MC₂O₄(M=Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn)的热力学及其热分析动力学*

闪海威 陈栋华 唐万军

(中南民族大学化学与材料科学学院, 催化材料科学湖北省重点实验室, 武汉 430074)

摘要 用 DSC、TGA 技术分别在 N₂ 气氛和 O₂ 气氛下对 MC₂O₄(M=Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn)的脱水 and 分解过程作了热力学和动力学的研究. 在 N₂ 气氛下, MC₂O₄·2H₂O(M=Mn、Fe、Co、Ni、Zn)脱水温度 T_{de} 和脱水焓 $\Delta_{\text{de}}H_{\text{m}}$ 随原子序数 Z_{e} 递增呈现明显的“二分组效应”; $\Delta_{\text{de}}H_{\text{m}}$ 在 $(96.46 \pm 7.00) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 范围内波动; MC₂O₄·2H₂O (M=Mn、Fe、Ni)的分解温度 T_{d} 随原子序数递增呈现良好的线性关系; 且各草酸盐分解得到氧化物(CuC₂O₄ 生成 Cu、CuO 混合物)时, MC₂O₄(M=Co、Ni、Cu) 分解焓随原子序数增大也存在良好的线性关系. 各草酸盐除 NiC₂O₄·2H₂O 脱水过程和 FeC₂O₄ 分解过程外, 其余各过程机理函数均为随机成核和随后成长型.

关键词: 差示扫描量热法, 热重, 草酸盐, 过渡元素, 原子序数, 热力学, 热分析动力学

中图分类号: O642

草酸盐在无机功能材料的制备中具有分解温度低、纯度高、无污染的特点^[1]. Malecka 等^[2]研究了 CoC₂O₄·2H₂O 在惰性气氛下的热行为, 张伟南等^[3]研究了 ZnC₂O₄·2H₂O 的脱水热分析动力学, 林传明等^[4]研究了 ZnC₂O₄·2H₂O-MgC₂O₄·2H₂O 混合物的热行为. Dollimore 等^[5]研究了 MC₂O₄(M=Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn)的分解温度与晶格能及离子半径的关系. 但对 MC₂O₄(M=Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn)的热力学和热分析动力学的系统研究, 尚未见报道. 本文用 TGA、DSC 技术对 MC₂O₄(M=Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn)的脱水和热分解作了比较系统的研究, 获得了大量数据, 并对这些数据作了分析和讨论.

1 实验部分

1.1 材料

二水草酸盐 MC₂O₄·2H₂O (M=Mn、Fe、Co、Ni、Zn)及无水草酸铜 CuC₂O₄ 为自制: 在 M²⁺水溶液中加入稍过量 H₂C₂O₄ 溶液, 搅拌, 沉淀, 经陈化抽滤, 水洗, 醇洗, 在烘箱中 60 °C 左右烘干, 用 100 目分样筛过筛备用.

1.2 仪器

822e 型差示扫描量热仪(DSC), 瑞士梅特勒公司. TGS-2 型热天平, 美国 PERKIN-ELMER 公司.

1.3 实验条件

样品质量为 4.00~5.00 mg, 样品盘为上海天平仪器厂定位铝盘, 气氛为高纯 N₂、O₂, 流速为 80 mL·min⁻¹, 温度范围: 298~773 K. TGA 的升温速率为 10 K·min⁻¹, DSC 的升温速率为 1~12 K·min⁻¹(本文所有计算均在自编 QBASIC 程序中进行).

2 基本原理

2.1 活化能的求算

根据等温动力学理论, 固体分解反应动力学方程一般表示为

$$d\alpha/dt = Ae^{-E_a/RT} \cdot f(\alpha) \quad (1)$$

在绝大多数实验中, 升温速率 $\beta = dT/dt$ 恒定, 方程(1)经积分变形后可得到 Ozawa 法和 KAS 法所对应的方程.

