(a) 可见,煅烧处理硅藻土具有圆盘状形貌,在表面分布有大量的直径在 0.25~0.7 μm 的孔,属于大孔。将图 4(a) 局部放大至 30000 倍后得到图 4(b),由图 4(b) 可见孔为近圆形、直径约为 477 nm。



(a) SEM image under 3700 times magnification; (b) SEM image under 30000 times magnification

图 4 550 °C 煅烧 2 h 后硅藻土的 SEM 照片

Fig.4 SEM images of diatomite after calcined at 550 °C for 2 h

图 5 为压汞法测试的硅藻土基多孔陶瓷和 AgO 修饰多孔陶瓷复合材料的孔径分布。由图 5 可以看出制备的硅藻土基多孔陶瓷的孔径分布在 0.675~40 μm 之间,大部分孔集中在 11 μm 左右,说明经过 950 °C 煅烧后硅藻土颗粒表面大部分孔受到破坏,在高温下可能熔融堵塞;负载 AgO 后陶瓷复合材料的孔径分布在 0.017~5 μm 和 5~21 μm 之间,大部分孔集中在 3 μm 和 11 μm 左右。相比于未负载的多孔陶瓷,AgO 负载后多孔陶瓷复合材

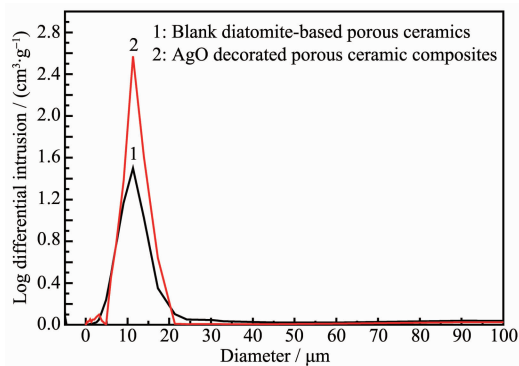


图 5 硅藻土基多孔陶瓷和 AgO 修饰硅藻土基多孔陶瓷复合材料的孔径分布

Fig.5 Pore size distribution of porous ceramics and AgO decorated porous ceramic composite

料孔径分布变窄,大于 21 μm 的孔消失且有小于 0.05 μm 的介孔出现。用压汞法对硅藻土基多孔陶瓷和 AgO 修饰多孔陶瓷复合材料的孔径、表观密度、BET 比表面积和孔隙率进行测试分析,其结果见表 1。由表 1 可知,硅藻土基多孔陶瓷的平均孔直径和中值孔直径较大,表观密度、BET 表面积、孔隙

率较高;负载 AgO 后陶瓷复合材料的平均孔直径、中值孔直径和表观密度降低,孔隙率上升,BET 表面积不变。说明硅藻土基多孔陶瓷不同孔径的孔均能吸附 Ag^+ ,吸附的 Ag^+ 氧化生成 AgO 颗粒沉积在多孔陶瓷的孔中,从而使 AgO 修饰多孔陶瓷复合材料的孔径变小。

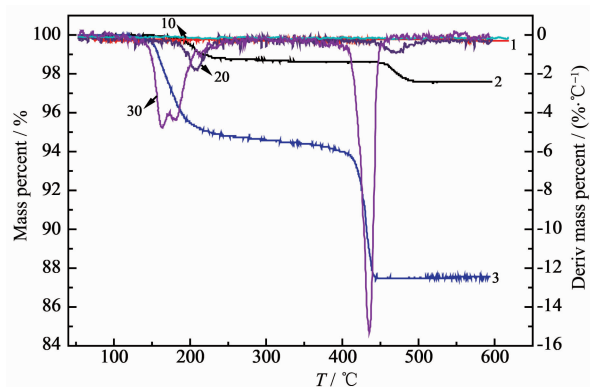
表 1 硅藻土基多孔陶瓷和 AgO 修饰多孔陶瓷复合材料的孔径、密度、BET 表面积和孔隙率

Table 1 Pore size, density, BET surface area and porosity of diatomite-based porous ceramics and AgO decorated porous ceramic composites

