

# 机械化学与机械活化量热学的研究进展\*

彭秧锡<sup>1,2</sup>, 陈启元<sup>1</sup>, 刘士军<sup>1</sup>, 胡惠萍<sup>1</sup>, 金小容<sup>1</sup>

(1. 中南大学化学化工学院, 湖南 长沙 410083; 2. 湖南人文科技学院化学系, 湖南 娄底 417000)

**摘 要:** 简述了机械化学的基本特征, 着重阐述了机械化学与机械活化量热学的研究现状, 对机械化学量热学研究及机械活化储能机理研究的发展前景进行了展望。

**关键词:** 机械化学; 机械活化; 储能; 量热

**中图分类号:** O642.1

**文献标识码:** A

化学各分支学科, 按诱发化学反应的能量可分为热化学、电化学、光化学、磁化学及放射化学等。1919年德国学者 W. Ostwald<sup>[1]</sup> 提出由机械力诱发化学反应的机械化学(Mechano-chemistry)分支, 当时只是从化学分类的角度提出了这一新概念, 而对机械化学的基本原理还不清楚。在机械化学概念出现后的几十年里, 机械化学的研究一直处于停滞不前的状态, 直至1962年在第一届欧洲粉体会议上才由奥地利学者 Peters 与其助手 Pajoff 发表了题为《机械力化学反应》的论文<sup>[2]</sup>。该论文详细阐述了粉碎工程与机械化学的关系, 介绍了当时机械化学的研究成果, 明确指出机械化学反应是由机械力诱发的化学反应, 强调了机械力的作用。机械力包括的范围很广, 既可以是粉碎和细磨过程中的冲击、研磨作用力, 也可以是一般的压力或摩擦力, 还可以是液体和气体中的冲击波作用所产生的压力。各种凝聚状态下的物质, 因受到机械力的影响而发生化学变化或物理化学变化的现象称为机械化学现象, 而利用机械作用力活化固体物料的过程称为机械活化。机械化学发展至今已有40多年的历史, 且已成为化学学科的重要分支。目前, 国内外对机械化学的研究, 主要集中在机械活化过程本身机理及机械活化产物的结构性质的变化等方面, 而对机械化学与机械活化中量热学的研究并不多见。本文对机械化学与机

械活化中量热学的研究现状进行了概述。

## 1 机械化学的基本理化特征

机械化学是一门新兴的边缘学科, 它涉及无机化学、有机化学、固体化学、机械力学和结构化学等多门学科。影响机械化学反应的因素很多, 各种因素又相互作用, 加之研究手段缺乏, 机械化学作为一门学科目前还很不成熟。机械化学研究对象的特殊性又使它具有与常规化学学科不同的特征<sup>[1]</sup>; 机械力可以诱发一些利用热能难于或无法进行的化学反应; 有些物质的机械化学反应与热化学反应有不同的反应机理和速度; 与热化学相比, 机械化学受周围环境的影响小; 机械活化改变了某些反应物的热力学性质, 使某些机械化学反应可沿常规条件下热化学不可能发生的方向进行。

上述这些特点, 使机械化学的研究具有重要的理论意义和广泛的实用性, 人们对机械化学的兴趣越来越浓厚, 促进了机械化学的迅速发展。

## 2 量热技术的发展

量热学的发展, 总是和热分析的发展联系在一起的, 人们经常见到的 TA&C 就是热分析及量热学

收稿日期: 2006-07-19

\* 基金项目: 国家自然科学基金项目(50434010); 湖南省科技计划项目(06FJ3157); 湖南省娄底市科技计划项目(06-005)

作者简介: 彭秧锡(1954-), 湖南双峰人, 教授, 博士研究生。

(Thermal Analysis & Calorimetry). 同时,量热学的发展也和量热仪器的发展紧密相连.