Ozawa 方程^[6]:

$$\ln \beta = \ln[0.00484AE_a/g(\alpha)R] - 1.0516E_a/RT \quad (2)$$

$$\text{KAS 方程}^{[7]}: \ln[\beta/T^2] = \ln[AR/g(\alpha)E_a] - E_a/RT \quad (3)$$

对于相同的转化率 α 、不同的升温速率 β , $\ln \beta - 1/T$ 和 $\ln[\beta/T^2] - 1/T$ 进行线性回归, 通过计算斜率可求得 α 所对应的活化能 E_a 值. 这两种方法在动力学参数 E_a 的求算中应用了积分近似, 计算结果产生了一定的误差.

迭代法(iterative method)方程^[8]:

$$\ln[\beta/H(x)] = \ln[0.00484AE_a/g(\alpha)R] - 1.0516E_a/RT \quad (4)$$

$$\ln[\beta/h(x)T^2]=\ln[AR/g(\alpha)E_a]-E_a/RT \quad (5)$$

其迭代过程使所求得的 E_a 值逐步逼近真实的 E_a 值.

2.2 机理函数的判定

积分法(Coast-Redfern 方程^[9])

$$\ln[g(\alpha)/T^2]=\ln[AR/\beta E_a]-E_a/RT \quad (6)$$

微分法(Achar 方程^[10])

$$\ln[1/f(\alpha)(d\alpha/dT)]=\ln(A/\beta)-E_a/RT \quad (7)$$

将试验数据 α 、 T 、 $d\alpha/dT$ 代入积分法 Coast-Redfern 方程和微分法 Achar 方程, 结合 31 种机理函数^[11], 计算出 E_a 和相关系数 r . 根据热分析动力学三因子求算的比较法^[12], 其中积分法和微分法计算的 E_a 值与 KAS 法结果最相近, 各自的相关系数较好的 $f(\alpha)$ 和 $g(\alpha)$ 为该反应最可机理函数的积分式和微分式.

3 结果与讨论

3.1 $\text{MC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M=Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn) 的热分析

3.1.1 TG 分析

在 N_2 气氛下, 升温速率 $\beta=10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 分别对上述物质进行了 TG 分析, 其中, $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的 TG-DTG 曲线见图 1.

由 TG 实验, 得出 $\text{MC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 脱水 and 分解的 TGA 数据, 见表 1. 由表 1 可知, 试样 $\text{MC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M=Mn、Fe、Co、Ni、Zn) 均为一步失去两个结晶水, 成为无水晶体 MC_2O_4 , 其化学方程式为

在 N_2 气氛下, MC_2O_4 (M=Mn、Fe、Zn) 分解为

NiC_2O_4 、 CuC_2O_4 则生成金属, 其化学方程式为

经计算, Co 与 CoO 的摩尔比为 7:3.

图 1 氮气下 $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的 TG 和 DTG 曲线

Fig.1 TG and DTG curves of $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in N_2

表 1 N_2 气氛下 $\text{MC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M=Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn) 脱水和分解反应的 TGA 分析结果

Table 1 TGA results of $\text{MC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M=Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn) dehydration and decomposition reactions in N_2

Oxalate	Weight loss of dehydration(%)		Remainder of decomposition(%)		
	theory	experiment	theory (MO)	theory(M)	experiment
$\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	20.11	20.00	40.22	30.73	39.70
$\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	20.00	19.92	41.11	31.11	41.23
$\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	19.67	18.00	40.98	32.24	34.82
$\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	19.71	21.25	40.88	30.72	30.72
CuC_2O_4			52.63	42.10	43.10
$\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	19.05	18.31	42.86	34.39	42.46

3.1.2 DSC 分析

在 N_2 气氛下, 对 $\text{MC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M=Mn、Fe、Co、Ni、Zn) 作 DSC 研究, 其中 $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的 DSC 曲线见图 2.

由 DSC 实验, 得到 $\text{MC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M=Mn、Fe、Co、Ni、Zn) 脱水温度 T_{de} 、分解反应温度 T_{d} 、脱水焓 $\Delta_{\text{de}}H_{\text{m}}$ 、分解焓 $\Delta_{\text{d}}H_{\text{m}}$ 和脱水过程热熵 $\Delta_{\text{de}}S_{\text{m}}$ 、分解过程热熵 $\Delta_{\text{d}}S_{\text{m}}$, 具体数据见表 2.

