

ZnAc₂ 在空气中的热分析动力学研究

从长杰¹ 罗仕婷¹ 陶友田¹ 张克立²

(1.武汉大学化学与分子科学学院, 武汉 430072; 2.武汉大学纳米科学和技术研究中心, 武汉 430072)

《高等学校化学学报》Vol. 26, 2005 年 12 月

摘 要

用TG / DTA、DSC 和XRD 技术研究了固态物质ZnAc₂ · 2H₂O 在空气中的热分解过程。结果表明, ZnAc₂ · 2H₂O 在空气中发生两步分解, 其失重率与理论计算失重率相符。XRD 结果表明, ZnAc₂ · 2H₂O 分解的最终产物为ZnO。用Friedman 法和Flynn-wall-Ozawa (FwO) 法求得分解过程的活化能E , 并通过多元线性回归方法给出了可能的机理函数。ZnAc₂ · 2H₂O在空气中两步分解的活化能分别为 119.82 和 66.82kJ / mol。

关键词 TG / DTG / DTA DSC 热分解 机理 动力学

前 言

超细 ZnO 具有无毒性、非迁移性、荧光性、压电性以及较强的吸收和散射紫外线的的能力, 被广泛应用于制造气体传感器、荧光体、紫外线吸收材料、变阻器、图像记录材料和压电材料。ZnO 还可用作压敏电阻、化妆品及医药材料等。最近又有报道预计, ZnO 可作为下一代的光电材料。ZnO 还可以作为基体, 向其中掺入少量具有磁性的元素(如 Mn²⁺, Ni²⁺, Fe²⁺等)可形成稀磁半导体 (DMS)。我们采用流变相反应合成了醋酸盐先驱物, 然后热分解得到 ZnO 基稀磁半导体 (DMS)。因此, 对醋酸盐先驱物的热分解过程研究有助于在实验过程中控制反应条件得到目标产物。热分析方法在了解先驱物热分解反应的物理化学过程中扮演了一个重要的角色。本文利用等转化率法, 在尚未总结出动力学方程的情况下先得到活化能, 再用多元线性回归法对非等温热分析数据进行拟合以确定反应的动力学方程和参数。水合乙酸锌的脱水及分解过程虽已有报道, 但仅涉及脱水动力学方程与参数, 而未涉及分解动力学方程与参数, 为此, 我们还研究了水合乙酸锌的脱水及分解过程的动力学。

实 验

1.1 试剂与仪器:

醋酸锌 (ZnAc₂ · 2H₂O , A . R级), 北京化工厂产; Netzsch STA 449c 综合热分析仪; Netzsch DSC200 差热扫描量热仪; Bruker D8 —Advance X射线衍射仪; Netzsch thermokinetic 软件。

1.2 实验过程:

ZnAc₂ · 2H₂O 的热分析于空气 (静态) 中在 Netzsch STA 449C 综合热分析仪和 Netzsch DSC200 差热扫描量热仪上进

行. (7.10 ± 0.15) mg 样品用于 TG-DTA 测定; 5.15mg 样品用于 DSC 测定. 从室温至 600°C , 升温速率: TG-DTA 为 2, 5, 10 和 $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$, DSC 为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$; 按热分析曲线上的数据, 在热分析仪上收集不同温度点的分解产物. 用微量 x 射线粉末衍射法在 Bruker D8 -Advance X 射线衍射仪上测定 $\text{ZnAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 分解产物的 XRD 谱图, 样品为热分析过程中的固体残留物, 重约 5 mg。

结果与讨论

2.1 TG / DTG / DTA 分析

由 $\text{ZnAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在空气中的 TG 曲线 (图 1) 可知, 不同升温速率下的 TG 曲线均相吻合, 说明其失重率基本一致. $\text{ZnAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在空气中升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时的 TG-DTG-DTA 曲线见图 2. 由图 2 可见, DTG 的 2 个峰与 TG 曲线上失重的台阶一一对应, 也与 DTA 曲线的 2 个峰相吻合. TG-DTG-DTA 曲线表明样品在 500°C 以下的热分解过程明显为两步分解. 第一个失重台阶出现在 $62 \sim 127^{\circ}\text{C}$, 失重率为 16.57 % (理论值 16.40 %), 这是由于 $\text{ZnAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 失去结晶水而变成无水盐所致. 在 $127 \sim 320^{\circ}\text{C}$ 出现第二个失重台阶, 失重率为 46.85 % (理论值 46.47 %), 归结于无水盐的分解.

