

粒度对多相反应动力学参数的影响*

薛永强 杜建平 王沛东 王志忠

(太原理工大学化工学院, 太原 030024)

摘要 以纳米氧化锌与硫酸氢钠溶液为反应体系, 研究反应物粒度对动力学参数的影响规律. 讨论了表观活化能降低的原因. 结果表明: 当反应物粒径、反应温度和搅拌速率一定时, 纳米氧化锌与硫酸氢钠溶液的反应速率仅与反应物的浓度有关; 反应物粒度对多相反应的反应级数、速率常数、表观活化能和指前因子均有较大的影响; 随着反应物粒径的减小, 表观活化能和指前因子减小, 而反应级数和速率常数增大, 并且速率常数和表观活化能与反应物粒径的倒数呈线性关系; 反应物粒度是通过摩尔表面积、摩尔表面能和摩尔表面熵三个方面影响多相反应的动力学参数的.

关键词: 纳米粒子, 氧化锌, 多相反应, 速率常数, 活化能, 反应级数, 指前因子, 动力学

中图分类号: O643

对于非催化的多相反应, 反应物的粒度对动力学有很大的影响. 人们发现减小反应物粒度可显著地增大速率常数^[1-2]和降低反应的表观活化能^[3-5]; 反应物粒度的大小可以改变某些多相反应的反应机理^[6-8], 甚至反应物粒度的大小还可以改变某些多相反应的产物^[7-9]. 同时, 人们对非催化的多相反应动力学模型和动力学方程进行了研究. Britton 等^[10] 研究了方解石和菱镁石在真空中等温热分解的动力学, 建立了能表示整个过程的经验方程: $w^n = -kt + a$, 式中 w 为在时间 t 未分解的质量分数, n 、 k 和 a 为常数. 随后又不断建立了一些经验方程或动力学模型^[11-15]. 其中, 影响最大的是收缩核模型^[16-19], 其基本表达式为

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (1)$$

式中, α 为转化率, $d\alpha/dt$ 为反应速率, $k(T)$ 为依赖于温度的速率常数, $f(\alpha)$ 是与假定机理模型有关的一个函数, 可用转化率来描述. 以后, 不同形式的收缩核模型在一些多相反应的动力学研究中得到了许多的应用, 不过这些模型与有的数据不太吻合, 后来 Veglio^[20] 改进了收缩核模型. 为此, 有人提出了可变活化能或有效活化能的概念^[21-26]. 但这些概念最近受到了一些人的质疑和反对^[27-30].

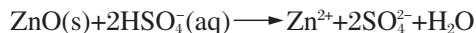
从以上报道的内容可知, 关于粒度对非催化多

相反应动力学参数影响的研究由来已久; 但其研究的对象大多是微米级甚至毫米级的固体颗粒的分解, 而研究的手段大多是非等温的热分析技术; 目前报道的动力学方程主要局限于经验或半经验的动力学模型, 而动力学参数与反应物粒径间的显函数关系式还未见报道, 关于活化能降低的原因也未能给出合理的解释. 因此, 有必要对纳米级的非催化多相反应的动力学规律进行深入研究.

本文将纳米氧化锌与硫酸氢钠溶液的为反应体系, 研究反应物粒度对动力学的影响规律, 寻找速率常数、反应级数、活化能和指前因子与反应物粒度间的相互关系, 探讨反应物超细化后使活化能降低的原因.

1 实验

本实验采用纳米氧化锌与硫酸氢钠水溶液的反应, 其反应的离子方程式如下:



实验所用的硫酸氢钠等试剂均为分析纯. 纳米氧化锌由均匀沉淀法制备, 用 Rigaku D/max 2500 X 射线衍射仪测得 XRD 图, 平均粒径由晶面(101)、(100)和(002)的衍射峰的半峰宽计算, 实验所用的纳米氧化锌的平均粒径分别为 22、27、39、50 和 70 nm.

为了方便数据处理,在反应过程中需要保持纳米氧化锌的粒径基本不变(即总表面积基本不变),因此在反应物配比中,纳米氧化锌大大过量.实验取 60 mL $0.005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaHSO_4 溶液至 100 mL 的烧杯中,放到超级恒温($\pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$)磁力搅拌器中,恒速搅拌($40 \text{ r}\cdot\text{s}^{-1}$),恒温到某一实验温度后,加入某一粒度的 0.1 g 纳米氧化锌,每隔 3 s 由计算机自动记录一个 pH 值,瞬时 pH 值由与计算机相连的 PXST-216 型离子分析仪测定.