3.2 $\text{MC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M=Mn、Fe、Co、Ni、Zn) 脱水和分解的热力学

3.2.1 $\text{MC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M=Mn、Fe、Co、Ni、Zn) 脱水温度、脱水焓和脱水过程热熵

由表 2 可知, N_2 气氛下, $\text{MC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M=Mn、Fe、Co、Ni、Zn) 脱水温度 T_{de} 随原子序数 Z_{re} 递增的变化见图 3.

在 N_2 气氛下, $\text{MC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M=Mn、Fe、Co、Ni、Zn) 脱水焓 $\Delta_{\text{de}}H_{\text{m}}$ 、脱水过程热熵 $\Delta_{\text{de}}S_{\text{m}}$ 随原子序数 Z_{re} 递增的变化见图 4.

由图 3、图 4 可见: $T_{\text{de}}-Z_{\text{re}}$ 、 $\Delta_{\text{de}}H_{\text{m}}-Z_{\text{re}}$ 均存在“二分组效应”^[13], 即 Mn-Fe、Co-Ni 有着相同的变化规

图 2 氮气下 $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的 DSC 曲线

Fig.2 DSC curve of $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in N_2

表 2 氮气和氧气下 MC₂O₄·2H₂O(M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn)脱水 and 分解反应的 DSC 分析结果

Table 2 DSC results of MC₂O₄·2H₂O(M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) dehydration and decomposition reactions in nitrogen and oxygen

Oxalate	Dehydration reaction			Decomposition reaction(N ₂)				Decomposition reaction(O ₂)			
	T_d K	$\frac{\Delta_d H_m}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_d S_m}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$	Products	T_d K	$\frac{\Delta_d H_m}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_d S_m}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$	Products	T_d K	$\frac{\Delta_d H_m}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_d S_m}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$
MnC ₂ O ₄	411.9	−93.40	226.8	MnO	683.7	−119.26	174.4				
FeC ₂ O ₄	452.9	−101.01	223.0	FeO	663.9	−97.24	146.5				
CoC ₂ O ₄	445.3	−89.19	200.3	Co, CoO	666.3	−62.86	94.3	CoO	535.9	195.61	365.0
NiC ₂ O ₄	518.6	−103.32	199.2	Ni	626.9	−52.84	84.3	NiO	596.5	161.15	270.2
CuC ₂ O ₄				Cu	584.6	10.68	18.3	Cu, CuO	582.0	130.87	224.9
ZnC ₂ O ₄	425.6	−95.49	224.4	ZnO	670.3	−78.67	117.4

图 3 氮气下 MC₂O₄·2H₂O(M=Mn, Fe, Co, Ni, Zn)脱水温度 T_{de} 随原子序数 Z_{re} 递增的变化

Fig.3 Change of dehydrated temprature of MC₂O₄·2H₂O(M=Mn, Fe, Co, Ni, Zn) in nitrogen with atomic number

律. 并且由图4知: $\Delta_d H_m$ 趋于一常数, 在 (96.46 ± 7.00) $kJ \cdot mol^{-1}$ 范围内波动. 这可能是由于 MC₂O₄·2H₂O (M=Mn、Fe、Co、Ni、Zn) 中, 其金属元素的价电子构型都遵循 $3d^{6-10}4s^2$ (Cu 的价电子构型为 $3d^{10}4s^1$), 只是次外层的 $3d$ 电子数不同, 而其离子半径又比较接

图 4 氮气下 MC₂O₄·2H₂O 脱水焓 $\Delta_d H_m$ 和脱水过程热熵 $\Delta_d S_m$ 随原子序数 Z_{re} 递增的变化

Fig.4 Change of enthalpy and entropy of dehydration of MC₂O₄·2H₂O in nitrogen with atomic number

图 5 氮气下 MC₂O₄ 分解温度 T_d 随原子序数 Z_{re} 递增的变化
Fig.5 Change of the decomposed temprature of MC₂O₄ in nitrogen with atomic number

近, MC₂O₄ 与 H₂O 的结合键力相差不大的缘故, 所以脱水焓趋于一定的常数. 脱水过程热熵 $\Delta_d S_m$ 随着原子序数 Z_{re} 递增呈下降趋势(Zn 除外).

