

羟基羧酸钛(III)的热分解动力学研究^{*}

陈吉书¹⁾ 罗裕基¹⁾ 梅宁毅¹⁾ 林木良²⁾

(1)中山大学化学系, 广州 510275; (2)中山大学测试中心)

摘 要 研究了苹果酸羟基钛(III)、酒石酸羟基钛(III)和柠檬酸钛(III)在空气、氮气下的热分解反应,从 TG 曲线求出热分解反应的表现动力学参数反应级数、活化能、频率因子。

关键词 羟基羧酸钛(III),热分解,动力学参数

分类号 O 611.4

钛酸盐是一类重要的功能材料,可经低温热分解制备复合氧化物。由于 $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 容易被氧化, $\text{Ti}(\text{IV})$ 极易水解,因而不易制得它们的固态羧酸配合物,这类配合物的研究一般还停留在溶液中,已知的固态羧酸钛为数甚少^[1,2]。有人曾合成和研究了苹果酸羟基钛(III) $\text{TiOHC}_4\text{H}_5\text{O}_5 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (1),酒石酸羟基钛(III) $\text{TiOHC}_4\text{H}_5\text{O}_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (2),和柠檬酸钛(III) $\text{TiC}_6\text{H}_7\text{O}_7 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (3)^[3]。本文研究了它们在空气、氮气下的热分解特性,计算了其热分解的表现动力学参数。

1 实验部分

1.1 1~3 的热分解

(1) 配合物的合成,按文献 [3]。

(2) 配合物的热分析用 TGS-2 型(美国)热分析仪(参照物 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,空气、氮气气氛,流速 $40\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,升温速率 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)。

2 结果与讨论

2.1 配合物的热分解反应 由 3 个配合物的 TG-DTG 图谱(图略)可知:该类配合物在空气下热分解经历了 3 个阶段^[4](表 1)。①脱水;②碳链断裂伴随部分氧化阶段,这一阶段的产物经元素分析、红外分析和 X 射线粉末衍射分析为 TiO_2 和 C,无 CO_3^{2-} 特征峰,取少量中间产物加稀盐酸也无气泡产生;③残余碳燃烧阶段,最终产物为 TiO_2 。在氮气下分解只经历 2 个阶段:脱水;碳链裂解阶段,最终产物为 Ti_2O_3 和 C。

2.2 动力学数据处理 按 Coats-Redfern 方程^[5] $\ln[F(T)] = \ln\left[\frac{AR}{UE_a}\left(1 - \frac{2RT}{E_a}\right)\right] - \frac{E_a}{RT}$,当反应级数 $n \neq 1$ 时, $\ln[F(T)] = \ln\left[\frac{(1 - (1 - T)^{1-n})}{T^2(1-n)}\right]$,当 $n = 1$ 时, $\ln[F(T)] = \ln\left[-\ln(1 - T)/T^2\right]$,式中, E_a 为反应活化能, A 为频率因子, U 为升温速率, R 为气体常数, T 为反应程度, T 为热力学温度,给出不同的 n 值,用最小二乘法进行线性拟合,以 $\ln[F(T)]$ 对 $1/T$

^{*} 收稿日期: 1996-07-10 陈吉书,男,39岁,副教授,现在云南曲靖师专工作

T 作图得直线,相关系数最大的 n 值即为所要求的表现反应级数,由相应直线的斜率和截距可分别求得热分解反应的活化能 (E_a)和频率因子 (A). 结果列于表 1.