由于反应物 HSO_4^- 的瞬时浓度难以测定,实验中采用测定瞬时 pH 值并利用 $[\text{Zn}^{2+}]$ -pH 的工作曲线来求算 Zn^{2+} 浓度.在相应的反应条件下,逐次加入极少量的纳米氧化锌,每次当反应完全后(pH 值不变),记录 pH 值,并取出少量溶液用 TAS-986 原子吸收光谱仪测出 Zn^{2+} 浓度,进而得到该反应条件下的 $[\text{Zn}^{2+}]$ -pH 的工作曲线.

由 pH 值、 $[\text{Zn}^{2+}]$ -pH 的工作曲线和反应计量比,可得到 HSO_4^- 的瞬时浓度.若假定该反应为有级数的反应,则用反应物浓度表示的微分速率方程为

$$r = \frac{d[\text{HSO}_4^-]}{dt} = k[\text{HSO}_4^-]^\alpha [\text{Zn}^{2+}]^\beta \quad (1)$$

式中, r 为反应速率, t 为时间, k 为速率常数, α 和 β 为反应的分级数.

2 结果与讨论

2.1 粒度对速率常数和反应级数的影响

在不同粒度和不同温度下,反应速率的对数 $\ln r$ 对 $[\text{HSO}_4^-]$ 浓度的对数作图(略)均具有较好的线性关系,说明在温度、粒度一定时,反应速率仅与 $[\text{HSO}_4^-]$ 有关,速率方程可表示为 $r = -dc/dt = kc^n$, 其中 n 为反应

表 1 不同温度下不同粒径的纳米氧化锌反应的速率常数和反应级数

Table 1 The rate constants $k/[(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})^{1-n} \text{ s}^{-1}]$ and the reaction orders (n) in different particle diameters and at various temperatures

d/nm	25 $^\circ\text{C}$		30 $^\circ\text{C}$		40 $^\circ\text{C}$		50 $^\circ\text{C}$	
	n	k	n	k	n	k	n	k
22	1.36	98.0	1.34	131	1.39	223	1.32	293
27	1.27	65.6	1.26	76.6	1.35	151	1.41	232
39	1.25	30.3	1.12	33.3	1.22	60.7	1.38	135
50	1.21	14.8	1.11	16.5	1.15	30.6	1.24	68.9
70	1.16	9.29	1.08	9.38	1.12	21.0	1.24	44.5

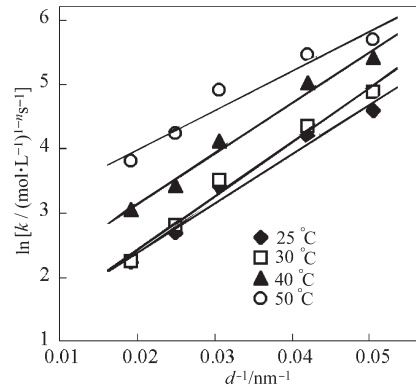


图 1 不同温度下反应速率常数与粒径的关系

Fig.1 The relations of the reaction rate constant to particle size at various temperatures

级数. $\ln r$ 对 $\ln c$ 作图为一一直线,由其斜率和截据可得反应级数 n 和速率常数 k .不同温度、不同粒径时氧化锌反应的速率常数 k 和反应级数 n 见表 1.

不同温度下,表观速率常数和反应级数与反应物粒径的关系曲线分别见图 1 和图 2.

从图 1 可以看出反应物颗粒的粒径越小,其反应的速率常数越大;这一定性规律与文献报道的结果^[1-2, 31-32]相同.从图中还可看出,不同温度下,速率常数的对数与粒径的倒数均呈较好的线性关系.但文献^[1, 31]报道的结果是速率常数与粒径的倒数呈较好的线性关系,文献^[1]中的图 5 和文献^[31]的图 9 都是用粒径为几十~几百微米级的颗粒,并且由明显不在一条直线上的、靠得较近的 3 个点得到线性关系的结论,显然这一结论是不可靠的.关于速率常数对数与粒径倒数间的线性关系将在下面与活化能降低一起进行讨论.