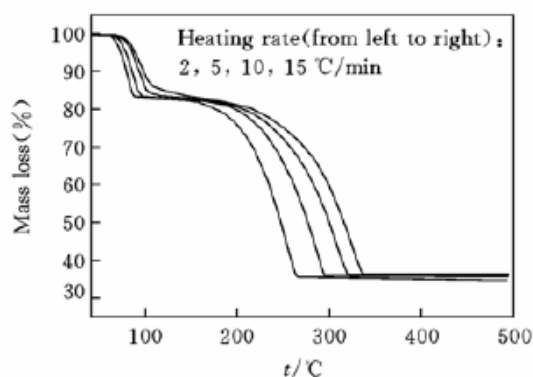


Fig. 1 TG curves of $\text{ZnAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ at different heating rates in air atmosphere

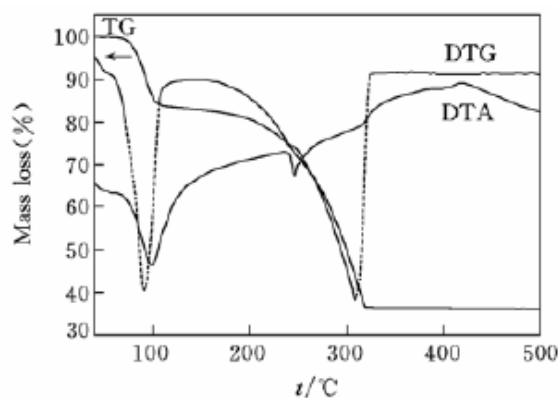


Fig. 2 TG / DTG / DTA curves of $\text{ZnAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ at heating rate $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ in air atmosphere

2.2 DSC / DDSC 分析

由 $\text{ZnAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在空气中升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的 DSC/DDSC 曲线 (图 3). 可见, DSC 曲线峰和 DTA 的不完全一致, DSC 曲线上多了一个峰, 第三个峰可能为 ZnO 的升华峰, 其在 DTA 曲线上不明显. DDSC 曲线说明 DSC 曲线上的三个峰都是单一的、无重叠的峰. 由图 3 得到的焓变数据见表 1.

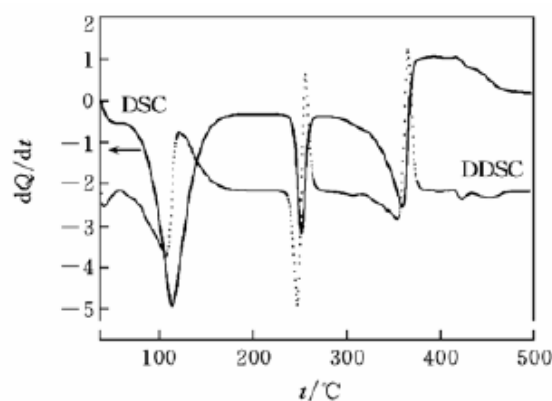


Fig.3 DSC-DDSC curves of $\text{ZnAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
at a heating rate $10\text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$ in air atmosphere

Table 1 The enthalpy change in the thermal decomposition process of $\text{ZnAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ at a heating rate $10\text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$ in air atmosphere

DSC Peak	Onset $^\circ\text{C}$	Terminate $^\circ\text{C}$	Peak $^\circ\text{C}$	ΔH J/g
1	93.0	139.0	113.1	-456.60
2	244.4	257.4	251.4	-84.71
3	336.7	368.0	360.4	-327.30

