

文章编号:1004-4736(2008)02-0038-05

$(\text{dienH}_3)_2\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}$ 的非等温热解动力学研究

靳素荣¹, 袁军², 张联盟¹

(1. 武汉理工大学理学院化学系, 湖北 武汉 430070; 2. 武汉工程大学化工与制药学院, 湖北 武汉 430074)

摘要:采用非等温 TG-DSC 技术, 在 5.0、10.0、15.0 和 20.0 K·min⁻¹ 不同线性升温条件下, 研究了钼磷超分子化合物 $(\text{dienH}_3)_2\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}$ 的热解动力学; 并用微分法和积分法相结合的方法, 推断了其热解过程的最可能机理函数。结果表明, 该分解过程分为两个阶段: 分解第一阶段活化能随转化率的增加而下降, 分解第二阶段活化能随分解率的增加而增大。分解过程的最可能机理为随机成核和随后生长机理, 动力学方程符合 Avrami-Erofeev 方程 ($n=3/4$), 其表观活化能为 162.79 kJ·mol⁻¹, 指前因子为 $1.7 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ 。

关键词:多金属氧酸盐; 非等温动力学; 分解机理; 双外推法

中图分类号: O 614.21 TQ 021.2 **文献标识码:** A

0 引言

多金属氧酸盐是一类重要的多核配合物, 由于其具有的特异、优越的物理化学性质, 已经成为构造新型功能材料的重要无机构筑块, 其应用范围从主要的工业催化剂逐步扩展到材料、环境和生命科学技术等现代各个学科领域^[1-3]。近年来对多金属氧酸盐的研究主要集中在合成方法与技术、新颖的分子结构及相关的磁性、导电性、热稳定性、抗病毒性能等^[4-6], 用非等温法研究多金属氧酸盐的热解动力学文献还未见报道。

利用 TG/DSC、TG/DTA 进行动力学研究的文献报道很多, 其处理方法也不尽相同^[7]。如果要得到较为准确的实验结果, 往往将几种处理方法同时处理, 如果得到的结果相近或差别不大, 则可以接受处理的结果。本文采用 TG-DSC 技术, 在不同线性升温条件下, 对 $(\text{dienH}_3)_2\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}$ [dien 为二乙烯三胺, $\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$] 进行热解动力学研究, 并将用 Coats-Redfern 方法^[8]得到的 E 和 $\ln A$ 值用双外推法^[9]进行处理, 得到 $\beta \rightarrow 0$ 时的极限动力学参数 $E_{\beta \rightarrow 0}$ 和 $\ln A_{\beta \rightarrow 0}$ 值, 再与用 Flynn-Wall-Ozawa 方法、Kissinger 方法^[10,11]所得值比较, 以此判据 $(\text{dienH}_3)_2\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}$ 的热解过程的最可能机理函数, 为进一步研究 $(\text{dienH}_3)_2\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}$ 的热稳定性能以及进一步的研究和应用提供一些有价值的动力学信息。

1 实验部分

1.1 原料

按文献^[12]的方法合成钼磷超分子化合物

$(\text{dienH}_3)_2\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}$ 。

1.2 测试方法

样品的 TG-DSC 测试在 Perkin-Elmer TGA7 热分析仪上进行, 升温速率 β 为 5.0、10.0、15.0 和 20.0 K·min⁻¹, 氮气气氛, 样品量为 10 mg。升温速率为 20.0 K·min⁻¹ 实验原始曲线如图 1 所示。TG-DSC 原始数据可利用自编程序差热分析数据处理软件进行转换和计算。

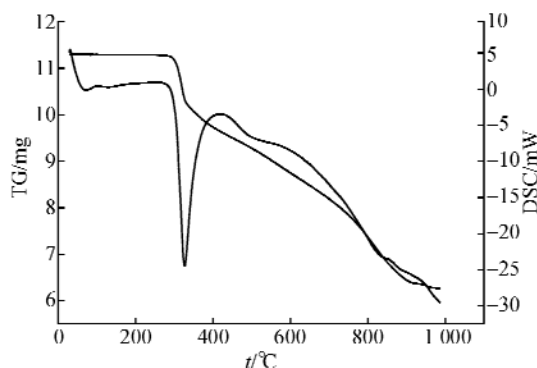


图1 化合物 $(\text{dienH}_3)_2\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}$ 的 TG-DSC 曲线 ($\beta=20.0 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$)