3.2.2 MC₂O₄(M=Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn)分解温度 T_d 、分解焓 $\Delta_d H_m$ 和分解过程热熵 $\Delta_d S_m$

由表2可知, 在N₂气氛下, MC₂O₄(M=Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn)分解温度 T_d 随着原子序数 Z_{re} 递增的变化见图 5.

图 5 中, 实线表示分解生成氧化物的草酸盐 MC₂O₄(M=Mn、Fe、Zn), 其分解温度代表 C—O 键断裂所需要的能量; 虚线表示分解生成金属的草酸盐 MC₂O₄(M=Co、Ni、Cu), 其分解温度代表 M—O 破裂所需要的能量^[14]. MC₂O₄(M=Co、Ni、Cu)的分解温度 T_d 随着原子序数 Z_{re} 递增呈现良好的线性关系.

在N₂和O₂气氛下, MC₂O₄(M=Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn) 分解焓 $\Delta_d H_m$ 及 N₂ 气氛下分解过程热熵 $\Delta_d S_m$ 随着原子序数 Z_{re} 递增的变化见图 6.

由图 6 可以看出, MC₂O₄ 分解焓 $\Delta_d H_m$ 随原子序数 Z_{re} 递增在三种情况下均呈明显的下降趋势, 且 MC₂O₄(M=Co、Ni、Cu)的 $\Delta_d H_m$ - Z_{re} 为一直线, 其直线方

图6 氮气和氧气下各 MC_2O_4 分解焓 $\Delta_d H_m$ 及氮气下分解过程热熵 $\Delta_d S_m$ 随原子序数 Z_{re} 递增的变化

Fig.6 Change of decomposition enthalpy in nitrogen and oxygen and decomposition entropy in nitrogen with atomic number

程为: $Y = -32.37X + 1068.86$, 相关系数 $r = 0.9993$. 这一方面可能是由于 $3d$ 轨道中成单电子数随着原子序数 Z_{re} 递增而减少, 从而其金属键减弱, 同时, 由金属草酸盐的结构式 $\begin{matrix} \text{O}_1 & \text{---} & \text{C} & \text{---} & \text{O}_1 \\ & \diagdown & & \diagup \\ & \text{M} & & \text{M} \\ & \diagup & & \diagdown \\ \text{O}_1 & \text{---} & \text{C} & \text{---} & \text{O}_1 \end{matrix}$ 和各金属 M 的电负性大小可知, $M\text{---O}_1$ 共价键极性随着原子序数 Z_{re} 递增而减小 (Zn 除外), 其极性键的键力减弱, 所以其分解温度 T_d 及其分解焓 $\Delta_d H_m$ 亦减小 (见图 5、6). 与脱水过程热熵相同, 分解过程热熵 $\Delta_d S_m$ 也随着原子序数的递增而减小 (Zn 除外).

3.3 $\text{MC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn}$) 脱水和分解的热分析动力学

3.3.1 N_2 气氛下

在 N_2 气氛下, 由 DSC 得到 $\text{MC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Zn}$) 脱水和分解的 $d\alpha \sim dT$ 值, 代入自编 Qbasic 程序, 计算可得 KAS 法、Ozawa 法、迭代法活化能. 此外, 带入积分、微分方程, 再结合 31 种机理函数表达式, 根据热分析动力学三因子求算的比较法^[12], 分别对各草酸盐的脱水、分解反应机理函

图7 生成物为氧化物时, MC_2O_4 ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn}$) 分解活化能 E_a 随金属原子序数 Z_{re} 的变化

Fig.7 Change of activation energy of decomposition of each MC_2O_4 ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn}$) with the atomic number when forming MO

数给予了判定, 结果见表 3.