Sample	Total pore area / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Median pore diameter (Area) / μm	Average pore diameter / μm	Apparent density / ($\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	Porosity / %	BET surface area / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
Blank sample	0.232	9.319	10.023	1.842	51.686	230.000
AgO decorated sample	0.769	0.354	3.862	1.794	57.985	230.000

2.2 热分解过程分析

对制备的 AgO 修饰硅藻土基多孔陶瓷复合材料、硅藻土基多孔陶瓷和参比超细 AgO 粉末进行热重(TG)测试,升温速率为 $15\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 时测得的 TG 和 DTG 曲线见图 6。



1: TG curve of diatomite-based porous ceramics; 10: DTG curve of diatomite-based porous ceramics; 2: TG curve of AgO decorated porous ceramic composite; 20: DTG curve of AgO decorated porous ceramic composite; 3: TG curve of reference AgO powders; 3: DTG curve of reference AgO powders

图 6 升温速率为 $15\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 时硅藻土基多孔陶瓷、AgO 修饰硅藻土基多孔陶瓷复合材料和参比 AgO 粉末的 TG-DTG 曲线

Fig.6 TG-DTG curves of diatomite-based porous ceramics, silver peroxide decorated diatomite-based porous ceramic composite and reference silver peroxide powders at ramping rate of $15\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$

由图 6 可见,硅藻土基多孔陶瓷在升温过程中未出现质量损失过程,表明硅藻土基多孔陶瓷在 0~600 $^\circ\text{C}$ 不会分解,具有热稳定性。参比 AgO 粉末和 AgO 修饰硅藻土基多孔陶瓷复合材料的 TG 曲线在整个升温过程中都出现了两级失重台阶,表明参比

AgO 粉末和复合材料在 0~600 $^\circ\text{C}$ 范围内发生两次分解。参比 AgO 粉末在 122~229 $^\circ\text{C}$ 出现第一次失重过程、质量损失百分率为 6.20%,第二次失重过程在 404~457 $^\circ\text{C}$ 之间、质量损失百分率为 7.10%;AgO 修饰多孔陶瓷复合材料在 158~248 $^\circ\text{C}$ 出现第一次质量损失过程、质量损失百分率为 1.19%,第二次质量损失在 444~514 $^\circ\text{C}$ 之间、质量损失百分率为 1.21%,结合 AgO 修饰多孔陶瓷复合材料中 ω_{AgO} 为 18.5%,可得两次质量损失过程的质量损失百分率分别为 6.43% 和 6.97%,与理论上 AgO 分解成 Ag_2O 和 Ag_2O 分解成 Ag 的质量损失百分率(6.46% 和 6.90%)基本一致,因此推断参比 AgO 粉末和复合材料的第一次质量损失过程为 AgO 分解成 Ag_2O 放出氧气的过程,第二次质量损失过程是分解形成的 Ag_2O 在更高温度下进一步释放出氧气生成 Ag 的过程。相比于参比 AgO 粉末两次分解过程的起始分解温度,AgO 修饰多孔陶瓷复合材料的起始分解温度约有 40 $^\circ\text{C}$ 的升高,表明复合材料的热分解滞后于参比 AgO 粉末,将 AgO 负载于硅藻土基多孔陶瓷上能够提高 AgO 的稳定性。这可能是因为 AgO 沉积在多孔陶瓷的孔隙和表面,多孔陶瓷孔隙能够提供一定的隔热功能,使复合材料中 AgO 分解所需的外部能量增加。

2.3 热分解反应机理分析

将 AgO 负载于硅藻土基多孔陶瓷后 AgO 的分解温度改变,因此本文引入非等温动力学理论研究硅藻土基多孔陶瓷对 AgO 分解机理和分解动力学参数的影响,为 AgO 修饰多孔陶瓷复合材料的存储和应用提供理论基础。

根据 AgO 修饰多孔陶瓷复合材料热分解过程

分析得复合材料分解第一阶段反应方程式为:



为了从单条 TG 曲线对复合材料的固相分解反应动力学进行研究,采用了 Doyle 机理方程^[27]:

$$\ln F(\alpha) = \ln \frac{AE}{\beta R} - 5.3305 - 1.052 \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (4)$$

