# 热分析技术及其在无机材料研究的运用

来源：网络 作者：心旷神怡 更新时间：2023-12-26

*差热分析则主要是用于测量物质间产生的温度差与相对应的时间或温度的对应关系，下面是小编搜集整理的热分析技术及其在无机材料研究应用探究的论文范文，欢迎阅读参考。 1热分析技术概述 国际热分析协会(ICTA),在1977年给出定义:热分析技...*

差热分析则主要是用于测量物质间产生的温度差与相对应的时间或温度的对应关系，下面是小编搜集整理的热分析技术及其在无机材料研究应用探究的论文范文，欢迎阅读参考。

1热分析技术概述

国际热分析协会(ICTA),在1977年给出定义:热分析技术,即在程序控制温度下,测量物质的物理性质与温度关系[1].程序控制温度是指升温或降温速率一定,物理性质是指温度、质量、热焓、尺寸、电学、机械及磁学性质等.

英国的Edgwood,在1786年首先发现明显的热失重(加热陶瓷粘土到暗红色时).法国的Lechatelier,在研究测试粘土类矿物的相应的热性能时,在1887年将热电偶投入使用用于测量温度,并且差热分析的相对应的最原始曲线也被第一次发表.英国的Roberts-Austen,第一次于1899年运用示差热电偶来进行测量并记录温度差,即试样与参比样间产生的,使得重复性获得了提高,灵敏度得到了增强.日本的本多光太郎在1915年发明了首台热天平[2].20世纪20年代,热分析主要用在粘土、矿物和硅酸盐的研究中,但应用并不广泛.它作为一种系统方法,建立和发展主要在20世纪50年代.热电偶直接用于测量差热分析实验中温度和差热信号的方法一直持续到1955年,但这种方法中的热电偶存在易被污染、老化的问题.直到1955年Boersma提出将试样或参比物置于坩埚内,避免与热电偶接触.这种方法一直沿用至今,并得到了商业化和微量化的应用.差示扫描量热的理论是由Watson和ONeill首次在1964年提出的,其毫克级别的量热仪并进一步被研制出来.20世纪70年代后期,热分析技术实现其快速飞跃的发展得益于计算机技术的应用,使其应用领域得到日益扩展.20世纪60年代,应用部门的要求也不仅仅需要单一测试技术.热分析技术的联用也于20世纪80年代初开始慢慢发展并日趋完善起来,并将数据处理慢慢地融于计算机,得到计算机化.

随着学科的不断深入,工业的迅速发展,这种热分析方法所涉及探讨的物质类型不断地扩展,由无机物材料不断发展到有机物质、空间技术等其他方方面面.目前所涉及的领域也不断地扩展,如各类化学学科分支、材料学、食品医药及物理学等等领域[3].

2热分析技术的分类及影响因素

热分析技术根据其测量过程中的物理量,如质量、温度等,可分为多种种类,热分析方法经由IC-TA归纳,共可分为9类17种.其中有三种热分析技术得到了最为广泛的应用:热重法(TG)、差热分析法(DTA)、差示扫描量热法(DSC)[4].

2.1热重法

热重法,使用最为广泛,是在程序控制下,测量质量的变化随温度(或时间)的变化的方法[5].热重法有两种实验类型:其一为静态热重法,包括等压和等温质量变化测定.等压静态热重法是指在程序控温下,挥发物分压恒定不变时,测量物质的平衡质量与温度的关系.等温法则是恒温条件下,测量质量与温度的关系;一般认为等温法比较准确,但比较费时,目前采用得较少.另一种是非等温(或动态)热重法,即在程序升温下测定物质质量变化与温度的关系.由于非等温法最为简便,因此得到了广泛应用.

热天平是热重法中测定质量变化最常采用的仪器,其原理[6]

可分为两种.其一为变位法,是根据天平梁所产生变化的倾斜度与待测物质所产生的质量变化具有一定对应的比例关系,来进行测量.

其二为零位法,它是通过测定天平梁的倾斜度,再去调整线圈的电流,通过线圈的转动从而使天平梁的倾斜得到还原,根据转动的力与待测物质的质量变化及电流的关系来进行测量.