Fig. 1 TG-DSC curves of $(\text{dienH}_3)_2\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}$

2 数据处理原理

对于固体物质的分解反应^[9], 其动力学方程一般具有两种不同的形式:

$$\text{微分方程: } \frac{d\alpha}{dt} = A \exp(-E/RT) f(\alpha) \quad (1)$$

$$\text{积分式: } G(\alpha) = (AE/\beta R) Q(u) \quad (2)$$

$$Q(u) = \int_x^\infty (c u^c / u^2) du$$

$Q(u)$ 为温度积分。

$$u=E/RT$$

式中: α 为固体物质的分解率;

$f(\alpha)$, $G(\alpha)$ 为描述分解反应的微分机理方程和积分机理方程;

A 为指前因子, s^{-1} ;

E 为活化能, $kJ \cdot mol^{-1}$;

T 为温度, K ;

β 为线性升温速率, $K \cdot min^{-1}$;

R 为普适气体常数;

根据 Flynn-Wall-Ozawa 公式^[10,11]

$$\lg \beta = \lg [AE/Rf(\alpha)] - 2.315 - 0.4567E/RT \quad (3)$$

当 α 一定时, $f(\alpha)$ 也一定, 则 $\lg \beta$ 与 $1/T$ 呈直线关系, 由此求出对应于一定 α 时的表观活化能 E_{Ozawa} 值, 这些 E 值可以作为判断最可能热分解反应的机理函数的依据。

根据 Kissinger 公式^[10,11]

$$\ln \left(\frac{\beta}{t_p^2} \right) = \ln \left(\frac{AR}{E} \right) - \frac{E}{Rt_p} \quad (4)$$

t_p 为不同的升温速率条件下最大反应速率时的温度, 作 $\ln(\beta/t_p^2) \sim 1/t_p$ 关系图, 即可求得其表观活化能 $E_{Kissinger}$ 和 $\ln A_{Kissinger}$ 。此值可作为判断最可能热分解反应的机理函数的参考。

同样, 根据 Coats Redfern 积分式^[8]

$$\ln \left[\frac{G(\alpha)}{T^2} \right] = \ln \left(\frac{AR}{\beta E} \right) - \frac{E}{RT} \quad (5)$$

在固定的升温速率 β 下, $\ln[G(\alpha)/T^2]$ 与 $1/T$ 呈直线关系, 由此可以计算出反应的表观活化能 E 和指前因子 A 。若 $G(\alpha)$ 函数式愈能代表真实的情况, 则方程的直线关系愈好, 通常以相关系数 r 来表征。在不同的升温速率下, 将 41 种常见的动力学模型^[9]代入方程(4), 计算出相应的动力学参数 E 、 $\ln A$ 的值。将由不同升温速率的 $G(\alpha)$ 得到的动力学参数 E 、 $\ln A$ 通过外推的方法, 即可得到在 $\beta \rightarrow 0$ 时的极限动力学参数 $E_{\beta \rightarrow 0}$ 、 $\ln A_{\beta \rightarrow 0}$ 。将 $E_{\beta \rightarrow 0}$ 、 $\ln A_{\beta \rightarrow 0}$ 与 E_{Ozawa} 、 $E_{Kissinger}$ 和 $\ln A_{Kissinger}$ 的值相比较, 相同或相近者, 则表明与其相应的 $G(\alpha)$ 函数式是固体热分解过程最可能机理的函数式。

3 结果与讨论

3.1 TG DSC 原始数据转换

通过热分析仪即可采集样本的图形数据, 又可采集文本数据, 对采集到的五类数据: 时间 TIME(S)、温度 $t(^{\circ}C)$ 、DSC(mW)、重量 TG(mg) 和微分失重 DTG(mg/min)。利用自编的差热分析数据转换文件, 将 TG(mg) 和 $t(^{\circ}C)$ 转换为 $\alpha(\%)$ 、 $t(^{\circ}C)$ 数据。将不同升温速率的 $\alpha(\%)$ 、 $t(^{\circ}C)$ 数据合