2.3 X 射线衍射分析

收集 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 下分解的残留物做 x 射线衍射分析, 所得数据经程序处理得该化合物的晶体结构数据 (表 2)。其为六方晶系, $a = 0.325\text{ nm}$, $c = 0.521\text{ nm}$, $V = 0.048\text{ nm}^3$, $z = 2$ 。表 2 中数据表明, $350\text{ }^\circ\text{C}$ 时分解产物的 XRD 分析数据与 JCPD (36-1451) 的数据相吻合, 产物为 ZnO , 与 TG 的数据一致。

Table 2 XRD data of the product of $\text{ZnAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in air atmosphere at $350\text{ }^\circ\text{C}$

hkl	$D_{\text{Obs.}} / \text{nm}$	$D_{\text{Calc.}} / \text{nm}$	$(D_{\text{Obs.}} - D_{\text{Calc.}}) / \text{nm}$	$2\theta_{\text{Obs.}}$	$2\theta_{\text{Calc.}}$	DIF. 2θ
100	0.281129	0.281097	3.2×10^{-5}	31.804	31.808	-0.004
002	0.260077	0.260304	-2.3×10^{-4}	34.456	34.425	0.031
101	0.247340	0.247345	-5.0×10^{-6}	36.290	36.290	0.001
102	0.190878	0.190991	-1.1×10^{-4}	47.600	47.570	0.030
110	0.162300	0.162291	8.0×10^{-6}	56.667	56.670	-0.003
103	0.147593	0.147664	-7.1×10^{-5}	62.919	62.885	0.034
200	0.140592	0.140549	4.3×10^{-5}	66.444	66.467	-0.023
112	0.137708	0.137718	-9.0×10^{-6}	68.023	68.017	0.005
201	0.135694	0.135691	3.0×10^{-6}	69.174	69.176	-0.002

2.4 动力学研究

2.4.1 求取活化能 E

热分析动力学研究方法一般多采用非等温多扫描速率法。等转化率法是其中之一。由于该法在求算活化能时无需预先设定动力学模式函数, 所以也称之为非模式函数法。根据等温动力学理论, 固体分解反应动力学方程一般可表示为

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

式中, α 为转化率 (%), A 为频率因子, E 为活化能, R 为普适常数, T 为温度, $f(\alpha)$ 为动力学模式函数. 在热分析实验中升温速率 $\beta = dT/dt$ 恒定, 将 β 代入式(1), 得到非等温非均相反应动力学方程:

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

方程(2) 经微分和积分后变形可以得到 Friedman 法和 Flynn-wall-Ozawa (FWO) 方程:

$$\ln \left[\left(\frac{d\alpha}{dT} \right) \beta \right] = \ln[f(\alpha)] - E/RT \quad (3)$$

$$\ln \beta = \ln[AE/RTG(\alpha)] - 5.3305 - 1.0516 \frac{E}{RT} \quad (4)$$

用以上两式求算活化能是等转化率法中常用的方法. 将 $\text{ZnAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在空气中热分解的两个台阶的相应实验数据代入方程(3) 和(4), 通过计算机对其分解反应的活化能进行求算, 得到不同 α 对应的 E 值(表3). 由表3 可见, 用 FWO 法求得失水反应活化能 ($0.2 \leq \alpha \leq 0.8$) 比用 Friedman 法求得的略高. 用 Friedman 法所求得的 E 值随着 α 的增大出现波动, 这与该方程对噪音信号敏感有关. 而对于 FWO 法, E 值随着 α 的增大变化平稳. 分解反应具有类似的变化规律, 但随着 α 的增大, E 值波动不大. 由表4 可知, 随着 α 增大, 失水反应和分解反应的活化能变化不大, 这说明两步各自代表的反应可能都是一步反应.