热重仪主要由三部分组成,温度控制系统、检测系统和记录系统.热重法常称热重分析(TGA),记录的曲线称为热重TG曲线.随着热重法的发展,衍生出微商热重法(DerivativeThermogravime-try),是TG曲线对温度(或时间)的一阶导数.微商热重曲线上的各种峰与TG曲线上各重量变化阶段相对应.其中峰面积则与物质相应的质量变化之间成一定的比例.如图1,TG曲线中热重基线用对应的AB段表示,Ti为相应的起始温度,也即是相应的初始温度用B点表示,完全分解温度Tf表示于对应的C点,Tf~Ti之间的温度表示为反应的相应分解温度区间.曲线中Te表示为相应的外推起始温度,用D点表示.其DTG曲线上对应的峰数与TG曲线的台阶数相对应;其峰面积也与样品测试过程中的失重量成正比例关系,因此失重量可由此计算出来,也即是DTG能够用于样品的精确定量分析.热分析反应的各个反应阶段的特征温度,如Ti、Tf等,都可以通过DTG曲线反映出来.DTG曲线还可以用来分析一些DTA曲线不能赖以分析的材料,其次峰的来源也可由两种曲线的比较确定,即是由重量还是热量变化引起的.

2.2差热分析

差热分析则主要是用于测量物质间产生的温度差与相对应的时间或温度的对应关系.物质的物理或化学状态的变化,如熔化、晶型转变等,常常发生在加热或冷却过程达到某一特定温度时,在这一变化中有吸热或放热现象,因此物质焓的改变可以通过温度差反映出来,即差热曲线(DTA曲线).

差热分析即是通过温度差与物质相应的时间或温度的关系来进行物质的鉴定.

DTA曲线中温度差T用纵坐标表示,时间或温度则用相应的横坐标表示,从左到右表示时间或温度依次增加.向上的峰表示放热,向下的峰则表示吸热.从差热曲线上不仅可以得到峰的个数及变化的次数的信息,还可得到面积和峰的形状等其他信息.吸热、放热及热量值可从图谱中峰的方向和面积测得.除了相应的热效应外,相关的动力学或热力学数据,如活化能等,也可通过差热图谱分析计算得到.每种物质都有其特定的热性质,在曲线上则表现出相应不同峰的信息,如位置、个数及其形状,这种不同的热性质也就是这种分析方法相应的定性分析依据.由于差热分析的影响因素较多,因此通过测量峰面积很难进行准确的定量分析.

2.3差示扫描量热法

差示扫描量热法(DSC),则是用于测定功率差与相对应的温度的关系.DSC主要有两种形式,分别为补偿式[7]和热流式.其记录到的曲线则相应的被称为DSC曲线,不仅可以用于测定热力学数据,还可测定动力学参数,如反应的反应热、反应速率等.虽然其具有与DTA相同的原理,但其具有比DTA更加优良的性能,测定所得的相应热量值也比DTA所得的值准确,而且其分辨率比DTA更高,其重现性也相应的比DTA更好.

2.4热分析技术的影响因素

影响热分析结果的因素有很多,基本可以分为两类:一类是样品因素,包括样品用量、样品粒度、填充密度等.另一类是仪器因素,包括升温速率、炉内气氛、坩埚材料等.当然,也有其它方面的影响,如浮力和对流可以引起热重曲线的基线漂移.

2.4.1样品因素实验过程中,尽可能采用少量[8]的试样,但须保证仪器的灵敏度.其次,试样的外观,如形状和颗粒,对产物的扩散也有不同程度的影响,对反应速度也产生了一定的改变,从而影响了热分析曲线的表观表现形状.大片状试样的分解温度比颗粒状的要高,粗颗粒的试样比细颗粒的分解温度要高.此外,某些大晶粒试样在加热过程产生爆溅现象,致使TG曲线上出现实然失重,这种情况应加以避免.样品的填充密度对实验也有一定的影响.通常填装得越紧密的样品,其颗粒间的接触相应也越好,故其产生的热传导越好,从而伴随的温度滞后现象也越小.通常填装时要求薄而均匀,若填装不均匀也影响产物的扩散速度和样品的传热速度,会影响曲线形态.

2.4.2仪器因素坩埚的材料、大小、重量和几何形状对热分析曲线有不同程度的影响.首先,实验所用的坩埚应该是惰性的,其对试样、产物以及实验所用气氛,应没有反应活性,同时更加不能有催化活性.坩埚常用材料有铝、氧化铝、石英、不锈钢、石墨烯、铂、玻璃、铜等.所盛试样量可以从1毫克到几百克,常用的是5~100mg.其次,样品盘的加深或带盖,给气体的扩散增加了阻力,最终导致了反应的延迟和反应速率的降低.因此在实验过程中应尽可能使用少量试样,并且应选用浅皿状坩埚,使试样薄薄地平摊在其中,使实验过程尽可能避免扩散的影响.实验中一般不使用加盖封闭式的坩埚(除了试样飞溅或出于安全考虑),因为加盖可能会改变气流状态和气体组成.