和 Coats-Redfern 积分法的动力学方程求取动力学参数^[28]:

$$\ln \frac{F(\alpha)}{T^2} = \ln \frac{AR}{E\beta} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (5)$$

其中, α 为在温度 T 时的反应分解分数; T 为绝对温度(K); A 为指前因子(s^{-1}); R 为气体常数; E 为表观活化能($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$); β 为升温速率($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$); $f(\alpha)$ 为动力学机理函数, $F(\alpha)$ 为动力学机理函数的积分形式, 是 α 的函数。由式(4)可知, $\ln F(\alpha)$ 对 $1/T$ 作图应是一条直线。可取常见固相分解反应机理的 $F(\alpha)$ (见表 2) 分别代入式(4), 用最小二乘法求其线性相关系数 r 和标准偏差 s 。同时, 从直线的斜率求得表观活化能

E , 从截距求得反应频率因子 A 值。式(5)中 $2RT/E$ 项值随温度变化很小, 在程序升温过程中可视为常数, 故以 $\ln[F(\alpha)/T^2]$ 对 $1/T$ 进行拟合, 从斜率可求得表观活化能, 取反应过程的平均温度, 从截距求得反应频率因子 A 。

AgO 修饰硅藻土基多孔陶瓷复合材料在升温速率 β 为 5、10、15 和 20 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 时 AgO 分解成 Ag_2O 过程的 α 和 T 值见表 3。在升温速率 β 为 15 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 采用 Doyle 方程和 Coats-Redfern 方程代入 α 和 T 的试验数据, 分别对 AgO 修饰多孔陶瓷复合材料中 AgO 热分解反应动力学进行了参数计算, 表 4 和表 5 列出了这两种方法的计算结果。由表 4 和表 5 可见, 采用 Doyle 方法和 Coats-Redfern 方法计算得到的结果基本一致。

判断固相分解反应机理时, 一般以线性相关系数 r 、平均标准偏差及两种方法所得 E 的差值为依据, 如果 $F(\alpha)$ 函数式代表分解过程的真实情况, 则该曲线的线性相关性越佳; 如果线性相关性适中,

表 2 常见固体热分解反应机理^[29]

Table 2 Most frequently used mechanisms of solid state processes

Mechanisms	Symbol	$f(\alpha)$	$F(\alpha)$
1-dimensional diffusion	D1	$0.5\alpha^{-1}$	α^2
2-dimensional diffusion (Valensi equ.)	D2	$[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$	$\alpha + (1-\alpha)\ln(1-\alpha)$
3-dimensional diffusion (sphere, Jander equ.)	D3	$1.5(1-\alpha)^{2/3}[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
3-dimensional diffusion(cylinder, G-B equ.)	D4	$1.5[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^{-1}$	$(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$
2-dimensional phase boundary reaction	R2	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
3-dimensional phase boundary reaction	R3	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$
Nucleation and nuclei growth(Avrami-Erofeev equ., $n=1$)	A1	$1-\alpha$	$-\ln(1-\alpha)$
Nucleation and nuclei growth(Avrami-Erofeev equ., $n=1.5$)	A1.5	$1.5(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$
Nucleation and nuclei growth(Avrami-Erofeev equ., $n=2$)	A2	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$
Nucleation and nuclei growth(Avrami-Erofeev equ., $n=3$)	A3	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$

表 3 AgO 修饰多孔陶瓷复合材料在不同加热速度下 AgO 分解的 α 和 T 值

Table 3 α and related temperature values of AgO decomposition of AgO decorated porous ceramic composite

α	Heating rate			
	5 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	10 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	15 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	20 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$
T / K				
0%	400.95	415.15	431.15	441.15
30%	454.74	463.65	468.45	473.34
40%	457.74	467.55	473.34	477.24
50%	460.75	471.45	477.14	480.15
60%	464.00	473.84	480.65	484.05
70%	468.45	477.24	484.05	486.84
80%	473.34	480.15	488.74	491.15
100%	499.15	510.15	521.15	534.15