并, 即得到不同升温速率下的 $\alpha-t$ 图(见图 2); 同样将不同升温速率的 DSC(mW)、 $t(^{\circ}C)$ 数据合并, 得到不同升温速率下的 DSC 图, 如图 3 所示。根据图 2 可得到不同升温速率 β 下的 t_p 、 $\alpha_p(\%)$ 数据, 结果如表 1 所示。

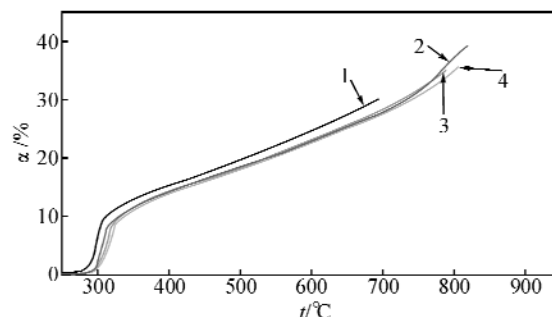


图 2 不同升温速率下的 $\alpha-t$ 关系图

Fig. 2 $\alpha \sim t$ curves of $(dienH_3)_2P_2Mo_5O_{23}$ at various heating rates $^{\circ}C$

注: $\beta/K \cdot min^{-1}$: 1-5, 2-10, 3-15, 4-20.

表 1 不同升温速率 β 下的 t_p 值

Table 1 Data of t_p and α_p at various heating rates

$\beta/K \cdot min^{-1}$	5	10	15	20
$t_p/^{\circ}C$	304.206	312.95	321.269	327.055
$\alpha_p/\%$	7.9	7.56	8.33	8.57

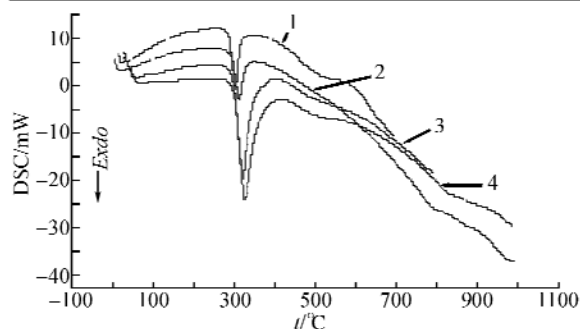


图 3 不同升温速率下的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curves of $(dienH_3)_2P_2Mo_5O_{23}$ at various heating rates $^{\circ}C$

注: $\beta/K \cdot min^{-1}$: 1-5, 2-10, 3-15, 4-20.

3.2 用 Flynn-Wall-Ozawa 公式求活化能 E_{Ozawa}

将实验数据代入公式(3), 即可求出对应于一定 α 时的表观活化能 E 值, 数据见表 2。结果表明 E_{Ozawa} 的变化明显分两个阶段: (1) 分解第一阶段, 分解率在 0%~13.83% 之间, 活化能随转化率的增加而下降, 初始活化能为 $E_{Ozawa}(\alpha \rightarrow 0) = 235.33 kJ \cdot mol^{-1}$; (2) 分解第二阶段, 分解率在 13.83%~30% 之间, 活化能随分解率的增加而增大, E_{Ozawa} 平均活化能为 $178.5 kJ \cdot mol^{-1}$, 极大值为 $235 kJ \cdot mol^{-1}$ 。

3.3 用 Kissinger 公式求活化能 $E_{Kissinger}$ 和 $\ln A_{Kissinger}$

将表 1 的实验数据代入公式(4), 求出 $E_{Kissinger} = 162.79 kJ \cdot mol^{-1}$, $\ln A_{Kissinger} = 32.75 s^{-1}$, $r = 0.9923$, 由计算结果可知 $E_{Kissinger}$ 和 E_{Ozawa} 比较相近。

3.4 用 Coats-Redfern 公式求活化能 E

将对应不同的动力学反应机理的动力学模型^[9]在固定 β 下,代入 Coats-Redfern 近似积分式,即可算出不同升温速率下的动力学参数,见表 3.从表 3 中可以看出其计算出的活化能值范围较宽.何种模型才是最可能的机理,其具体判断规则如下:

(1) 线性相关系数 r 一般大于 0.98;(2) 方差 Q 小于 0.3;(3) 不同升温速率下所求得 E_a 和 $\ln A$ 的值与 Kissinger 法和 Ozawa 法计算的结果一致.(4) 热分解的 E_a 参考数据分别是: E_a 在 $160 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \sim 235 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 之间、 $\ln A_{\text{Kissinger}} = 32 \text{ s}^{-1}$ 左右.符合初步条件的是 No. 26、No. 14 和 No. 15,但 No. 26、No. 14 在升温速率为 $15 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 $20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 时 E_a 小于 $160 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,因此判断 No. 15 为最可能机理函数. Avrami-Erofeev 方程($n=3/4$),

其微分形式为

$$f(\alpha) = \frac{3}{4}(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/4}$$

表 3 不同的机理函数 $(\text{dienH}_3)_2\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}$ 在不同升温速率下的分解动力学参数

Table 3 The kinetic parameters of $(\text{H}_3\text{dien})_2\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}$ at different heating rates by different mechanism functions

$\beta=5.0 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$					$\beta=10.0 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$				
函数	$E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\ln A$	r	Q	函数	$E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\ln A$	r	Q
1	566.33	113	0.994 38	0.125 3	1	541.16	105.85	0.987 36	0.187 3
2	570.6	113.3	0.994 54	0.124 4	2	545.28	106.04	0.987 6	0.186 9
3	136.07	25.36	0.994 03	0.031	3	129.61	23.49	0.986 31	0.046 7
4	572.76	113	0.994 62	0.123 9	4	547.37	105.79	0.987 72	0.186 7
5	136.61	25.28	0.994 12	0.030 9	5	130.13	23.4	0.986 45	0.046 7
6	574.91	112.7	0.994 7	0.123 4	6	549.45	105.43	0.987 84	0.186 4
7	572.04	112.1	0.994 59	0.124 1	7	546.67	104.83	0.987 68	0.186 7
8	558.38	109.1	0.994 08	0.126 7	8	533.48	102.02	0.986 92	0.187 9
9	583.59	114.6	0.995 01	0.121 6	9	557.85	107.21	0.988 31	0.185 5
10	64.1	10.58	0.993 4	0.015 4	10	60.76	9.59	0.984 53	0.023 3
11	88.63	15.81	0.993 87	0.020 5	11	84.23	14.53	0.985 69	0.031 1
12	108.25	19.94	0.994 09	0.024 6	12	103.01	18.41	0.986 22	0.037 3
13	137.69	26.07	0.994 29	0.030 7	13	131.17	24.18	0.986 72	0.046 6
14	186.75	36.18	0.994 49	0.040 9	14	178.11	33.7	0.987 2	0.062 1
15	211.28	41.21	0.994 55	0.046	15	201.58	38.43	0.987 35	0.069 8
16	284.87	56.23	0.994 68	0.061 3	16	271.99	52.54	0.987 65	0.093
17	432.06	86.08	0.994 8	0.091 9	17	412.82	80.59	0.987 94	0.139 5
18	579.24	115.8	0.994 85	0.122 5	18	553.64	108.51	0.988 08	0.186
19	873.61	175.1	0.994 91	0.183 7	19	835.28	164.19	0.988 22	0.279
20	1 167.98	234.3	0.994 94	0.244 9	20	1 116.92	219.74	0.988 28	0.371 9
21	557.8	110.5	0.994 04	0.127 1	21	532.91	103.4	0.986 86	0.188 2
22	62.49	10.21	0.992 75	0.015 7	22	59.2	9.24	0.983 5	0.023 5
23	86.48	15.33	0.993 28	0.020 9	23	82.15	14.06	0.984 76	0.031 3
24	134.46	25.35	0.993 75	0.031 4	24	128.05	23.5	0.985 89	0.046 9
25	278.42	54.82	0.994 18	0.062 7	25	265.75	51.2	0.986 89	0.093 7
26	182.45	35.24	0.993 97	0.041 8	26	173.95	32.79	0.986 4	0.062 5
27	566.33	113	0.994 38	0.125 3	27	541.16	105.85	0.987 36	0.187 3
29	282.71	54.66	0.994 51	0.061 8	29	269.9	50.99	0.987 4	0.093 3
30	282.71	55.76	0.994 51	0.061 8	30	269.9	52.09	0.987 4	0.093 3
31	281.63	54.83	0.994 43	0.062	31	268.86	51.17	0.987 28	0.093 4
32	281.63	55.52	0.994 43	0.062	32	268.86	51.87	0.987 28	0.093 4