试样炉内所用的载气气氛对实验的分析结果也有一定程度的影响,如图2[9]和图3[10]中不同物质在不同气氛中失重量不一样.每种气体都有其相应特定的热导性,不同的热导性对热阻影响也不同,从而对物质出峰所相对应的温度值以及对应的测量的热焓值也有不同的影响.按照气氛的性质可概括为:空气、O2等具有氧化性质的气氛;H2、CO、CH4等具有还原性质的气氛;N2、Ar、He等惰性气氛;Cl2、F2、NH3等腐蚀性气氛等.热分析方法中升温速率[11]对实验分析过程中的结果也有较大影响,在实验的过程中炉子和试样之间形成一定的温差.这种温差受到热焓变化的影响,而热焓变化不仅由试样的物理变化引起,还与其化学变化有关,同时温度梯度也会在试样内部形成.这个非平衡过程(温差)会随升温速率的升高而加剧,导致温度滞后现象也随之越严重,分解的初温Ti及终温Tf都越高,温度区间也越宽.正因如此,用于测定的相应的升温速率都不太高,一般采用5~20K/min.

3热分析技术的联用

在过去的热分析工作中,采用单一测试技术难以对不同热分析装置所记录的热分析曲线进行正确解释.图4[12]可很好的说明这一不足.分别采用TG和DTA方法对同一白云石进行分析,然后按照同一温度标准将两条分析曲线绘于一张图上,可以看出存在两个矛盾.其一,TG曲线的热分解为一个阶段,DTA曲线则为两个阶段.其二,热分解不在同一温度范围内.这是由于曲线的性质不同及实验条件不同而导致的.热分析联用技术除增加可取得的信息外,还能提高分辨率,使实验条件标准化,并能提高选择性能.联用技术可分为同时联用技术和串接联用技术.

同时联用技术:

1)TG-DTG同时联用(在TG仪器上增加一组微分电路)TG曲线上不易判定失重区间及失重最快的温度点,通过DTG曲线表明,在510℃附近失去12%的结晶水,而失重最快的点是DTG曲线的顶峰.如图5[12].

2)TG-DTA同时联用(在TG的基础上增加一个参比物支持器及一对差示热电偶)通过这两条曲线,对硫酸铜三步脱水反应的了解更加清晰,且每步反应热效应也可计算出来,可与热力学计算的结果相比较.如图6[12].

3)TG-DSC同时联用(在两个支持器中各加一组加热丝)4)TG-DTG-DTA同时联用串接联用技术:对一个试样同时采用两种或多种分析技术,第二种分析仪联接装置与第一种分析仪相串接.如:TG-DTG-DTA-GC、DTA-TG-TD、DTA-ETA、DTA-EC及TG-SPME/GC-MS[13]等.

4热分析技术在无机材料中的应用

物质变化过程中的许多有用的信息都可以通过热分析技术进行研究得到,这些变化包括物理性质和化学变化.因此该技术已被各个学科领域所广泛应用,如:无机化学等各个化学学科和地质学等等.其中在无机化学领域的应用主要包括:研究催化剂,热稳定性、分解反应和脱水反应;研究配合物和金属有机化合物,测定相图,测定纯度,研究磁性变化(居里点),研究与气体介质的关系,研究热分解过程和机理,研究反应动力学等.本文主要介绍热分析技术在催化、研究热分解过程和机理及研究配位化合物结构等三个方面的主要应用.

4.1在催化方面的应用

催化剂的前体一般没有催化活性,需要经焙烧、氧化、还原等处理,才会具有催化活性.这些过程通过热分析技术测试所得的分析曲线可以得到所需的原位模拟,其所需条件也可以得到确定.刘金香[14]通过热分析确定了选择肼分解催化剂的焙烧温度,催化剂以Al2O3为载体,浸渍后的组成为H2IrCl6/Al2O3.在氮气下焙烧使负载H2IrCl6分解为IrCl3.如图7,DTG曲线上出现两个相应的峰,均对应着TG曲线上的相应的失重阶段.第一个相应的峰为物理吸附水的失去,在150℃之前,第二个峰对应为H2IrCl6的分解,温度在240℃~400℃之间,因此可推断其最合适的焙烧温度为400℃.