表 4 各种固相反应机理采用 Doyle 方程对 AgO 修饰多孔陶瓷复合材料热分解反应的拟合结果

Table 4 Fitted results of solid state reaction mechanisms for decomposition of AgO decorated porous ceramic composite according to Doyle equation

Mechanism	$E / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	A / s^{-1}	r	s
D1	178.95	3.55×10^{18}	0.982 6	0.037 3
D2	205.29	2.59×10^{21}	0.990 7	0.025 9
D3	238.42	4.14×10^{24}	0.996 3	0.014 0
D4	216.22	1.08×10^{22}	0.993 2	0.021 4
R2	111.07	1.33×10^{11}	0.994 2	0.004 7
R3	119.21	7.57×10^{11}	0.996 3	0.003 5
A1	136.94	2.48×10^{14}	0.998 5	0.001 9
A1.5	91.29	2.32×10^9	0.998 5	0.008 4
A2	68.47	7.72×10^6	0.998 5	0.004 7
A3	45.65	2.89×10^4	0.998 5	0.002 1

表 5 各种固相反应机理采用 Coats-Redfern 方程对 AgO 修饰陶瓷附复合材料热分解反应的拟合结果

Table 5 Fitted results of solid state reaction mechanisms for decomposition of AgO decorated ceramic composite according to Coats-Redfern equation

Mechanism	$E / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	A / s^{-1}	r	s	ΔE
D1	180.29	6.15×10^{18}	0.982 0	0.035 2	1.34
D2	203.82	1.65×10^{21}	0.991 6	0.020 8	-1.47
D3	242.85	1.03×10^{25}	0.996 0	0.014 1	4.43
D4	219.50	2.19×10^{22}	0.992 5	0.021 5	3.28
R2	108.89	7.15×10^{10}	0.993 2	0.004 8	-2.18
R3	117.45	4.70×10^{11}	0.995 7	0.003 5	1.76
A1	136.10	2.03×10^{14}	0.998 3	0.001 9	-0.84
A1.5	88.08	8.48×10^8	0.998 1	0.002 9	-3.21
A2	64.07	1.6×10^6	0.998 0	0.002 5	-4.4
A3	40.06	2.73×10^3	0.997 8	0.002 2	-5.59

则以平均标准偏差和 E 差值作为辅助判断,确定最可能的机理函数。从表 4 和表 5 的数据可以看出, AgO 修饰多孔陶瓷复合材料对常见固相反应机理函数拟合得到的结果中 A1 机理函数线性相关系数 r 值 0.998 5 最大,标准偏差 s 值 0.001 9 最小,且两种方法计算得到的 E 差值 0.84 最小。因此,机理模型 A1 即 Avrami-Erofeev 的核生成和核成长机理是 AgO 修饰多孔陶瓷复合材料热分解反应机理。根据确定的机理模型 A1,利用线性相关性较好的 Doyle 机理方程求取动力学参数,计算结果为:表观活化能 $E=136.94 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,反应频率因子 $A=2.48 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ 。求得的热分解活化能在热分解温度范围内有 $31.67 \leq E/(RT) \leq 39.21$,满足 Doyle 方程的 $20 \leq E/(RT) \leq 60$ 这一假设,说明采用 Doyle 方程是合理的,故相应的动力学方程式为。

$$\frac{d\alpha}{dt}=2.48 \times 10^{14} \times \exp[-136.94 \times 10^3/(RT)] \times (1-\alpha) \quad (6)$$

为了进一步确定 A1 反应机理的正确性,采用 Ozawa 法计算 AgO 修饰硅藻土基多孔陶瓷复合材料在升温速率为 5、10、15、20 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 时 AgO 分解成 Ag_2O 过程中不同的反应分解程度 α 下的热分解活化能。Ozawa 法是一种近似积分法,其特点是 E 值的计算不涉及反应机理函数的选择,避免了由反应机理选择所带来的误差。根据 Ozawa 方程^[30]

$$\lg \beta = \lg [AE/Rg(\alpha)] - 2.315 - 0.4567E/(RT) \quad (7)$$

在 4 种不同的升温速率 β 下选择相同的数个 α (见表 3),以各 α 时的 $\lg \beta - 1/T$ 对式(7)用最小二乘法作线性拟合,由斜率求得 AgO 修饰多孔陶瓷复合材料中 AgO 分解成 Ag_2O 程度不同时的 E 值,其结果见表 6。比较表 4、表 5 和表 6 的 E 值可发现,不同机理模型计算得到的 E 值中,只有 A1 机理的 E 值与各 α 条件下计算得到的 E 值比较一致,证明了 A1 机理模型的正确性。因此 AgO 修饰硅藻土基多