积分形式为

$$G(\alpha) = [\ln(1-\alpha)]^{3/4}$$

对应的机理为随机成核和随后生长机理.

表 2 使用 Ozawa 方法时的动力学参数

Table 2 Kinetic parameters for $(\text{dienH}_3)_2\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}$ by Ozawa methods

$\alpha/\%$	$E_a/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	r
2	235.52	0.995 11
4	215.85	0.999 53
6	199.36	0.999 83
8	186.50	0.999 92
10	147.46	0.963 79
12	136.99	0.937 29
14	133.31	0.901 11
16	142.59	0.903 31
18	163.23	0.930 47
20	174.95	0.904 87
22	180.48	0.884 40
24	182.62	0.879 25
26	180.55	0.879 17
28	193.52	0.885 46
30	204.48	0.909 79

$\beta=5.0 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$					$\beta=10.0 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$				
函数	$E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\ln A$	r	Q	函数	$E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\ln A$	r	Q
33	272.07	54.13	0.993 65	0.064	33	259.62	50.57	0.986 11	0.094 3
34	265.84	53.17	0.993 09	0.065 2	34	253.6	49.68	0.985 29	0.094 9
35	259.72	52.12	0.992 5	0.066 4	35	247.68	48.69	0.984 43	0.095 4
36	3.53	-4.24	0.935 31	0.002 8	36	2.94	-4.59	0.973 22	0.001 5
37	291.44	57.66	0.995 15	0.059 8	37	278.34	53.91	0.988 37	0.092 3
38	2.98	0	0.976 98	0.001 4	38	3.35	0	0.995 15	0.000 7
39	566.33	112.3	0.994 38	0.125 3	39	541.16	105.16	0.987 36	0.187 3
40	566.3	113	0.994 38	0.125 3	40	541.16	105.85	0.987 36	0.187 3
41	16.55	0.1	0.986 93	0.005 6	41	15.53	-0.27	0.995 85	0.003 1