从图 2 中可以看出,随着纳米氧化锌粒径的增大,不同温度时的反应级数均减小;并且还可看出,

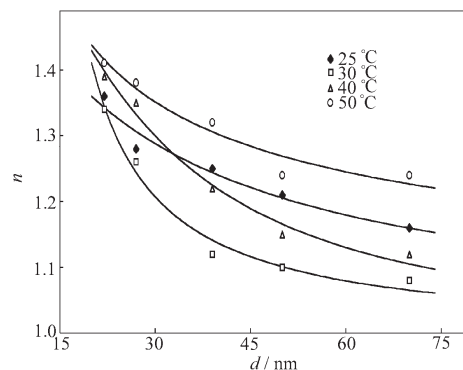


图 2 不同温度下反应级数与粒径的关系

Fig.2 The relations of the reaction order (n) to particle size at various temperatures

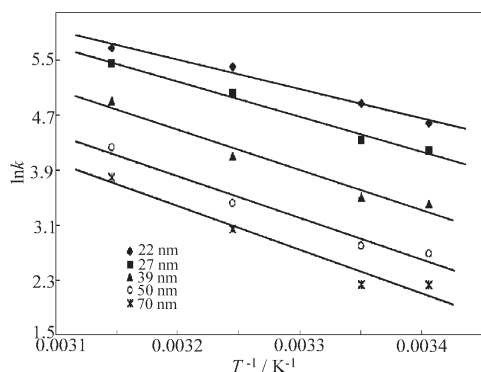


图3 不同粒径的氧化锌反应的 $\ln k$ 与 T^{-1} 的关系
Fig.3 The plots of $\ln k$ vs T^{-1} for ZnO nanoparticles with different sizes

不同温度的反应级数随粒径的增大分别趋近于某一定值；这一定值应当是氧化锌为块状时该反应的反应级数。对于多相反应，减小反应物粒度，可增大反应界面，从而加快反应速率；但是纯的固体颗粒没有浓度概念，在速率方程中不出现，因而把减小粒度加快反应速率的贡献体现在硫酸氢根浓度对反应速率的影响上，结果表现为反应级数的增大。

2.2 粒径对活化能和指前因子的影响

图3是不同粒径氧化锌反应时的速率常数的对数($\ln k$)与温度倒数(T^{-1})的关系曲线。

从图3中可以看出， $\ln k$ 与 T^{-1} 具有较好的线性关系，根据 Arrhenius 方程，由上面直线的斜率和截距可得该反应的表观活化能和指前因子，见表2。

表观活化能与粒径倒数的关系曲线见图4。从图4中可以看出，反应物粒径对活化能有很大的影响，活化能随氧化锌粒径的减小而减小，并且活化能与粒径的倒数呈较好的线性关系；由直线的截距可得到块状氧化锌($d \rightarrow \infty$)反应的活化能 $E_a^b = 61.67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

关于表观活化能和速率常数与反应物粒度倒数

表2 不同粒径时反应的表现活化能和指前因子

Table 2 The activation energies and the pre-exponential factors for different particle diameters

d/nm	$E_a/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$A/[(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{1-n} \cdot \text{s}^{-1}]$
22	35.60	1.78×10^8
27	42.42	1.71×10^9
39	48.78	3.50×10^9
50	50.34	8.68×10^9
70	53.09	1.60×10^{10}

Note: n in superscript is the reaction order, and there are different reaction orders for ZnO nanoparticles with different particle diameters.

间的线性关系可通过比表面能来进行讨论。氧化锌超细化后增大了比表面能，从而使反应物(氧化锌与 HSO_4^-) 的平均摩尔能量增大。若假定氧化锌粒度对活化分子的平均能量没有影响或影响可忽略的话，则氧化锌超细化后，可使 1 mol 活化分子的平均能量与 1 mol 反应物的平均能量之差即活化能 E_a 减小。因此纳米氧化锌反应的活化能 E_a^b 就等于块状氧化锌反应的活化能 E_a^b 与氧化锌的摩尔表面能 E_m^s 之差，即：

$$E_a = E_a^b - E_m^s \quad (2)$$

对于无内孔的球形颗粒，上式可改写为

$$E_a = E_a^b - E_m^s = E_a^b - \frac{6\sigma M}{\rho d} \quad (3)$$

式中， σ 、 M 、 ρ 和 d 分别为反应物球形固体颗粒的表面张力、摩尔质量、密度和直径。式(3)表明了表观活化能与反应物粒径的倒数呈线性关系，而表观活化能的降低($E_a^b - E_a$)正好等于氧化锌的摩尔表面能 E_m^s 。