由表 3 可知, 在 N_2 下, $\text{MC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$) 脱水反应活化能随着原子序数递增而增加 ($\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 脱水活化能最低). 对于 MC_2O_4 ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Zn}$) 分解反应, 结合表 2, 由于各 MC_2O_4 分解产物不尽相同, E_a 随 Z_{re} 的变化似乎并无明显的规律可循.

3.3.2 产物为 MO

为使最终产物都为氧化物, 在 O_2 气氛下 (流速 $80 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) 分别对 CoC_2O_4 、 NiC_2O_4 、 CuC_2O_4 作 DSC 分析, CoC_2O_4 、 NiC_2O_4 分解得到氧化物 (CoO 、 NiO), CuC_2O_4 则得到 Cu 和 CuO 的混合物. 它们的分解活化能 E_a 依次为 105.45 、 169.82 和 $137.45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 除 CoC_2O_4 无合适的机理函数外, NiC_2O_4 、 CuC_2O_4 分解的机理函数分别为 10、11 号.

在最终生成 MO (CuC_2O_4 生成 Cu 、 CuO 混合物) 的情况下, 分解活化能随着原子序数递增的变化关系见图 7. 在生成氧化物时 (CuC_2O_4 生成 Cu 、 CuO 混合物), 由上述金属草酸盐的结构式, 在 N_2 气氛下, M ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Zn}$)

表 3 氮气气氛下 $\text{MC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Zn}$) 脱水和分解反应的活化能和机理函数

Table 3 Activation energies E_a and mechanistic functions for dehydration and decomposition of $\text{MC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Zn}$) in nitrogen

Oxalate	E_a of dehydration ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)			r	Function No ^[11]	E_a of decomposition ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)			r	Function No ^[11]
	Iterative method	Coats-Redfern method	Achar method			Iterative method	Coats-Redfern method	Achar method		
$\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	76.19	76.36	70.16	0.9918	10	124.8	120.7	112.3	0.9995	9
$\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	79.20	81.24	88.14	0.9918	9	139.1	134.8	101.3	0.9965	12
$\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	111.9	111.4	112.6	0.9931	8	211.6	229.8	228.6	0.9965	9
$\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	128.1	120.0	124.1	0.9982	14	126.1	125.3	120.2	0.9981	9
$\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	73.79	64.20	73.14	0.9934	9	165.6	147.2	151.9	1.000	9

Fe、Zn)离子半径依次减小,其活化能依次增大;在 O_2 气氛下, M (M=Co、Ni、Cu) 离子半径先减小,然后增大,其活化能亦相应地呈现先增大后减小的规律。

4 结 论

(1) $\text{MC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M=Mn、Fe、Co、Ni、Zn)的脱水过程受气氛等条件影响较小,呈现出一定的规律。在 N_2 气氛下,各草酸盐 $T_{\text{de}}-Z_{\text{re}}$ 、 $\Delta_{\text{de}}H_{\text{m}}-Z_{\text{re}}$ 均存在明显的“二分组效应”,脱水焓 $\Delta_{\text{de}}H_{\text{m}}$ 趋于一常数,在 $(96.46 \pm 7.00) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 范围波动。

(2)在 N_2 气氛下,各草酸盐除 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 脱水过程和 FeC_2O_4 分解过程外,其余各过程机理函数均为随机成核和随后生长型,

其积分形式: $g(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^{n-1}$,

微分形式: $f(\alpha) = m(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{(1-m)}$ 。

(3)各草酸盐分解得到氧化物(CuC_2O_4 生成 Cu、CuO混合物)时, MC_2O_4 (M=Co、Ni、Cu)的 $\Delta_{\text{d}}H_{\text{m}}-Z_{\text{re}}$ 为一直线,表达式为 $Y = -32.37X + 1068.86$ 。

(4) $\text{MC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M=Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn)中金属电负性大小是其分解焓变的主要影响因素;金属离子半径大小是其分解活化能的主要影响因素。