表 6 用 Ozawa 法计算 AgO 修饰硅藻土基多孔陶瓷复合材料分解程度 α 不同时得到的 E 值
Table 6 Activation energy of AgO decomposition of AgO decorated diatomite-based porous ceramic composite obtained from Ozawa method under different α

$\alpha / \%$	30	40	50	60	70	80
$E / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	127.39	136.78	137.65	133.91	131.93	133.51
r	0.991 2	0.996 5	0.996 8	0.991 4	0.992 7	0.961 2

孔陶瓷复合材料中 AgO 分解过程是成核与核成长同时进行的过程,在 AgO 点阵上的质点由于温度升高,振动加剧后形成了导致分解的局部反应中心而成核,分散的核中心进一步长大、扩散,分解速度加快,因而整个热分解反应过程是随着 AgO 表面形成 Ag₂O 的核与核成长的进行导致了 AgO 单斜结构破坏的过程。

3 结 论

(1) 以过硫酸钾为氧化剂,采用化学氧化法直接将 AgO 颗粒负载到硅藻土基多孔陶瓷上,制备了 AgO 含量为 18.5%,平均孔直径为 3.862 μm ,中值孔直径为 0.354 μm ,表观密度为 1.794 $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$,孔隙率为 57.985% 的 AgO 修饰硅藻土基多孔陶瓷复合材料;制备的复合材料具有晶体结构,由正方晶系方石英和单斜 AgO 组成。

(2) AgO 修饰硅藻土基多孔陶瓷复合材料中 AgO 的热分解分两步,158 $^{\circ}\text{C}$ 开始分解,放出氧气形成 Ag₂O,444 $^{\circ}\text{C}$ 进一步分解成 Ag,至 514 $^{\circ}\text{C}$ 分解完成;与参比 AgO 粉末相比,复合材料中 AgO 的热稳定性提高。

(3) AgO 修饰多孔陶瓷复合材料中 AgO 分解成 Ag₂O 的机理属于以 Avrami-Erofeev 的核生成和核成长为控制步骤的 A1 机理,分解反应表观活化能为 136.94 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,反应频率因子为 $2.48 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$,相应的动力学方程式为: $d\alpha/dt = 2.48 \times 10^{14} \times \exp[-136.94 \times 10^3/(RT)] \times (1-\alpha)$ 。

参考文献:

[1] Grandcolas M, Ye J, Hanagata N. *Mater. Lett.*, **2011**,**65**:236-239
[2] SHEN Wen-Ning(沈文宁), FENG La-Jun(冯拉俊), KONG Zhen-Zhen(孔珍珍), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**26**(9):1577-1582
[3] Kibis L S, Stadnichenko A I, Pajetnov E M, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2010**,**257**:404-413