$\beta=15.0 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$					$\beta=20.0 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$				
函数	$E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\ln A$	r	Q	函数	$E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\ln A$	r	Q
1	457.97	87.66	0.992 87	0.140 4	1	430.24	81.3	0.992 29	0.145 7
2	461.44	87.7	0.993 05	0.139 6	2	433.52	81.3	0.992 49	0.145
3	108.51	18.74	0.992 17	0.034 9	31	01.45	17.07	0.991 44	0.036 2
4	463.2	87.38	0.993 14	0.139 2	4	435.17	80.95	0.992 58	0.144 6
5	108.95	18.63	0.992 27	0.034 8	5	101.87	16.96	0.991 55	0.036 1
6	464.95	86.95	0.993 23	0.138 8	6	436.83	80.49	0.992 68	0.144 2
7	462.61	86.45	0.993 11	0.139 3	7	434.62	80.03	0.992 55	0.144 7
8	451.49	84.08	0.992 53	0.141 7	8	424.15	77.81	0.991 95	0.146 9
9	472.02	88.45	0.993 59	0.137 2	9	443.48	81.9	0.993 04	0.142 6
10	50.05	7.08	0.990 92	0.017 3	10	46.45	6.19	0.989 91	0.018
11	69.98	11.25	0.991 76	0.023 1	11	65.2	10.1	0.990 91	0.024
12	85.92	14.53	0.992 13	0.027 7	12	80.2	13.16	0.991 36	0.028 8
13	109.83	19.38	0.992 48	0.034 6	13	102.7	17.69	0.991 78	0.035 9
14	149.68	27.36	0.992 81	0.046 1	14	140.19	25.14	0.992 16	0.047 9
15	169.6	31.32	0.992 92	0.051 8	15	158.94	28.83	0.992 29	0.053 9
16	229.38	43.13	0.993 12	0.069	16	215.18	39.85	0.992 52	0.071 8
17	348.93	66.58	0.993 32	0.103 5	17	327.66	61.68	0.992 75	0.107 6
18	468.48	89.89	0.993 41	0.138	18	440.14	83.39	0.992 86	0.143 4
19	707.58	136.35	0.993 5	0.206 9	19	665.11	126.64	0.992 97	0.215 1
20	946.68	182.68	0.993 55	0.275 9	20	890.08	169.76	0.993 02	0.286 7
21	451.02	85.49	0.992 49	0.142	21	423.7	79.22	0.991 89	0.147 2
22	48.74	6.78	0.990 1	0.017 6	22	45.22	5.9	0.989 02	0.018 3
23	68.23	10.86	0.991 03	0.023 5	23	63.55	9.73	0.990 14	0.024 4
24	107.2	18.8	0.991 84	0.035 2	24	100.22	17.15	0.991 09	0.036 5
25	224.12	42.01	0.992 55	0.070 3	25	210.23	38.79	0.991 92	0.072 9
26	146.17	26.6	0.992 21	0.046 9	26	136.89	24.43	0.991 52	0.048 7
27	457.97	87.66	0.992 87	0.140 4	27	430.24	81.3	0.992 29	0.145 7
28	228.06	41.46	0.992 98	0.069 4	28	213.93	38.19	0.992 38	0.072 1
29	227.62	41.66	0.992 93	0.069 5	29	213.52	38.39	0.992 33	0.072 2
30	227.62	42.76	0.992 93	0.069 5	30	213.52	39.49	0.992 33	0.072 2
31	226.74	41.87	0.992 84	0.069 7	31	212.69	38.62	0.992 23	0.072 4
32	226.74	42.57	0.992 84	0.069 7	32	212.69	39.31	0.992 23	0.072 4
33	218.95	41.59	0.991 94	0.071 4	33	205.36	38.44	0.991 29	0.074
34	213.88	40.9	0.991 31	0.072 5	34	200.58	37.82	0.990 62	0.075
35	208.89	40.12	0.990 64	0.073 5	35	195.89	37.1	0.989 92	0.076
36	0.88	-6.24	0.684 4	0.002 4	36	0.2	-7.89	0.232 42	0.002 2
37	234.72	44.28	0.993 67	0.067 8	37	220.21	40.92	0.993 1	0.070 6
38	-4.42	0	0.994 9	0.001 1	38	-4.79	0	0.996 68	0.001 1
39	457.97	86.96	0.992 87	0.140 4	39	430.24	80.6	0.992 29	0.145 7
40	457.97	87.66	0.992 87	0.140 4	40	430.24	81.3	0.992 29	0.145 7
41	11.48	-1.44	0.986 34	0.004 9	41	10.18	-1.86	0.986 3	0.004 6

4 结 语

采用非等温 TG-DSC 技术研究钼磷超分子化合物(dienH₃)₂P₂Mo₅O₂₃的热解反应动力学,结论

如下:

a. 采用等转化率法,在不假定机理函数的情况下,得到了钼磷超分子化合物(dienH₃)₂P₂Mo₅O₂₃热解过程中活化能随分解率的变化规律,由此

推断 $(\text{dienH}_3)_2\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}$ 热解过程由两个阶段组成,且分解第一阶段活化能随转化率的增加而下降,分解第二阶段活化能随分解率的增加而增大。

b. 在假定分解机理函数的情况下,计算不同升温速率条件下 $(\text{dienH}_3)_2\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}$ 热分解过程各阶段的活化能值,将升温速率外推到零,得到系统处于热平衡状态下的极限动力学参数 $E_{\beta \rightarrow 0}$ 与 $\ln A_{\beta \rightarrow 0}$, 确定了 $(\text{dienH}_3)_2\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}$ 热分解的最可能机理函数是:Avrami-Erofeev 方程 ($n=3/4$); 分解机理为随机成核和随后生长机理。