将式(3)代入 Arrhenius 方程，则速率常数可表示为：

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a^b}{RT} + \frac{6\sigma M}{RT\rho d}\right) \quad (4)$$

式(4)两边取对数可得：

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a^b}{RT} + \frac{6\sigma M}{RT\rho d} \quad (5)$$

由上式可知，速率常数的对数与反应物粒径的倒数呈线性关系。可见，速率常数和表观活化能与反应物粒径倒数间的线性关系可归因于纳米微粒的摩尔表面能。对于大颗粒的反应物，摩尔表面能很小，与活化能相比可忽略不计，而对于纳米粒子，摩尔表面能很大，从而导致表观活化能明显降低，速率常数

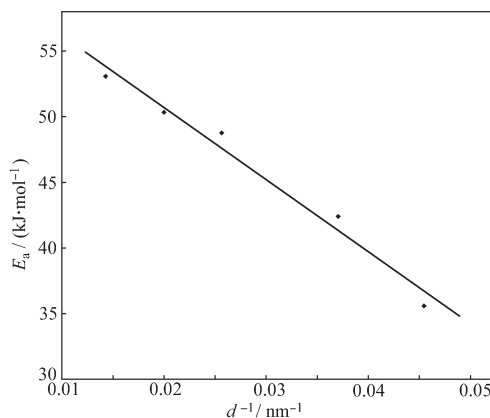


图4 表现活化能与粒径的关系

Fig.4 The relation of the apparent activation energy to the particle size

明显增大。

从表 2 中还可以看出, 反应物粒径对指前因子也有显著的影响, 指前因子随其粒径的减小而减小. 这一影响规律与 Coda 等^[30]的实验结果正好相反, 在他们的论文中未对这一影响规律做任何解释. 从过渡态理论来看, 指前因子 A 正比于 $\exp(\Delta S_{\ddagger}^{\#}/R)$, 式中 $\Delta S_{\ddagger}^{\#}$ 为摩尔活化熵, R 为气体常数; 这样, 反应物颗粒越细, 则反应物的摩尔表面熵就越大, 反应物的摩尔熵也越大. 如果反应物粒度对中间活化络合物的摩尔熵值没有影响或影响可忽略的话, 则活化络合物的摩尔熵值与反应物的摩尔熵之差即摩尔活化熵 $\Delta S_{\ddagger}^{\#}$ 就越小, 指前因子也就越小. 由此看来, 我们的结果是合理的.

通过以上讨论, 反应物粒度对多相反应动力学的影响可归结为三个方面: 纳米粒子的较大摩尔表面积可增大反应级数; 较大的摩尔表面能可降低表观活化能, 增大速率常数; 较大的摩尔表面熵可减小指前因子; 由于摩尔表面能对速率常数的影响较大, 从而表现为反应物粒径越小, 速率常数越大.

3 结 论

通过对纳米氧化锌与硫酸氢钠溶液反应的研究, 可得出如下结论: 当反应物粒径、反应温度和搅拌速度一定时, 纳米氧化锌与硫酸氢钠溶液的反应速率仅与反应物的浓度有关; 反应物粒度对多相反应的反应级数、速率常数、表观活化能和指前因子均有较大的影响; 随着反应物粒径的减小, 多相反应的表观活化能和指前因子减小, 而反应级数和速率常数增大, 并且速率常数和表观活化能与反应物粒径的倒数呈线性关系; 反应物粒度通过下面三个方面对多相反应动力学产生影响: 纳米反应物较大的摩尔表面积可导致反应级数增大; 较大的摩尔表面能可导致表观活化能降低; 较大的摩尔表面熵可导致指前因子减小.