在过去的几十年里,热分析和量热学(TA&C)的发展十分迅速.20世纪70年代是热分析和量热仪器从实验室自行设计到商业化的一个转折期,也是热分析和量热仪器开始同计算机联用的时期.20世纪80年代,商用热分析仪器包括量热计在内的微量热计、反应量热计及TGA-GC-FTIR-MS, TGA-DSC-MS, DSC-Microscopy等联用仪器,使热分析和量热技术得到了广泛应用.20世纪90年代,控温式DSC仪得到了广泛应用,此外,还把同步加速器引入到仪器里,如WAXS-SAXS-DSC仪可以同时测定多个样品.由于热分析所研究的是物质受热所引起的各种物理和化学变化过程,这就决定了它必然与各学科中的热力学和动力学问题有密切关系,仅此一点就足以使热分析技术成为各学科间的通用技术.

量热技术的不断发展,使人们可以精确测量许多物理、化学过程中的微小能量变化,为机械活化储能的研究奠定了实验基础.

### 3 机械化学与机械活化的量热学研究

机械化学与机械活化的量热学研究包括在线检测机械活化物质储存的能量和对机械活化物质热行为的表征.

#### 3.1 机械化学与机械活化过程中量热学的研究

为了测定机械活化物质储存的能量, K. Tkáčová<sup>[3]</sup>设计了一套装置(图1),将球磨机放入量热计中,测定被活化物质的机械活化储能.根据热力学第一定律,在球磨过程中能量应该遵循:

$$W = \Delta H_0 - (-Q) \quad (1)$$

式(1)中:  $W$  为球磨机供给的机械能;  $\Delta H_0$  为被活化物质的焓变;  $Q$  为以热的形式释放的能量.

利用图1装置,测定了当输入方解石的机械能  $W = 900 \text{ kJ/mol}$  时,方解石的机械活化储能(即被活化物质的焓变)  $\Delta H_0 = 172.3 \text{ kJ/mol}$ ,机械活化效率为19.14%.测得的机械活化储能包括了部分球磨介质吸收的能量.但机械活化储能的本质及机械化学过程中能量储存与演变的规律没有被进一步研究.

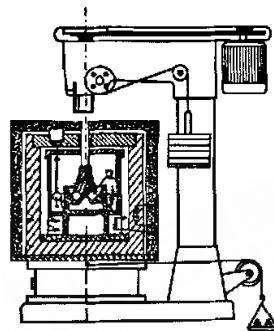


图1 搅拌磨量热计示意图

Fig. 1 Schematic diagram of a calorimetric mill

#### 3.2 机械活化固体物质的量热学研究

应用热分析和量热方法研究固体机械活化前后热行为变化的报道不多,且主要运用DTA, DSC等方法作为测试手段.

K. Tkáčová等人<sup>[4]</sup>研究了经行星式或振动式球磨机械活化后的黄铜矿在氧气气氛下的DTA曲线,发现被机械活化的黄铜矿的DTA曲线上出现了一个新的放热峰. Hans Jachin Huhu<sup>[5]</sup>研究了机械活化对铜矿热分解的影响,实验表明,铜矿热分解的温度降低,并在差热曲线上出现强放热峰.李洪桂等人<sup>[6]</sup>研究了在氧气气氛下被机械活化的黄铁矿的DTA曲线,发现在473 K左右有放热峰.

V. Berbenni和A. Marini等人<sup>[7]</sup>将  $n(\text{BaC}_2\text{O}_4) : n(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 1 : 6$  的混合粉末加热至850℃,制备  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  粉末,并运用TGA、高温XRD及DSC等方法进行表征,发现经机械活化的球磨粉末能迅速生成  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , 且其磁性比未活化的样品要高得多.