[4] Dellasega D, Facibeni A, Di Fonzo F, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2009**,**255**:5248-5251
[5] Lee H J, Yeo S Y, Jeong S H. *J. Mater. Sci.*, **2003**,**38**:2199-
[6] Waterhouse G I N, Metson J B, Bowmaker G A. *Polyhedron*, **2007**,**26**:3310-3322
[7] Antelman M S, Rehovot I. *US Patent*, 5211855. 1993-05-18.
[8] XIAO Xue-Song(肖雪松), ZHOU Guo-Guang(周国光), LI Qian(李茜), et al. *Shanghai Chem. Ind. (Shanghai Huagong)*, **2006**,**31**(2):620-625
[9] CHEN Kang(陈康), LI Qian(李茜), JIAO Li-Li(焦莉莉), et al. *J. East China Univ. Sci. Technol.: Nat. Sci. Ed. (Huadong Ligong Daxue Xuebao: Ziran Kexue Ban)*, **2008**,**34**(1):86-90
[10] SHEN Wen-Ning(沈文宁), FENG La-Jun(冯拉俊), KONG Zhen-Zhen(孔珍珍), et al. *Acta Chim. Sinica (Huaxue Xuebao)*, **2010**,**68**(3):277-283
[11] Ortiz-Ibarra H, Casillas N, Soto V, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2007**,**314**:562-571
[12] XU Xin(徐鑫), WANG Xiao-Jing(王晓静), HU Zhong-Hua(胡中华), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26**(1):79-86
[13] CHEN Xiao-Yun(陈孝云), LIU Shou-Xin(刘守新), CHEN Xi(陈曦), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**(5):517-522
[14] CHUAN Xiu-Yun(传秀云), LU Xian-Chun(卢先春), LU Xian-Chu(卢先初). *J. Inorg. Mater. (Wuji Cailiao Xuebao)*, **2008**,**23**(4):657-661
[15] WANG Li-Jian(王利剑), ZHENG Shui-Lin(郑水林), SHU Feng(舒锋). *J. Chin. Ceram. Soc. (Guisuanyan Xuebao)*, **2006**,**34**(7):823-826
[16] XU Zhi-Bing(徐志兵), KONG Xue-Jun(孔学军), YU Jin-Long(余锦龙), et al. *Chin. J. Rare Metals (Xiyou Jinshu)*, **2007**,**31**(1):92-96
[17] Lü Y H, Liu H, Wang Z, et al. *J. Membr. Sci.*, **2009**,**331**:50-56
[18] GAO Ru-Qin(高如琴), ZHENG Shui-Lin(郑水林), LIU Yue(刘月), et al. *J. Chin. Ceram. Soc. (Guisuanyan Xuebao)*, **2008**, **36**(1):21-24
[19] GAO Ru-Qin(高如琴), ZHENG Shui-Lin(郑水林), XU Hui(许辉), et al. *J. Synth. Cryst. (Rengong Jingti Xuebao)*, **2008**, **37**(4): 890-894
[20] WU Jian-Feng(吴建锋), YANG Xue-Hua(杨学华), XU

- Xiao-Hong(徐晓虹), et al. *J. Wuhan Univ. Technol.(Wuhan Ligong Daxue Xuebao)*, **2007**,**29**(5):17-19
- [21]Osman S, Ozgur C. *J. Alloys Compd.*, **2009**,**484**(1/2):920-923
- [22]Suzuki M, Meddah M S, Sato R. *Cem. Concr. Res.*, **2009**,**39**: 373-381
- [23]SHEN Wen-Ning(沈文宁). *Thesis for the Masterate of Xi'an University of Technology*(西安理工大学硕士论文). **2009**.
- [24]HUANG Bao-Gui(黄宝贵), XIAO Guo-Hua(肖国华). *Gold (Huangjin)*, **1992**,**10**:56-59
- [25]MA Ru-Zhang(马如璋), XU Zu-Xiong(徐祖雄). *Modern Research Methods of Materials Physics*(材料物理现代研究方法). Beijing: Metallurgical Industry Press, **1997**.
- [26]Gerenser L J. *J. Vac. Sci. Technol A*, **1990**,**8**:3682-3691
- [27]HU Rong-Zu(胡荣祖), SHI Qi-Zhen(史启祯). *Thermal Analysis Kinetics*(热分析动力学). Beijing: Science Press, **2001**.
- [28]LI Feng(李峰), HE Jing(何静), DU Yi-Bo(杜以波), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuli Huaxue Xuebao)*, **1999**,**15**(1): 55-60
- [29]CHU Shi-Jin(楚士晋). *Thermal Analysis of Explosives*(炸药热分析). Beijing: Science Press, **1994**.
- [30]LI Qing-Lian(李青莲), CHEN Shou-Tian(陈寿田), YAO Pu(姚朴), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.(Wuli Huaxue Xuebao)*, **2000**,**16**(2):170-174