

Mg(OH)₂ 热分解动力学机理研究

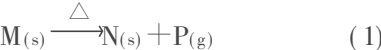
李陇岗¹, 杨建元¹, 钟 辉², 杨 争³

- (1. 青海中信国安科技发展有限公司, 青海 格尔木 816000;
- 2. 成都理工大学材料与生物工程学院, 四川 成都 610059;
- 3. 四川大学分析测试中心, 四川 成都 610064)

摘 要: 采用 Satava 法对 Mg(OH)₂ 热分解动力学机理进行了分析, 借助扫描电子显微镜对其煅烧过程结构、形貌变化进行了分析, 认为 Mg(OH)₂ 的热分解是一较为复杂的过程, 用单一的热分解机理函数描述是不合理的。这一过程可分为两个部分, 分界点为 397℃, 在此温度之前, 热分解控制机理为成核和随后生长, 动力学机理函数为 A₃; 而在这一温度之后, 热分解控制机理为扩散控制, 动力学机理函数为 D₄。

关键词: Satava 法; Mg(OH)₂; 热分解; 机理
中图分类号: TQ132.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-858X(2006)01-0039-04

固体的热分解反应具有如下的形式:



通常认为, 固体热分解反应分为 3 阶段: 晶核的生成、晶核迅速长大、许多核交联在一起后局限于反应界面, 如图 1。A 段表示起始反应, 表面晶核开始生成; B 段表示诱导期, 常常随着稳定晶核的生成; C—D 段表示加速期, 代表了反应的最大速率; E—F 段表示反应完成期。因此, 分解反应主要受控于核的生成和反应界面这两个因素, 但由于热分解反应是一个十分复杂的过程, 往往由于实验条件的不同而提出不同的反应机理和反应速率公式^[2,3], 见表 1。

T. P. Bagchi 等^[4]对 Mg(OH)₂ 热分解反应进行了研究, 认为其机理为扩散控制过程。Mg(OH)₂ 热分解过程中, 其表面首先生成一层氧化镁膜, 产物水必须通过这层膜扩散出去, 当膜厚度越来越大时, 扩散机理更为符合实际, 但在热分解初期这种机理并不能很好地解释 Mg(OH)₂ 的分解。针对这一问题, I. Halikia 等^[5]采用恒温动力学热分析方法分别在 350℃、

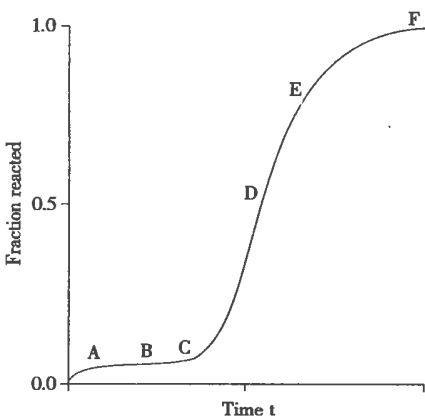


图 1 固相反应动力学曲线^[1]
Fig. 1 Kinetic curve of solid state reactions^[1]

400℃、450℃和 500℃对 Mg(OH)₂ 的热分解过程做了深入、细致的研究并指出: 在 350℃, 过程控制类型为界面化学反应控制, 动力学方程式见表 1 F₁ 类型; 在 400~500℃, 过程控制类型为晶体随机成核和随后生长控制, 动力学方程式分别为 A₂ 和 A₃。Sincl'nikov 等^[6]采用动

态热分析方法,认为 $Mg(OH)_2$ 热分解过程分为四个阶段:在 $20 \sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 主要发生分子水的释放; $300 \sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 发生 $Mg-OH$ 键的断裂; $400 \sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 发生脱水中间产物的形成; $600 \sim 1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 发生中间产物的分解和最终产物 MgO 的形成,这一过程为 Tomoko Yoshida 等^[7]通过实验证实,后者认为 $Mg(OH)_2$ 热分解过程形成了中间产物

$Mg(OH)_{2-2x}O_x$ 。Pampuch 等^[8],Hartman 等^[9]通过实验获得和 I.Halikia 相一致的结论: $Mg(OH)_2$ 热分解过程主要受随机成核和随后生长控制,但这种机理对热分解中后期 $Mg(OH)_2$ 分解速率变慢这一事实并没有作出合理的解释,本文拟采用动态热重分析方法,借助扫描电子显微镜对 $Mg(OH)_2$ 热分解机理做进一步的研究。