E. Godočiková和P. Balaz等人<sup>[8]</sup>采用XRD-DSC技术,研究了在工业振动球磨设备中,由醋酸铜与硫化钠反应制备纳米硫化铜的热行为.结果表明,产物中除了  $\text{CuS}$  和  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  外,还有  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$  和  $\text{Cu}$  等;反应是分多步进行的,球磨过程降低了所有反应的反应温度,其中  $\text{CuS}$  的分解温度与其相图计算温度相比降低了约200 K. Nivoix Virginie等人<sup>[9]</sup>通过共磨铁与钒的氧化物获得了纳米级的紧密型混合物粉末,然后在一定温度与氧气分压的条件下处理该粉末,获得了具有唯一晶相的纳米钒铁尖晶石粉末.

文献[10]报道,碳酸镁经机械活化后,从 DTA 曲线上可看出其热分解温度下降 150 K. P. Baláz 等人<sup>[11]</sup>研究了在氧气气氛下经机械活化与未经活化的辰砂的 DSC 曲线,发现未活化的辰砂在 629 K 有一吸热峰,而机械活化的辰砂无此峰,但在 773 K 左右有一明显的放热峰,这是由于机械活化的辰砂比未活化的辰砂储存了更多的能量。

胡惠萍等人<sup>[12]</sup>用 TG 分析法研究了在氧气气氛下未活化与机械活化的闪锌矿的氧化行为。结果表明,机械活化的闪锌矿在氧气气氛下,在 400~700 K 氧化后得到的物质质量与球磨时间有关,球磨时间越长,氧化后得到的物质质量越多。用粒度分析、X 射线衍射分析和重量分析法分别对机械活化的闪锌矿的结构进行了表征,发现闪锌矿经球磨机械活化一定时间后,随着球磨时间的增加,其比表面积基本保持不变,但晶格畸变率增大,晶块尺寸减小,且机械活化闪锌矿中的单质硫磺含量极低,可忽略不计;机械活化和未活化的闪锌矿在 TG 曲线上的差异,主要与晶格畸变率增大和晶块尺寸降低有关。V. Berbenni 等人<sup>[13]</sup>采用 TGA/DSC/XRPD 技术研究了机械活化对  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  氧化行为的影响,探讨了从室温到 1100℃ 范围内,高能机械球磨对  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  的固态反应的影响。

Xiao Zhongliang 等人<sup>[14-17]</sup>用 Calvet 型微量热计对机械活化闪锌矿进行了不同条件下的量热实验,并对量热前后的活化闪锌矿进行透射电镜(TEM)、X 射线衍射(XRD)及激光粒度测试。结果表明:在量热过程中经机械活化的闪锌矿存在能量释放,随着活化时间的增加,能量释放依次增加,在不同气氛下机械活化的闪锌矿的能量释放基本一致;量热前后其晶体结构不变,但能量释放后颗粒变粗,细颗粒明显减少,表面积减小。初步认为,由于温度升高导致细粒子团聚、表面积减小,从而引起能量释放。

## 4 量热学的研究展望

目前,人们对机械化学与机械活化的量热学的研究一般以 DTA, DSC, TG 等方法为测试手段,得到机械活化储能的结论,并且这些研究大多停留在对机械活化物质的热化学性质变化的定性描述上,而应用量热技术对固体机械活化储能机理的研究及机械活化储能规律的定量研究报道并不多见。至于

结合现有的热导量热和计算机技术,研制新的机械化学量热计;实时动态测定机械化学过程中的能量变化;对机械化学反应中的能量输入模式、材料在机械化学与机械活化过程中的能量储存和演化规律;机械化学的热力学等方面的研究至今尚未见报道,这些方面的研究应是机械化学与机械活化的量热学的重点研究方向。

随着机械化学与机械活化的量热学研究的不断深入,必将极大地推动机械化学理论的发展,特别是推动可控机械化学制备理论的发展,从而促进粉末冶金技术、材料机械化学制备技术以及机械合金化等技术的全面提升。