References

1 Zhang, W. N.; Chen, D. H. *Journal of South-Central University for*

Nationalities (Nat. Sci. Ed.), **2004**, **23**(2):29 [张伟南, 陈栋华. 中南民族大学学报(自然科学版)(*Zhongnan Minzu Daxue Xuebao (Ziran Kexue Ban)*), **2004**, **23**(2):29]

2 Malecka, B.; Drozd-Ciesla, E.; Malecki, A. *J. Therm. Anal. Cal.*, **2002**, **68**:819

3 Zhang, W. N.; Yuan, Y. H.; Li, L. Q.; Chen, D. H. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2004**, **20**(1):33 [张伟南, 袁誉洪, 李丽清, 陈栋华. 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **2004**, **20**(1):33]

4 Lin, C. M.; Chen, D. H. *Journal of Wuhan University(Sci. Ed.)* **2005**, **50**(2): 149 [林传明, 陈栋华. 武汉大学学报(理学版)(*Wuhan Daxue Xuebao(Lixue Ban)*), **2005**, **50**(2): 149]

5 Dollimore, D.; Griffiths, D. L.; Nicholson, D. *J. Chem. Soc.*, **1963**: 2617

6 Ozawa, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1956**, **38**(11):1881

7 Kissinger, H. E. *Anal. Chem.*, **1957**, **29**:1702

8 Gao, Z.; Nakada, M.; Amasaki, I. *Thermochim. Acta*, **2001**, **369**: 137

9 Coats, A. W.; Redfern, J. P. *Nature*, **1964**, **201**:68

10 Achar, B. N.; Brindley, G. W.; Sharp, J. H. *Proceedings of International Clay Conference*, **1966**, (1):67

11 Gao, X.; Dollimore, D. *Thermochim. Acta*, **1993**, **215**:47

12 Guan, C. X.; Shen, Y. F.; Chen, D. H. *J. Therm. Anal. Cal.*, **2004**, **76**(1):203

13 Zhang, B. L.; Wang, W. Q.; Yi, M. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis(Sci. Ed.)*, **1994**, **30**(4):383 [张保林, 王文清, 伊敏. 北京大学学报(自然科学版)(*Beijing Daxue Xuebao (Ziran kexue Ban)*), **1994**, **30**(4):383]

14 Chen, J. H.; Li, C. R. *Thermal analysis and its application*. Beijing: Science Press, 1985: 190 [陈镜鸿, 李传儒. 热分析及其应用. 北京: 科学出版社, 1985:190]

Thermodynamics and Thermal Analysis Kinetics of MC_2O_4 (M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn)*

SHAN, Hai-Wei CHEN, Dong-Hua TANG, Wan-Jun

(Hubei Key Laboratory for Catalysis and Material Science, College of Chemistry and Material Science, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074)

Abstract Thermodynamics and Kinetics of MC_2O_4 (M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) were studied in N_2 or O_2 using DSC and TGA techniques. In N_2 , the dehydration temperature T_{de} and enthalpy of dehydration $\Delta_{\text{de}}H_{\text{m}}$ show “Two Group Domino Effect” along with atomic number Z_{re} ; $\Delta_{\text{de}}H_{\text{m}}$ fluctuates in the range of $(96.46 \pm 7.00) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; the decomposition temperature T_{d} of $\text{MC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M=Mn, Fe, Ni) and enthalpy have very good linearity along with atomic number Z_{re} . When forming oxide MO in oxygen, decomposition enthalpy of MC_2O_4 (M=Co, Ni, Cu) shows a beeline along with atomic number Z_{re} . All the reactions, except the dehydration of $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and the decomposition FeC_2O_4 , belong to the same mechanism of random nucleation and growth, with integral form $g(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^{n-1}$, and differential form $f(\alpha) = m(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{(1-m)}$.

Keywords: DSC, TG, Oxalate, Transition elements, Atom number, Thermodynamics, Thermal analysis kinetics

Received: January 17, 2005; Revised: March 17, 2005. Correspondent: CHEN, Dong-Hua (E-mail: chendh46@sina.com; Tel: 027-67841856).

*The Project Supported by NSF of Hubei Province(2001ABA009)