

# 碱式碳酸锌热分解机理及动力学

马正先<sup>1,2</sup>, 韩跃新<sup>1</sup>, 刘春生<sup>3</sup>, 郑龙熙<sup>1</sup>, 王泽红<sup>1</sup>

(1. 东北大学, 沈阳 110004; 2. 济南大学, 济南 250022; 3. 辽宁石油化工大学, 抚顺 113001)

**[摘要]** 采用 TG、DTA、DTG 等热分析手段研究了碱式碳酸锌热分解过程, 热分析研究结果显示,  $Zn_5(CO_3)_2 \cdot (OH)_6$  为一步分解而得到纳米氧化锌, 研究得到的机理模型证明其热分解过程符合随机核化机理。利用 XRD, TEM 等测试手段对纳米氧化锌的结构和形貌进行了表征, 结果表明, 通过  $Zn_5(CO_3)_2 \cdot (OH)_6$  热分解方法可以获得结晶性及分散性良好、粒径分布窄、粒度约为 10 nm 左右的纳米氧化锌。

**[关键词]** 纳米氧化锌; 碱式碳酸锌; 机理; 动力学; 热分解

**[中图分类号]** TF123 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742(2003)10-0078-05

## 1 引言

纳米氧化锌的制备方法归纳起来有两大类, 即一步法和二步法<sup>[1]</sup>。其中, 二步法的研究与应用最为广泛, 所谓二步法是首先通过某种方式制得制备纳米氧化锌的前驱物, 再由前驱物通过不同手段得到最终产物的方法, 如溶胶—凝胶法、化学沉淀法、乳液或微乳液法、胶体化学法等。在二步法制备纳米材料的过程中, 前驱物的物理化学性质对最终产品的粒子形态组成有着重要影响, 特别是其热特性<sup>[2]</sup>。

试验以碳酸钠和氯化锌为原料, 采用沉淀—热分解二步法。首先由化学沉淀得到了粒径约为 4~6 nm 的前驱物——碱式碳酸锌 ( $Zn_5(CO_3)_2 \cdot (OH)_6$ ), 然后通过热分解制备出纯度高、粒度小、粒度分布窄、粒度大小可控且分散性好的纳米氧化锌粉体。

借助于 TG, DTA, DTG 等热分析手段, 重点研究了  $Zn_5(CO_3)_2 \cdot (OH)_6$  的热分解过程, 探讨其热分解机理, 提出相应的热分解动力学模型, 为热分解制备纳米氧化锌的工艺优化、过程控制及装置设计提供理论依据。

## 2 试验方法与表征手段

以碳酸钠和氯化锌为原料, 采用沉淀—热分解二步法制备纳米氧化锌。第一步由沉淀反应得到  $Zn_5(CO_3)_2 \cdot (OH)_6$ , 第二步由  $Zn_5(CO_3)_2 \cdot (OH)_6$  热分解得到纳米氧化锌, 其试验装置及工艺流程见文献 [1]。

对沉淀反应得到的  $Zn_5(CO_3)_2 \cdot (OH)_6$ , 利用美国 DSC-TGA 型热分析仪, 在不同升温速率下同时进行 TG, DTA 及 DTG 测试分析, 以了解热分解过程的变化情况, 为热分解机理的研究和热分解动力学模型的建立提供必要的的数据, 并确定热分解所需最低温度。

纳米氧化锌的晶体结构与形貌, 采用日本 D/max-rA 型 X 射线衍射仪 (XRD, X-ray Diffraction) 和 Philips EM400T 型透射电子显微镜 (TEM) 进行表征。

## 3 热分解过程与机理模型的建立

### 3.1 碱式碳酸锌的热分解过程

沉淀反应结束所得前驱物, 经干燥后所得粉体的粒度很小, 仅 4~6 nm, 分散性也很好, 经 X-

射线衍射图谱 (见图 1) 证实为  $Zn_5(CO_3)_2 \cdot (OH)_6$ 。其热分解反应式为:

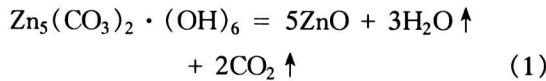


图 2 为  $Zn_5(CO_3)_2 \cdot (OH)_6$  烘干后在升温速率为  $5^\circ C/min$  下测定的热分析曲线。由 DTA 曲线可以看出, 在  $243.99^\circ C$  时有一个强烈的吸热峰, 说明前驱物在这一温度下强烈分解; 开始分解温度为  $221.62^\circ C$ ; 分解结束温度为  $257.83^\circ C$ 。由 TGA 曲线和 DTGA 曲线可知, 开始失重温度为  $222.25^\circ C$ , 失重速率最大时的温度为  $241.11^\circ C$ , 失重结束时的温度为  $248.06^\circ C$ 。由图 2 可知,  $Zn_5(CO_3)_2 \cdot (OH)_6$  的热分解温度很低, 在升温速率为  $5^\circ C/min$  下热分解,  $260^\circ C$  就可以完全分解, 并且是一次分解成纳米氧化锌, 即水和二氧化碳同时放出。

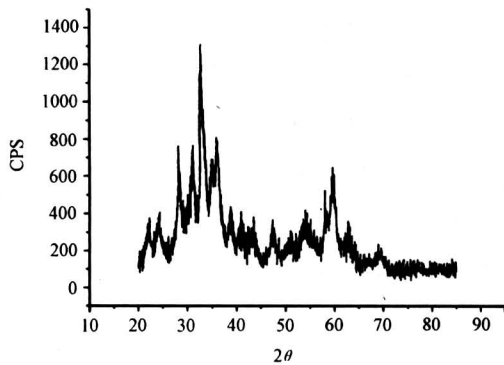


图 1  $Zn_5(CO_3)_2 \cdot (OH)_6$  X-射线衍射图谱

Fig.1 X-ray diffraction pattern of  $Zn_5(CO_3)_2 \cdot (OH)_6$

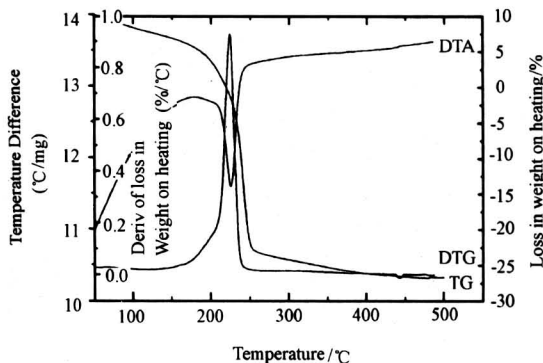
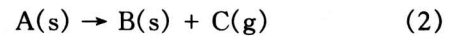


图 2  $Zn_5(CO_3)_2 \cdot (OH)_6$  热分析曲线

Fig.2 The curves of thermal analysis for  $Zn_5(CO_3)_2 \cdot (OH)_6$

### 3.2 $Zn_5(CO_3)_2 \cdot (OH)_6$ 热分解机理

在描述固态热分解反应



的动力学问题时, 可用如下两种不同形式的方程来表示<sup>[3]</sup>:

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (3)$$

$$G(\alpha) = kt \quad (4)$$

式中,  $\alpha$  为  $t$  时刻物质 A 已反应的分数, 或称分解程度, 即  $\alpha = (M_{始} - M_t)/(M_{始} - M_{终})$ ,  $M$  为样品质量,  $f(\alpha)$  和  $G(\alpha)$  分别为微分形式和积分形式的动力学机理函数, 两者之间的关系为

$$f(\alpha) = 1/G'(\alpha) = 1/(d[G(\alpha)]/d\alpha) \quad (5)$$

$k$  为反应速率常数, 它与反应温度  $T$  之间的关系可用 Arrhenius 方程表示为

$$k = A \exp(-E/RT) \quad (6)$$

其中,  $A$  为表观指前因子 (频率因子),  $E$  为表观活化能,  $R$  为普适气体常量。令升温速率  $\beta = dT/dt$ , 则由 (3) 式和 (6) 式可以得到

$$\ln \left[ \frac{\beta}{f(\alpha)} \frac{d\alpha}{dT} \right] = \ln \frac{A}{\beta} - \frac{E}{RT} \quad (7)$$