表 1 配合物热分解反应
Tab. 1 Decomposition of the complexes

热分解过程	TG $T/^{\circ}\text{C}$	DTG $T/^{\circ}\text{C}$	失重百分数 /%		$E_a /$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	n	A
			实验值	计算值			
1→ TiO HC ₄ H ₄ O ₅ TiO HC ₄ H ₄ O ₅ → TiO ₂ + 2C TiO ₂ + 2C→ TiO ₂	75~ 168	123	11. 15	12. 03	38. 9	1. 9	7. 24× 10 ⁴
	168~ 420	254	42. 52	41. 54	84. 4	1. 4	3. 15× 10 ⁶
	420~ 561	493	9. 55	10. 72	192. 7	1. 9	5. 67× 10 ⁶
空 2→ TiO HC ₄ H ₄ O ₆ TiO HC ₄ H ₄ O ₆ → TiO ₂ + 2C 气 TiO ₂ + 2C→ TiO ₂	62~ 174	106	11. 23	11. 26	38. 4	2. 2	4. 92× 10 ⁴
	174~ 386	233	45. 50	45. 44	109. 5	1. 1	4. 76× 10 ¹⁰
	386~ 598	511	9. 56	10. 01	109. 9	0. 27	4. 51× 10 ⁶
3→ TiC ₆ H ₅ O ₇ TiC ₆ H ₅ O ₇ → TiO ₂ + 3C TiO ₂ + 3C→ TiO ₂	71~ 176	86	10. 26	10. 23	24. 5	1. 0	2. 99× 10 ³
	176~ 403	275	45. 00	44. 34	70. 2	1. 7	1. 02× 10 ⁶
	403~ 575	524	11. 88	13. 64	117. 5	0. 55	1. 84× 10 ⁷
1→ TiO HC ₄ H ₄ O ₅ TiO HC ₄ H ₄ O ₅ → $\frac{1}{2}$ Ti ₂ O ₃ + 3C 氮 2→ TiO HC ₄ H ₄ O ₆ TiO HC ₄ H ₄ O ₆ → $\frac{1}{2}$ Ti ₂ O ₃ + 3C 气 3→ TiC ₆ H ₅ O ₇ TiC ₆ H ₅ O ₇ → $\frac{1}{2}$ Ti ₂ O ₃ + 3C	59~ 155	82	11. 24	12. 06	44. 31	2. 4	9. 26× 10 ⁵
	150~ 591	289	40. 32	39. 75	152. 6	2. 0	6. 58× 10 ⁶
	45~ 144	102	11. 44	11. 26	34. 4	1. 2	1. 53× 10 ⁴
	144~ 530	254	44. 42	43. 77	77. 3	2. 0	2. 12× 10 ⁶
	45~ 188	89	11. 03	10. 23	45. 14	1. 7	3. 14× 10 ⁵
	188~ 635	257	45. 91	44. 34	94. 5	2. 2	6. 21× 10 ⁶

由表 1 可知: (1) 配合物脱水温度几乎不受配体和气氛的影响; (2) 配合物在空气下的热稳定性顺序是柠檬酸钛 (III)> 酒石酸羟基钛 (III)~ 苹果酸羟基钛 (III),这与柠檬酸是三齿配体,3个羧基参与配位增加稳定性有关; (3) 除柠檬酸钛 (III)外,配合物在空气下的热分解温度低于在氮气下.

参 考 文 献

1 Ramesh K, Balbirkymar B, Pratibna K. Reactions of titanium (IV) chloride with carboxylic acids. Indian J Chem, 1986, 25(A): 271~ 274
2 陈吉书,梅宁毅,罗裕基. 羧酸钛 (IV) 配合物的合成和热分解反应. 中山大学学报 (自然科学版), 1996, 35(3): 82~ 86
3 陈吉书. 钛的二元羧酸配合物的合成. 表征和反应动力学研究 [硕士论文]. 广州: 中山大学, 1993
4 Ш АРОВ В А, ПОВАРОВА Н В, КРЫЛОВ Е И. О МЕХ АНИЗМЕ ТЕРМИЧЕСКОГО Р АЗЛОЖЕНИЯ ОКСАПАТОВ ТИТАНА, ВАНАДИЯ, ХРОМА И ИХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ПИДРАЗИННОМ ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1980, 25(8): 2153~ 2157
5 陈镜泓,李传儒. 热分析及其应用. 北京: 科学出版社, 1985. 125~ 127, 262

Kinetic Studies of the Thermal Decomposition of Ti(III) Hydroxycarboxylates

Chen Jishu^{} Luo Yuji Mei Ningyi Lin Muliang*

Abstract The thermal decomposition reactions of hydroxytitanium(III) malate(**1**), hydroxytitanium(III) tartrate (**2**) and titanium(III) citrate(**3**) in air or in N₂ were studied. The apparent kinetic parameters including activation energy (E_a), reaction order(n), frequency factor(A) of thermal decomposition of **1**, **2** and **3** were calculated from the TG curves

Keywords titanium(III) hydroxycarboxylate, thermal decomposition, kinetic parameters

^{*} Department of Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou 510275