References

- Antonijevic, M. M.; Jankovic, Z. D.; Dimitrijevic, M. D. *Hydrometallurgy*, **2004**, *71*:329
- Yamaguchi, S.; Kudoh, S.; Okada, Y.; Takaaki, O.; Takeuchi, K. *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, *359*:480
- Shui, M.; Yue, L. H.; Hua, Y. M.; Xu, Z. D. *Thermochim Acta*, **2002**, *386*:43
- Shimada, S.; Soejima, K.; Ishii, T. *React. Solid*, **1990**, *8*:51
- Yue, L. H.; Shui, M.; Xu, Z. D. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, **1999**, *15*(2):225 [岳林海, 水 森, 徐铸德. 无机化学学报(*Wuji Huaxue Xuebao*), **1999**, *15*(2):225]
- Muehling, J. K.; Arnold, H. R.; House, J. E. *Thermochim Acta*, **1995**, *255*:347
- Kaito, C.; Nonaka, A.; Kimura, S.; Suzuki, N.; Saito, Y. *Journal of Crystal Growth*, **1998**, *186*:386
- Zhang, D. K.; *Combust. Flame.*, **1994**, *96*:171
- Wang, C. B.; Yeh, C. T. *J. Catalysis*, **1998**, *178*:450
- Britton, H. T. S.; Gregg, S. J.; Winsor, G. W. *Trans. Faraday Soc.*, **1952**, *48*:63
- Donskoi, E.; McElwain, D. L. S. *Fuel*, **1999**, *78*:825
- Kucuk, O.; Muhtar Kocakerim, M.; Yartas, A.; Mehmet, C. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2002**, *41*:2853
- Tonge, K. H. *Thermochim Acta*, **1984**, *14*:151
- Yartasi, A.; Copur, M. *Minerals Engineering*, **1996**, *9*(6):693
- Rimstidt, J. D.; Barnes, H. L. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1980**, *44*:1683
- Sestak, J.; Berggren, G. *Thermochim Acta*, **1971**, *3*:1
- Sestak, J.; Satava, V.; Wendlandt, W. W. *Thermochim Acta*, **1973**, *7*:447
- Apostolidis, C. I.; Distin, P. A. *Hydrometallurgy*, **1978**, *3*:181
- Granoff, B.; Nuttall, H. E. *Fuel*, **1977**, *56*:234
- Veglio, F.; Trifoni, M.; Toro, L. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2001**, *40*:3895
- Yang, M. H. *Polymer Degradation and Stability*, **2000**, *68*:451
- Garcia, E. T.; Barranco, A. P.; Vazquez, C.; Pinar, F. C.; Martinez, O. P. *Thermochim. Acta*, **2001**, *372*:39
- Brittan, M. I. *International Journal of Mineral Processing*, **1975**, *2*:321
- Liu, Y. H.; Zhao, J. Z.; Zhang, H.; Zhu, Y. C.; Wang, Z. C. *Thermochim. Acta*, **2004**, *414*:121
- Gallagher, P. K.; Johnson, D. W. *Thermochim Acta*, **1973**, *6*:67
- Vyazovkin, S. *Int. Reviews in Physical Chemistry*, **2000**, *19*(1):45
- Andrew, K. G. *Thermochim Acta*, **2003**, *397*:249
- Andrew, K. G. *Thermochim Acta*, **2003**, *399*:1
- Andrew, K. G. *Thermochim Acta*, **2004**, *413*:139
- Andrew, K. G. *Thermochim Acta*, **2003**, *407*:93
- Yoshioka, T.; Motoki, T.; Okuwak, A. I. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2001**, *40*:75
- Jagtap, S. B.; Pande, A. K.; Gokarn, A. N. *International Journal of Mineral Processing*, **1992**, *36*:113
- Coda, B.; Tognotti, L. *Experimental Thermal and Fluid Science*, **2000**, *21*:79

Effect of Particle Size on Kinetic Parameters of the Heterogeneous Reactions*

XUE, Yong-Qiang DU, Jian-Ping WANG, Pei-Dong WANG, Zhi-Zhong
(College of Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024)

Abstract Effects of particle size on kinetic parameters were studied by the reaction of nano-ZnO with solution of sodium bisulfate, and the cause of the apparent activation energy decreasing was discussed. The results show that the reaction rate is only related to the concentration of reactant when the partial size of reactant, the reaction temperature and the stirring rate are constant. The particle size has obvious effects on the reaction order, the rate constant, the activation energy and the pre-exponential factor. With decreasing the particle size, the rate constant and the reaction order increase, while the pre-exponential factor and the apparent activation energy decrease. There is a linear relation between the apparent activation energy and the reciprocal of the size, and the particle size exerts influences on kinetic parameters of a heterogeneous reaction through the mole surface area, the mole surface energy and the mole surface entropy.

Keywords: Nanoparticle, ZnO, Heterogeneous reaction, Rate constant, Activation energy, Reaction order, Pre-exponential factor, Kinetics