郝燕等[15]采用碳吸附水热法,通过以粗氧化锌为原料,制备了ZnO粉体前驱体,并通过热分析法确定了其最佳焙烧温度,如图8所示,实验体系过程内存在着4个失重阶段.在200℃之前失重率约为3%,此阶段主要为催化剂脱去表面残留的吸附水和乙醇;在200℃~350℃区间对应一个小的放热峰,主要为制备过程残留有机物的燃烧反应,失重率约为5%;DTA曲线上最大的放热峰在350℃~650℃区间,此时失重率约为64%,归因于前驱体中碳黑的燃烧反应及氢氧化锌分解为氧化锌和水,这也是氧化锌晶体的形成过程,同时证明在此温度区间下焙烧,碳黑可以有效地阻止氧化锌的烧结;650℃后质量不再随温度变化,是ZnO晶型逐渐生长的过程.

4.2研究热分解过程和机理中的应用

刘晓霞等[16]根据热分析曲线可以确定某物质结构的热稳定性,如图9中DTG曲线所示.从室温到85℃表示失去相应的物理吸附水,对应着一相对比较弱的吸热峰.从85℃~512℃,分3个阶段失去结晶水,可能因为这些结晶水与H6P2W18O62的结合力不同,因此吸热不同.失重量相当于20个结晶水的量.从85℃~141℃,失重2.92%,约每molH6P2W18O62相当于8molH2O,对应的DTA曲线有一强吸热峰;从141℃~282℃,失重3.03%,约每molH6P2W18O62相当于8molH2O,对应DTA曲线有一弱吸热峰;从282℃~512℃,失重1.56%,约每molH6P2W18O62相当于4molH21,该过程为一缓慢失重过程,且有一很弱的吸热峰;512℃之后,TG和DTG曲线均表明此过程化合物没有失重,但由DTA曲线可知在608℃和688℃有弱放热峰,可能是由于H6P2W18O62主体结构分解,发生固固相转化.可见其稳定性很好,在高达600℃的温度下还保持完整.这与文献[17]报道相符.RayLFrost等[18]12(HPO4)(SO4)4H2O的热稳定性及分解机理.如图10所示:热分析表明磷石膏在100℃~150℃失去其表面的物理吸附水,在150℃~215℃,失去2个结晶水,在215℃~226℃又失去2个结晶水,之后该物质的结构发生改变,再结合其他表征手段,可以得出在685℃~880℃,DTG曲线上出现一个放热峰,是由于失去水的磷石膏发生若干分解反应.

宋国强等[19]采用热分析研究了金属有机骨架MOF(Fe)的热稳定性.如图11所示,MOF(Fe)在室温至850℃范围内出现三次失重:从室温至302℃,MOF(Fe)失重7.5%,结合FT-IR可知,该阶段的失重可归结为MOF(Fe)中的物理吸附水和配位水的脱附.从302℃开始,MOF(Fe)的骨架开始分解,晶格结构开始坍塌,失重量急剧增加,至382℃时,MOF(Fe)骨架彻底坍塌.分析整个失重过程可知,所制MOF(Fe)在300℃以下有很好的热稳定性.张成军[20]采用热分析研究了HPAs/MIL-101的热稳定性,如图12.在250℃~410℃温度范围内,MIL-101有较大的重量损失,有两次失重,第一阶段为结晶水和配位水的失去,第二阶段主要为所用配体的分解和骨架的坍塌.但是在250℃之前和410℃之后其重量变化不大.30wt%HPAs/MIL-101在30℃~100℃之间有部分吸附水脱附,有重量损失,250℃~410℃为结晶水、配位水及活性组分HPAs分解脱出,370℃~440℃为配体的分解和骨架的坍塌.通过对比可知:30wt%HPAs/MIL-101热解失重率明显小于MIL-101热解失重率,且失重速率明显减慢.可见,HPAs与MIL-101相互作用可以提高催化剂的稳定性.杨水金等[21]通过热分析法研究了CaCl2与WO3固相反应过程.WO3和CaCl2反应的TG和DTA曲线如图13和14所示.由TG曲线看出,从543℃开始急剧失重,在756℃以后质量基本恒定,失重率为42.0%.差热分析结果表明各反应过程均为吸热反应.在DTA曲线上于540℃(弱)和605℃(较强)处有两个较宽的吸热峰,前者相应于WO3的离子化和离子扩散过程,后者相应于WO2Cl2的升华过程,在763℃处有一锐而强的吸热峰,对应于过量CaCl2的熔化过程.CaCl2的熔化位于WO2Cl2生成反应结束后,可见该反应纯属固相反应.靳广洲等[22]采用热分析研究了MoO3在H2气氛中的还原碳化过程.如图15所示,MoO3于H2气氛中的TG曲线分2段.第1段的失重起点为508℃,终点为587℃,失重10.9%,接近于MoO3还原成MoO2的理论失重率11.1%,且对应的DTA曲线出现强放热峰,据此推断该段反应为MoO3还原为MoO2的过程.在此过程中形成的MoO2,可稳定存在于587℃~614℃的温度范围内而不与H2反应.第2阶段在614℃~670℃范围失重,670℃后恒重,表示此阶段有稳定物产生,失重率32.6%,接近理论值33.3%MoO3(MoO3MoO2Mo),并在DTA曲线相应的对应着缓慢吸热峰,因此此阶段应为MoO2被还原成Mo.通过上述分析可知,MoO3在H2气氛中程序升温还原的反应历程为MoO3MoO2Mo,还原终温为670℃.