表 1 固相反应的动力学函数

Table 1 Kinetic functions of the solid state reactions

函数名称	函数号	机理	积分式 $G(\alpha)$
抛物线法则	D ₁	一维扩散	α^2
Valensi 方程	D ₂	二维扩散,圆柱形对称	$\alpha + (1-\alpha)\ln(1-\alpha)$
杨德方程	D ₃	三维扩散,球形对称	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
G-B 方程*	D ₄	三维扩散,球形对称	$1-(2/3)\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$
Mample 单形法则	F ₁	随机成核和随后生长,假设每	$-\ln(1-\alpha)$
收缩圆柱体	R2	相边界反应,圆柱形对称	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
收缩球状	R3	相边界反应,球形对称	$1-(1-\alpha)^{1/3}$
Avrami-Erofeev 方程	A2	随机成核和随后生长	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$
Avrami-Erofeev 方程	A3	随机成核和随后生长	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$

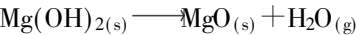
*G-B 方程: Ginstling-Broustein 方程

1 实验方法

采用日本精工 EXSTAR6000, TG/DTA 6300 热分析仪对 $Mg(OH)_2$ 样品进行热重分析, $Mg(OH)_2$ 样品系实验室制备, 纯度 99.6%, 热分析仪器工作条件已在热重图中标识; 采用日立 S-530 扫描电子显微镜对煅烧过程样品进行 SEM 分析。

2 氢氧化镁热分解机理分析

氢氧化镁的热分解是基于反应



热重分析可见图 2, 其中转化率 α 可通过该图获得, 计算式如下:

$$\alpha = \frac{W_0 - W_x}{W_0 - W_{\infty}} \tag{2}$$

式中, 除 α 外的各参数已在热重图中标出。

本文采用 Satava 法对氢氧化镁热分解机理进行分析。Satava 法是动态热分析中确定最概然机理函数最为普遍的方法, 用来描述如式(1)这样的热分解反应, Satava 等通过一系列的数

学推导认为对于不同的热分解机理函数 $G(\alpha)$, 若 $G(\alpha)$ 恰能正确地描述固体热分解过程的机理, 那么用 $G(\alpha)$ 对 $1/T$ 作图必然是一条直线, 其中 T 表示温度, 其具体的数学关系推导可见文献^[2,3]。根据这一结论, 为我们寻找合理的热分解机理提供了判据, 根据热重图 2 可获得数据 W_0 、 W_x 和 W_{∞} , 采用(2)式计算得 α 值, 然后选择表 1 中不同的 $G(\alpha)$ 函数进行计算, 并用该 $G(\alpha)$ 对 $1/T$ 作图, 机理函数在图中用其函数号表示, 结果见图 3。

由图 3, 很明显的是没有一条 $G(\alpha)$ 与 $1/T$ 曲线是线性的, 说明氢氧化镁热分解过程比较复杂, 用单一的机理来描述其热分解全过程是不合理的, 值得注意的是, 这些曲线有一些共性。所有曲线的拐点都出现在横坐标 $(1/T) \times 10^{-3}$ 为 1.5 处, 此处温度为 $397.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。从图 2 热重曲线得知, 图 3 所有曲线拐点恰恰对应于热重图 2 中的拐点 B, 从 B 点到 C 点是氢氧化镁热分解反应速率变慢的部分, 显然, $Mg(OH)_2$ 热分解机理可以用两个机理函数来描述。据图 3 在所有曲线拐点的右边, 只有 A3 与 $(1/T) \times 10^{-3}$ 曲线呈线性关系, 说明在低温段函数 A3 描述其热分解机理是合理的, A3 函数即著名的成