由 (7) 式可以看出, 对于正确的反应机理,  $\ln[\beta d\alpha/f(\alpha)dT]$  必然是  $1/T$  的线性函数。根据不同升温速率下的 TG 数据, 将不同的热分解反应机理及其动力学方程代入方程 (7) 的左端, 就可以得到一组  $\ln[\beta d\alpha/f(\alpha)dT] - 1/T$  的曲线, 其中线性最好的曲线即为最概然机理函数曲线。

不同升温速率下的 TG 和 DTG 曲线分别如图 3 和图 4 所示, 常见固体热分解反应机理及其动力

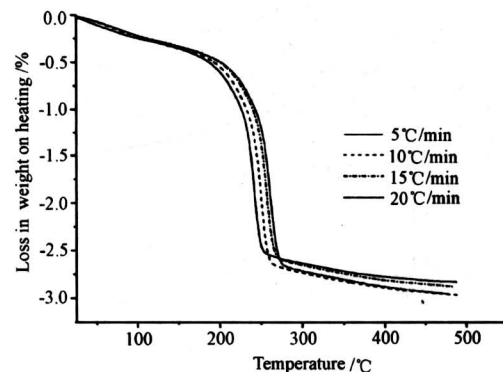


图 3  $Zn_5(CO_3)_2 \cdot (OH)_6$  在不同升温速率下的 TG 曲线

Fig.3 Thermal gravimetric curve of  $Zn_5(CO_3)_2 \cdot (OH)_6$  with different heating rate

学方程如表1所示<sup>[3,4]</sup>。根据图3和图4的数据及表1所列反应机理表达式得到的不同升温速率下的 $\ln[\beta d\alpha/f(\alpha)dT] - 1/T$ 的关系曲线如图5所示。

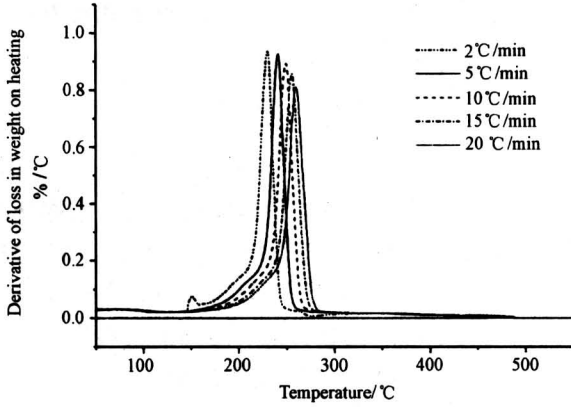
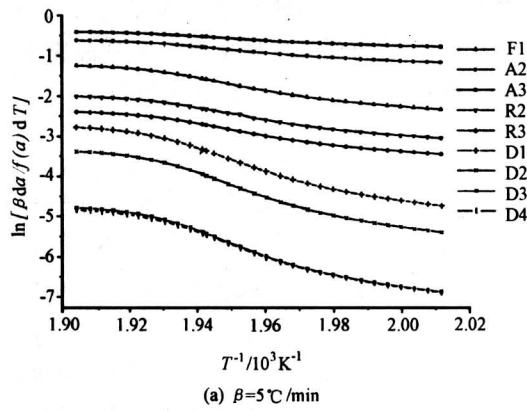
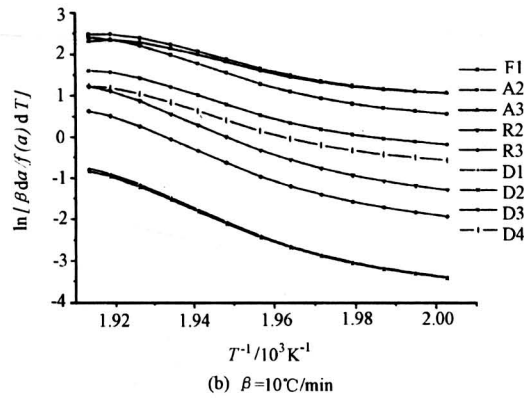