李芸玲等[23]通过热分析研究了水热法制备的前驱体Co3O4的稳定性.如图16所示.前驱体在室温~600℃温度范围内可分为3个质量损失阶段,并且有3个特别的明显的吸热峰出现.第一失重过程出现在室温到200℃,在140℃左右出现第一个吸热峰,这一失重是由吸附水和结晶水的失去引起的,其失重率为13%,与文献报道相一致;第二阶段为200℃~350℃,这一阶段失重率为5%,并在320℃左右出现了第二吸热峰,这一失重是由反应中所加表面活性剂SOA的分解所引起的;第三阶段的质量损失出现在350℃~420℃,并在400℃左右出现了第三个吸热峰,在这一阶段质量损失速率较快,失重率为23%,这一阶段的质量损失及吸热应为前驱体分解生成Co3O4所产生的;在420℃以后曲线趋于平稳,表明热分解所形成的是Co3O4.

4.3研究配位化合物结构KharadiGJ[24]采用热分析技术研究配合物的热稳定性和分解机理来获得有关配合物结构的信息.如图17所示,Cu(II)-1[Cu(A1)(Ph)(OH)(H2O)]3H2O在室温至950℃范围内出现三次失重:从40℃至190℃,是失水的过程;从DTG曲线可知在该温度范围内185℃时失水速率最大,此过程中3mol结晶水和1mol配位水分子,还有-OH失去.第二阶段失重大约从315℃~335℃,从DTG曲线可知,在325℃失重速率最大,此过程中苯环被分解.从500℃~750℃,失去另一种配体,最后分解产物为CuO.

5展望

热分析方法是仪器分析方法之一,它不仅在无机领域有很重要的用途,而且它有力地推动了无机化学、分析化学、有机化学、高分子聚合物、石油化工、人工合成材料科学的发展,同时在冶金、地质、矿物、油漆、涂料、陶瓷、建筑材料、防火材料等方面的应用也十分广泛,尤其近年来在合成纤维、食品加工方面具有很大的应用前景.但是这种方法也有一定的局限性,如使用单一的技术得不到准确的测试结果,需要几种技术结合,或者与其他分析手段(光谱、质谱、色谱等)联用才可获得有价值的信息.因此与热分析的联用技术具有很大的开发潜力,如何将热分析与其它技术进行联用,更好的确定更多有价值的信息仍是一个热点问题.

参考文献:

[1]李余增.热分析[M].北京:清华大学出版社,1987.

[2]神户博太郎.热分析[M].北京:化学工业出版社,1982.

[3]胡小安,管春平,王浩华.热分析的现状及进展[J].楚雄师范学院学报,202\_,23(3):37~40.

[4]张立,陈述,SchubertWD,等.纯氧气氛下硬质合金及其原料的热稳定性[J].中南大学学报(自然科学版),202\_,35(6):931~934.

[5]成青.热重分析技术及其在高分子材料领域的应用[J].广东化工,202\_,12(35):50~52.

[6]卫芳芳.新型白光有机电致发光材料的合成与性能[D].太原:太原理工大学,202\_.

[7]邱金恒,高卫,易敏,等.氮气气氛下CaC2O4H2O热分解过程的综合研究[J].广西师范大学学报,202\_,21(z1):300~305.

[8]周彩荣,安娜,石晓华,等.反式阿魏酸的热分析研究[J].郑州大学学报,202\_,28(2):47~50.

本DOCX文档由 www.zciku.com/中词库网 生成，海量范文文档任你选，，为你的工作锦上添花,祝你一臂之力！