Table 3 The activation energies obtained by TG data at different rates ($\beta = 1, 2, 5, 10, 15 \text{ } ^\circ\text{C} / \text{min}$) of $\text{ZnAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Conversion rate (a)	Activation energies of dehydration reaction E / KJ.mol ⁻¹		Activation energies of decomposition reaction E / KJ.mol ⁻¹		Conversion rate (a)	Activation energies of dehydration reaction E / KJ.mol ⁻¹		Activation energies of decomposition reaction E / KJ.mol ⁻¹	
	Friedman	FWO	Friedman	FWO		Friedman	FWO	Friedman	FWO
0.20	117.73	129.11	67.37	85.60	0.55	78.87	118.46	55.67	68.86
0.25	159.49	129.25	62.21	80.04	0.60	81.88	113.62	68.16	68.19
0.30	107.70	130.11	61.45	76.13	0.65	134.38	113.94	61.43	68.10
0.35	105.79	125.43	61.80	73.49	0.70	63.28	110.70	62.55	67.93
0.40	138.25	123.55	61.38	71.64	0.75	59.37	104.15	67.65	68.23
0.45	105.04	121.76	61.17	70.30	0.80	50.20	96.67	69.63	68.35
0.50	128.49	120.42	60.47	69.36	Average	102.35	118.24	63.14	72.01

Table 4 Comparison of the results obtained from the model fit and the different calculation methods

Reaction	Dehydration	Decomposition
Activation energy (KJ.mol ⁻¹)	102.35 (Friedman method) 118.24 (FWO method) 119.63 (Multiple-linear regression)	63.14 (Friedman method) 72.01(FWO method) 66.82 (Multiple-linear regression)
lgA (s ⁻¹)	15.00	3.43
Reaction type	C _n B	R2
Reaction order	2.35	
Lg K _{cat} ^a	1.0345	
Corr. Coeff ^b	0.997557	0.998619
Function	$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n (1 + K_{cat} \alpha)$	$f(\alpha) = 2(1 - \alpha)^{1/2}$

a. Logarithm of the balance constant for autocatalysis reaction, b. correlative coefficient of fitting

2.4.2 最可几反应模型的判定

对于一步反应，最可几反应模型可通过多元线性回归判定。先将实验数据进行微分或积分，并将其变换成转化率的形式。然后应用 Friedman 方程可以得到一系列的公式，如表示反应类型 Fn 的方程 (5)，表示反应类型 An (由 Avrami -Erofeev 方程描述的 n 维成核反应) 的方程 (6)，表示复合反应类型 Bna (由 Prout-Tompkins 提出的 a 级自催化的 n 级反应) 的方程 (7) 以及表示其它反应类型的修正的 Friedman 方程 (8)等。

$$\ln \left[\frac{d\alpha}{dt} \right] = \ln A - E / RT + n \cdot \ln(1 - \alpha) \quad (5)$$

$$\ln \frac{d\alpha}{(1 - \alpha)dt} = \ln(n \cdot A) - \frac{E}{RT} + \frac{n - 1}{n \cdot \ln[-\ln(1 - \alpha)]} \quad (6)$$

$$\ln \left[\frac{d\alpha}{dt} \right] = \ln A - \frac{E}{RT} + n \cdot \ln(1 - \alpha) + \alpha \cdot \ln \alpha \quad (7)$$

$$\ln \left[\frac{d\alpha}{f(\alpha)dt} \right] = \ln A - E / RT \quad (8)$$

结合文献中常见的 16 种动力学模型函数，将变换的实验数据代入相应的方程中，分别进行多元线性回归。其中计算出的 E 值与 Friedman 法或 FWO 法求出的值最接近，且相关系数较好的反应模型即为该反应可能的动力学模型。拟合计算结果连同用其它方法所得结果亦列于表 4。由表 4 可知，失水反应拟合的最可几动力学模型为 CnB，即自催化的 n 级反应，动力学模式函数为 $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n (1 + K_{cat} \alpha)$ 。第二步反应拟合的最可几动力学模型为 R2，即二维相界反应，动力学模式函数为 $f(\alpha) = 2(1 - \alpha)^{1/2}$ 。

由拟合得到的数据与前两种方法计算的参数彼此接近，说明其可信度较大，从而可确定失水反应的动力学参数 $E = 119.63 \text{ kJ/mol}$, $\lg A = 15.00$ ，动力学指数 $n = 2.35$ 。第二步反应的动力学参数 $E = 66.82 \text{ kJ/mol}$, $\lg A = 3.43$ 。

参考文献（略）