图4 不同升温速率下的DTG曲线

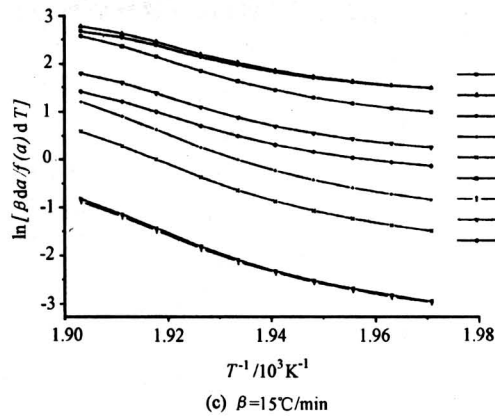
Fig.4 Derivative thermogravimetric curve of different heating rate



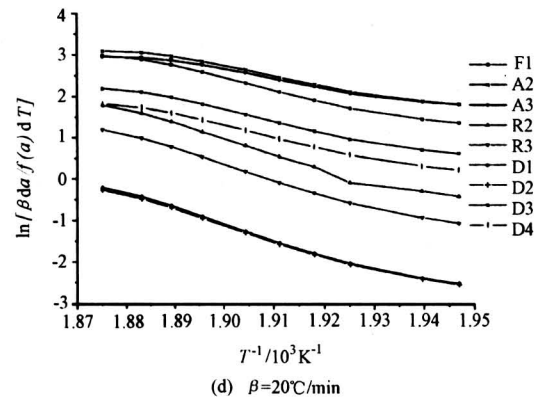
(a)  $\beta=5^\circ\text{C}/\text{min}$



(b)  $\beta=10^\circ\text{C}/\text{min}$



(c)  $\beta=15^\circ\text{C}/\text{min}$



(d)  $\beta=20^\circ\text{C}/\text{min}$

图5 不同升温速率下的 $\ln[\beta d\alpha/f(\alpha)dT] - 1/T$ 曲线

Fig.5 The curve of  $\ln[\beta d\alpha/f(\alpha)dT] - 1/T$  with different heating rate

由图5可以看出,在不同的升温速率下所得到的每一组 $\ln[\beta d\alpha/f(\alpha)dT] - 1/T$ 曲线中,其线性

表1 常见固体热分解反应机理及其动力学方程

Table 1 Commonly seen solid state thermal decomposition reaction mechanism and kinetic equation

函数	反应机理方程 $f(\alpha)$	反应机理
$F_1$	$1 - \alpha$	随机核化,每一粒子有一个核
$A_2$	$2(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1/2}$	随机核化, Aurami 方程 I
$A_3$	$3(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{2/3}$	随机核化, Aurami 方程 II
$R_2$	$2(1 - \alpha)^{1/2}$	相界反应, 圆柱形对称
$R_3$	$3(1 - \alpha)^{2/3}$	相界反应, 球形对称
$D_1$	$1/2\alpha$	一维扩散
$D_2$	$[- \ln(1 - \alpha)]^{-1}$	二维扩散, 圆柱形对称
$D_3$	$1.5(1 - \alpha)^{2/3}[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^{-1}$	三维扩散, 球形对称 Jander 方程
$D_4$	$1.5[(1 - \alpha)^{-1/3}]^{-1}$	三维扩散, 球形对称 Ginstling-Brounshtein 方程

最好的均是函数 A3 所对应的曲线, 由此可以推断该曲线所对应的反应机理可能为正确的反应机理,

即随机核化 (Aurami 方程 II) 机理。

### 3.3 $Zn_5(CO_3)_2 \cdot (OH)_6$ 热分解机理模型

由 3.2 的分析可知, 可能的正确反应机理为随机核化 (Aurami 方程 II) 机理, 其反应机理表达式为:

$$f(\alpha) = 3(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{2/3} \quad (8)$$