## 参考文献:

- [1] 杨华明,陈德良,邱冠周. 超细粉碎机械化学的研究进展[J]. 中国粉体技术, 2002, 8(2): 31-37.
- [2] TROMANS D, MEECH J A. Enhanced dissolution of minerals: stored energy, amorphism and mechanical activation[J]. Min Eng, 2001, 14: 1359-1377.
- [3] TKÁČOVÁ K. Mechanical activation of minerals[M]. Bratislava: Publishing House of the Slovak Academy of Science, 1989, 64.
- [4] KLÁRA T, PETER B. Reactivity of mechanically activated chalcopyrite[J]. Int J Miner Process, 1996, 44-45: 197-208.
- [5] HANS J H. Thermoanalytical investigation of the oxidative decomposition of mechanically activated chalcopyrite[J]. Thermochimica Acta, 1985, 93: 709-712.
- [6] 李洪桂, 赵中伟, 赵天从. 机械活化黄铜矿的物理化学性质[J]. 中南工业大学学报, 1995, 26(3): 349-352.
- [7] BERBENNI V, MARINI A, WELHAM N J. The effect of mechanical milling on the solid state reactions in the barium oxalate-iron(III) oxide system[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2003, 23: 179-187.
- [8] GODOČ E, BALÁŽP, CRIADO J M. Thermal behaviour of mechanochemically synthesized nanocrystalline CuS[J]. Thermochimica Acta, 2006, 440: 19-22.
- [9] NIVOIX V, BERNARD F, GAFFET E. Mechanical activation conditions of the  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{V}_2\text{O}_5$  mixture powders in order to obtain a nanometric vanadium spinel ferrite[J]. Powder Technology, 1999, 105(1-3): 155-161.
- [10] 肖忠良. 机械活化硫化矿能量学研究[D]. 长沙: 中南大学, 2003.
- [11] BALÁŽP, POST E, BASTL Z. Thermoanalytical study of mechanically activated cinnabar[J]. Thermochimica

- Acta, 1992, 200, 371-377.
- [12] 胡惠萍, 陈启元, 尹周澜, 等. 未活化与机械活化闪锌矿的氧化行为[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(2), 517-521.
- [13] BERBENNI V, MARINI A. Oxidation behaviour of mechanically activated  $Mn_2O_4$  by TGA/DSC/XRPD [J]. Mater Res Bull, 2003, 38(14): 1859-1866.
- [14] 肖忠良, 陈启元, 尹周澜, 等. 机械活化闪锌矿的量热研究[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(5): 1288-1291.
- [15] XIAO Zhongliang, CHEN Qiyuan, YIN Zhoulan. Calorimetric study of the mechanochemically activated sphalerite [J]. Thermochimica Acta, 2003, 404: 265-270.
- [16] XIAO Zhongliang, CHEN Qiyuan, YIN Zhoulan. Calorimetric studies on leaching of mechanically activated sphalerite in  $FeCl_3$  solution [J]. Thermochimica Acta, 2004, 416: 5-9.
- [17] XIAO Zhongliang, CHEN Qiyuan, YIN Zhoulan. Calorimetric investigation on mechanically activated storage energy mechanism of sphalerite and pyrite [J]. Thermochimica Acta, 2005, 436: 10-14.

## Calorimetry study progress of mechanochemistry and mechanical activation

PENG Yang-xi<sup>1,2</sup>, CHEN Qi-yuan<sup>1</sup>, LIU Shi-jun<sup>1</sup>, HU Hui-ping<sup>1</sup>, JIN Xiao-rong<sup>1</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Chemistry Department, Hunan Institute of Humanities, Science and Technology, Loudi 417000, China)

**Abstract:** Basic characteristics of mechanochemistry are introduced. Current situation of calorimetry study of mechanochemistry and mechanical activation are expounded especially. The prospect of calorimetry study of mechanochemistry and the mechanism study of mechanical activation storage energy is also put forward.

**Key words:** mechanochemistry; mechanical activation; storage energy; calorimetry