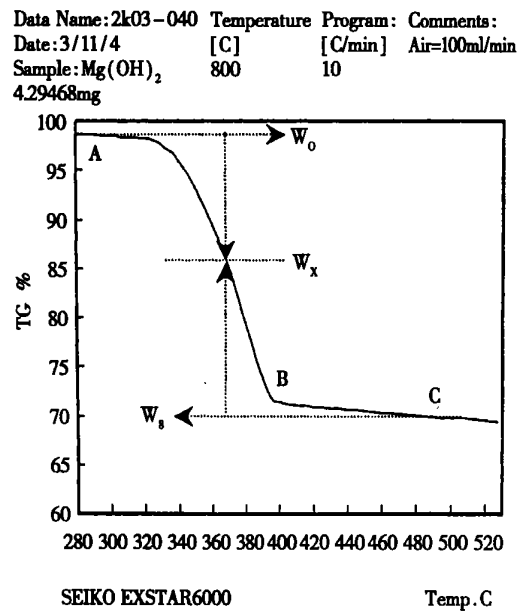


图 2 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 样品 TG 图
Fig. 2 TG graph of the $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sample

决定了其热分解反应的动力学; 由图 2 热重图可看出, 这一过程进行较快, 在近 100°C 的范围内氢氧化镁分解了 80% 左右。图 4 为不同温度区间 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 煅烧样品的 SEM 照片, 从左至右 (A) 图是氢氧化镁的照片, 图中氢氧化镁呈片状团聚体, 单一片状体的直径最大 $2\text{ }\mu\text{m}$; (B) 图为 400°C 煅烧 2 h 时的照片, 照片中的白色方框部分刚好将成核的过程清晰地反映出来, 其中原始氢氧化镁片状结构依然存在, 但在体积增长了近 2 倍, 在每一个片状体的边缘可以看到十分细小的 MgO 晶核, 其大小为单一片状体的 $0.1\sim 0.2$ 倍, 从而再次证实了在氢氧化镁热分解初期、中期热分解机理为成核控制机理; (C) 图为氢氧化镁 600°C 煅烧 2 h 的 SEM 照片, 这时氧化镁晶核已长大, 但其颗粒大小仍远小于原始氢氧化镁。对于热重图拐点 B 处后反应变慢的部分, 在 SEM 照片上很难反映出来, 但从图 3 中可明显看出, 拐点左边热分解动力学机理函数只有 D4 与 $(1/T)\times 10^{-3}$ 呈良好的线性关系, 说明氢氧化镁热分解反应后期属扩散控制, D4 即著名的金斯特林格—布鲁斯金模型 (G—B 模型)。根据这一模型, 在氢氧化镁热分解后期, 随着热分解温度的上升, 氢氧化镁表面形成的氧化镁晶核逐渐聚集并缓慢生长导致所形成的氧化镁膜厚度增加, 阻碍了产物水在其中的扩散, 因而产物水在其中的扩散速度成为氢氧化镁热分解反应控制步骤, 使得这一热分解过程缓慢。

3 结束语

综合上述实验, 我们可以得到以下结论:

① $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的热分解是一较为复杂的过程, 用单一的机理函数描述是不合理的;

② $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 热分解过程可分为两部分, 分界点为 397°C , 在此温度之前热分解机理为成核和随后生长控制, 动力学机理函数为 A3, 在此温度之后, 热分解机理属扩散控制, 动力学机理函数为 D4。

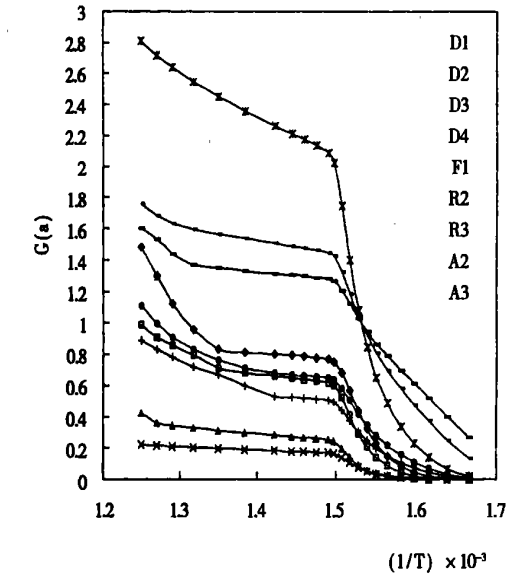


图 3 $G(\alpha)$ 与 $(1/T)\times 10^{-3}$ 关系图
Fig. 3 $G(\alpha) \sim (1/T)\times 10^{-3}$ relationship