c. 整个分解过程的表观活化能为 $162.79 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 指前因子为 $1.7 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] Pope M T. Heteropoly and Isopoly Oxometalates [M]. New York: Springer, 1983, 30-32.
- [2] Pope M T, Achim M. Polyoxometalate Chemistry: An old field with new dimensions in several disciplines[J]. Angew Chem Int Ed Engl, 1991, 30: 34-48.
- [3] 胡长文, 黄如丹. 多金属氧酸盐化学研究进展与展望[J]. 无机化学学报, 2003, 19(4), 337-344.
- [4] Xu Y, Xu J Q, Zhang K L, et al. Keggin Unit Supported Transition Metal Complexes: Hydrothermal Synthesis and Characterization of $[\text{Ni}(2, 2' \text{-bipy})_3]_{1.5} [\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\text{Ni}(2, 2' \text{-bipy})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})] \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Co}(1, 10\text{-phen})_3]_{1.5} [\text{P}^{\text{Mo}}_{12}\text{O}_{40}\text{Co}(1, 10\text{-phen})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})] \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ [J]. Chem Commun, 2000, 153-154.
- [5] Toshihiro Y. Photo and Electrochromism of Polyoxometalates and Related Material [J]. Chem Rev, 1998, 98, 307-325.
- [6] Pan C L, Xu J Q, Chu D Q, et al. First two-dimensional framework material constructed from bicapped Keggin structure clusters $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})] \{[\text{P}^{\text{Mo}}_{12}\text{O}_{40}\text{V}_6\text{O}_{42}\text{Cu}_{0.5}(\text{en})_3] \cdot 5.5 \text{H}_2\text{O}\}$ [J]. Inorg Chem Commun, 2003, 6: 939-941.
- [7] 胡荣祖, 史启祯. 热分析动力学 [M]. 北京: 科学出版社, 2001. 8-18.
- [8] Coats A M, Redfern J K. Kinetic parameters from thermogravimetric data [J]. Nature, 1964, 201: 68.
- [9] 潘云祥, 管翔颖, 冯增媛, 等. $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 脱水过程的动力学机理 [J]. 物理化学学报, 1998, 14(12): 1088-093.
- [10] 潘云祥, 管翔颖, 冯增媛, 等. 种确定固相反应机理函数的新方法-固态草酸镍二水合物脱水过程的非等温动力学 [J]. 无机化学学报, 1999, 15(2): 248-251.
- [11] 何水祥, 杨 锐, 史启祯, 等. $\text{Nd}(\text{III})$ 与水杨醛水杨酰肼配合物的合成, 热化学及非等温动力学研究. 物理无机化学研究进展 [M]. 北京: 科学出版社, 2003. 162-167.
- [12] Jin S R, Zhang L M, Liu S Z, et al. Organic-inorganic Hybrid Materials Based on Molybdophosphate and Organic Polyammonium [J]. Chin J Chem, 2005, 23 (8), 1123-1126.

Research on the non-isothermal decomposition kinetics of polyoxometallate $(\text{dienH}_3)_2\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}$

JIN Su-rong¹, YUAN Jun², ZHANG Lian-meng¹

(1. School of Science, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;

2. Department of Chemical Technology, Wuhan Institute of Chemical Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The thermal decomposition kinetics of supermolecular compound $(\text{dienH}_3)_2\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}$ were investigated by means of non-isothermal TG-DSC at different heating rates of 5.0, 10.0, 15.0 and 20.0 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$. The non isothermal kinetic data were analyzed by means of integral and differential methods. The result shows that the decomposition process of $(\text{dienH}_3)_2\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}$ is composed of two stages; initial stage and final stage. The most probable kinetic function of initial stage is Avrami-Erofeev Equation ($n=3/4$), and the corresponding mechanism is controlled by random nuclear producing and growing process. The apparent activation energy ($E_{\beta \rightarrow 0}$) and the pre exponential constant (A) are $162.79 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ and $1.7 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$, respectively.

Key words: polyoxometallate; non isothermal kinetics; decomposition mechanism; double extrapolated method

本文编辑:陈晓萍