将式 (8) 代入式 (7), 并由式 (7) 左端对  $1/T$  作图, 由曲线斜率求得活化能为 161.5 kJ/mol, 由曲线截距求得频率因子为  $7.77 \times 10^{17} \text{ s}^{-1}$ , 则相应的反应机理模型为:

$$\frac{d\alpha}{dt} = 7.77 \times 10^{17} e^{-161.5 \times 10^3 / RT} \cdot 3(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{2/3} \quad (9)$$

计算的相关系数为 0.98954, 可见由微分法计算的结果有效。

为了说明反应机理模型的正确性, 下面由积分法和 DTG 数据进一步证明。其方法是根据 Ozawa 公式

$$\lg \beta = \lg \left( \frac{AE}{RG(\alpha)} \right) - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT} \quad (10)$$

求活化能  $E$  值, 以对由微分法计算所得  $E$  值进行对比, 如果两者相等或接近, 则认为所得  $E$  值合理, 其相应的反应机理函数为正确的机理函数。

由于不同  $\beta_i$  下各热谱峰顶温度  $T_{pi}$  处各  $\alpha$  值近似相等, 因此可用  $\lg \beta_i - 1/T_i$  为线性关系来确定  $E$  值, 从而避开反应机理函数的选择, 这就避免了因反应机理函数的假设不同可能带来的误差。

根据图 4 所示不同升温速率下的 DTG 数据, 作  $\lg \beta_i - 1/T_i$  曲线如图 6 所示。此曲线的线性相关系数为 0.99917, 线性很好, 由曲线的斜率求得活

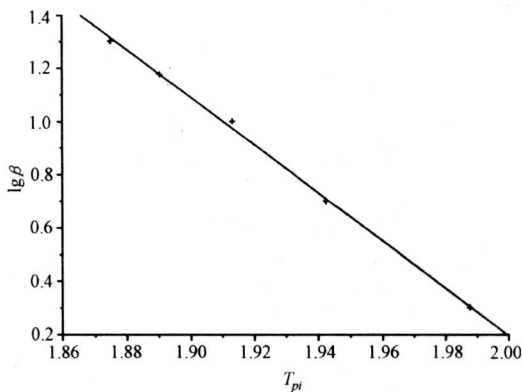


图 6 不同升温速率下的  $\lg \beta_i - 1/T_i$  曲线

Fig.6 The curve of  $\lg \beta_i - 1/T_i$  with different heating rate

化能  $E$  为 163.4 kJ/mol。此数值与 3.2 中用微分法得到的数值很接近, 因此认为  $Zn_5(CO_3)_2 \cdot (OH)_6$  的热分解机理就是随机核化 (Aurami 方程 II) 机理, (9) 式所指模型正确。

## 4 纳米氧化锌的结构与形貌

$Zn_5(CO_3)_2 \cdot (OH)_6$  在 350 °C 下经 3 h 热分解得到的氧化锌, 经 X-射线衍射分析为六方晶系, 其图谱 (如图 7 所示) 与 JCDPS 卡片 36-1451 完全对应, 其面网间距值与六方晶系氧化锌完全相符, 说明纳米氧化锌纯度高、无杂质相存在。图 8 为 350 °C 下热分解 3h 所得到氧化锌的 TEM 照片, 由此可以看出, 氧化锌粒度大小 (约 8~10 nm) 均匀, 且分散性良好; 颗粒形貌为球形或类球形。