核和随后生长机理, 在氢氧化镁热分解的初期和中期, 核的形成速度及核的生长和扩展速度

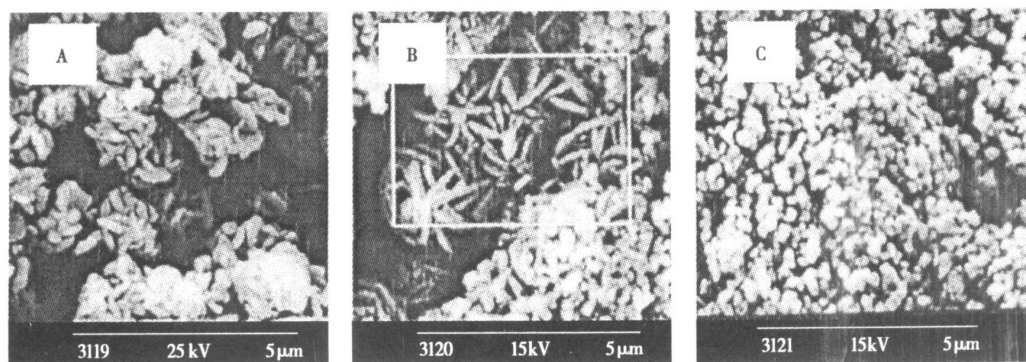


图 4 不同温度下氢氧化镁热分解的 SEM 照片: A) $\text{Mg}(\text{OH})_2$; B) $\text{MgO}(400\text{ }^\circ\text{C}, 2\text{h})$; C) $\text{MgO}(600\text{ }^\circ\text{C}, 2\text{h})$

Fig. 4 SEM photos of the $\text{Mg}(\text{OH})_2$ at different temperatures: A) $\text{Mg}(\text{OH})_2$; B) $\text{MgO}(400\text{ }^\circ\text{C}, 2\text{h})$; C) $\text{MgO}(600\text{ }^\circ\text{C}, 2\text{h})$

参考文献:

- [1] 苏勉曾. 固体化学导论[M]. 北京: 北京大学出版社, 1986
- [2] 于伯龄, 姜胶东. 实用热分析[M]. 北京: 纺织工业出版社, 1990
- [3] 胡荣祖, 史启祯. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社.
- [4] 李余增. 热分析[M]. 北京: 清华大学出版社, 1987.
- [5] I. Halikia, P. Neou-Syngouna, D. Kolitsa. Isothermal kinetic analysis of the thermal decomposition of magnesium hydroxide using thermogravimetric data[J]. Thermochimica Acta, 1998, (320): 75–88.
- [6] Sinef'nikov S. V, Gropyanov V. M, Vezikova R. M, Razumorsii S. N. Influence of preliminary heat treatment on the kinetics of sintering and recrystallization of magnesium oxide[J]. Journal of Applied Chemistry of the USSR. 1986, 59(2): 280–283.
- [7] Tomoko Yoshida, Tsumehiro Tanaka, Hishida. A Xanes. Study on the dehydration process of magnesium hydroxide[J]. Physica B 208&209, 1995, (209): 581–582.
- [8] Pampuch R, Librant Z, Piekarczyk J. Texture and sinterability of MgO powders[J]. Ceramurgia International. 1975, 1(1): 14–18.
- [9] Hartman M, Tmka O, Vesely V. Thermal dehydration of magnesium hydroxide and sintering of nascent magnesium oxide[J]. AIChE-Journal, 1994, 40(3): 536–542.

Studies on the Kinetic Mechanism of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ Thermo-decomposition

LI Long-gang¹, YANG Jian-yuan¹, ZHONG Hui², YANG Zheng³

(1. Qinghai Citic Guoan High-Tech Co. Ltd, Golmud 816000, China;

2. College of Material & Bioengineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China;

3. The Analysis & Test Center, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract: The paper studied the kinetic mechanism of thermo-decomposition of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ using Satava method. The changes in structure and morpha of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ in the process of dehydroxylation were tested by SEM. The results showed that the thermo-decomposition of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ is a complex process and cannot be represented by a single mechanism function. The process can be divided into two parts and two mechanism functions can represent it, the dividing temperature value being $397\text{ }^\circ\text{C}$. The nucleation mechanism can represent kinetic control type when the temperature value is lower than $397\text{ }^\circ\text{C}$, and kinetic function is A3. However, when the temperature value is higher than $397\text{ }^\circ\text{C}$, the kinetic control type is diffusion control, and the kinetic functions is D4.

Key words: Satava method; $\text{Mg}(\text{OH})_2$; Thermo-decomposition; Mechanism