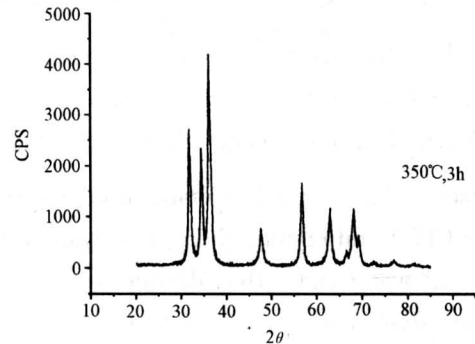


图 7 纳米氧化锌 X-射线衍射图谱

Fig.7 X-ray diffraction pattern of nanometer-sized zinc oxide

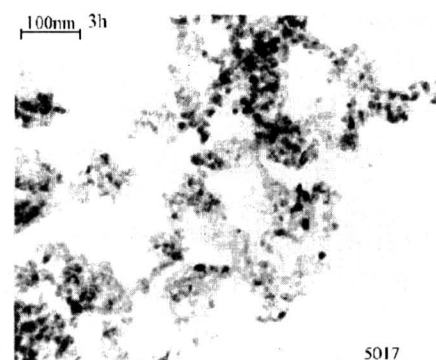


图 8 纳米氧化锌的 TEM 照片

Fig.8 TEM photograph of nanometersized zinc oxide

## 5 结论

通过多种热分析测试手段的研究, 认识和理解了碱式碳酸锌 ( $Zn_5(CO_3)_2 \cdot (OH)_6$ ) 的热分解全过

程,为热分解方法制备纳米氧化锌的工艺参数等设计提供了理论依据。热分析研究表明,碱式碳酸锌热分解过程符合随机核化(Aurami 方程 II)机理,提出了相应的反应机理模型,并且证明了其热分解过程为一步分解而得到纳米氧化锌。在热分析的基础上, $Zn_5(CO_3)_2 \cdot (OH)_6$ 于 350 ℃分解 3 h 得到的纳米氧化锌,通过 XRD 测试证明为结晶良好且高纯的六方晶系氧化锌;通过 TEM 测试表明热分解得到的纳米氧化锌分散性良好、粒度大小均匀、粒度为 8~10 nm 左右。

## 参考文献

- [1] 马正先,韩跃新,郑龙熙,等.热分解条件对沉淀—热分解两步法制备纳米氧化锌的影响[J].矿冶,2002,11(2):55~58
- [2] Messing G L, Zhang S C, Jayanth G V. Ceramic powder synthesis by spray pyrolysis[J]. J Am Ceram Soc,1993,76(11):2707~2726
- [3] 胡荣祖,史启祯主编.热分析动力学[M].北京:科学出版社,2001
- [4] 李余增.热分析[M].北京:清华大学出版社,1987

## Study on Mechanism And Kinetics of Thermal Decomposition of Zinc Hydroxide Carbonate

Ma Zhengxian<sup>1,2</sup>, Han Yuexin<sup>1</sup>, Liu Chunsheng<sup>3</sup>, Zheng Longxi<sup>1</sup>, Wang Zehong<sup>1</sup>

(1. *Northeastern University, Shenyang 110004, China*; 2. *Jinan University, Jinan 250022, China*;

3. *Liaoning University of petrol & Chemical Engineering, Fushun, Liaoning 113001, China*)

[Abstract] The thermal decomposition process of zinc hydroxide carbonate was studied by thermal gravimetric analysis (TG), differential thermal analysis (DTA) and derivative differential thermal analysis (DTG). It was shown that water and carbon dioxide were formed at the same time and zinc hydroxide carbonate decomposed into zinc oxide. The mechanism model was deduced and was inferred as random nucleation mechanism (Aurami equation II). The structure and morphology of nanometer-sized zinc oxide by using thermal decomposition method were investigated by means of XRD and TEM. The study indicated that the well-crystallized and dispersed, narrow-sized, nanometer-sized zinc oxide of about 8-10nm was available by using this method.

[Key words] nanometer-sized zinc oxide; zinc hydroxide carbonate; mechanism; kinetics; thermal decomposition

### 更正

《中国工程科学》2003 年第 9 期第 81 页倒数第 7 行“激活剂的、元放”中的“元放”应为“无放”,特此更正,并诚向读者致歉。