DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42047

氯钌酸铵的热分解特性及动力学

龚斯宇[1,2,3]，刘　鹏[1,2,3]，刘秉国[1,2,3]，宇文超[1,2,3]，董希志[1,2,3]，董恩华[1,2,3]

(1. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院，昆明 650093；
2. 非常规冶金省部共建教育部重点实验室，昆明 650093；
3. 省部共建复杂有色金属清洁利用国家重点实验室，昆明 650093)

摘　要：采用同步热分析法研究氯钌酸铵(NRC)在氩气气氛中、不同升温速率(5、10、15和20 ℃/min)下的热分解机理，利用非模型法(FWO、KAS、Friedman和Starink方法)、模型法和$Z(\alpha)$主图法研究NRC的热分解反应动力学。结果表明，NRC的热分解过程分为两个阶段，第一阶段热分解反应在310~380 ℃范围内进行，质量损失率为30%~40%，产物为$(NH_3)_4Ru_3Cl_{12}$、NH_3和HCl气体，热分解反应的表观活化能为254.45 kJ/mol，指前因子的对数值为46.67 min^{-1}，热分解动力学模型为气体扩散体积收缩模型，并得出其机理函数表达式为$g(\alpha)=1-(1-\alpha)^{1/3}$；第二阶段热分解反应发生在380~430 ℃，质量损失率为28%~39%，热分解产物为N_2、HCl气体和单质Ru，热分解反应的表观活化能为222.59 kJ/mol，指前因子的对数值为39.55 min^{-1}，热分解动力学模型为随机成核随后生长模型，并得其机理函数表达式为$g(\alpha)=[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$。

关键词：氯钌酸铵；热分解；非等温动力学；动力学三因子

文章编号：1004-0609(2022)-08-2421-12　　**中图分类号**：TF838　　**文献标志码**：A

引文格式：龚斯宇, 刘　鹏, 刘秉国, 等. 氯钌酸铵的热分解特性及动力学[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(8): 2421−2432. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42047

GONG Si-yu, LIU Peng, LIU Bing-guo, et al. Thermal decomposition characteristics and kinetics of diammonium hexachlororuthenate[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(8): 2421−2432. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42047

钌(Ru)位于元素周期表第五周期、VIII族，熔点242 ℃，密度12.30 g/cm^3[1−3]，具有催化性、抗高温和耐腐蚀等优异性能，广泛用于电子行业、电化学行业等领域[4−5]。当前电子行业迅猛发展，电子行业用金属靶材的需求量急剧增大，而Ru的最大用途之一是生产Ru靶材[6−9]，Ru靶材是制备计算机记忆材料和集成电路晶圆的制造中制备薄膜材料的关键原料，Ru粉的品质直接影响Ru靶材的性能[10−13]。溅射Ru靶材的纯度要求排除气态成分外至少在99.995%以上[14−16]。目前，制备溅射靶材用高纯钌粉的主要方法是将NRC前驱体进行多温度段煅烧、粉碎筛分后氢还原得到高纯Ru粉。尽管有学者研究了NRC的热分解过程[17]，但对NRC热分解过程和非等温动力学尚未有系统研究。综上所述，开展NRC的热分解特性和非等温动力学研究具有重要的现实意义。

本研究采用热分析技术对NRC在氩气中的热分解行为和机理进行了研究，并结合非模型法、模型法和$Z(\alpha)$法计算得到了NRC热分解的动力学参数，确定了机理函数，旨在为NRC前驱体一步法

基金项目：国家自然科学基金资助项目(51961020)

收稿日期：2021-07-14；**修订日期**：2021-10-09

通信作者：刘秉国，教授，博士；电话：13678725303；E-mail：bingoliu@126.com

制备钌粉提供理论依据。

1 实验

1.1 试验原料

NRC来自于昆明某公司，化学纯，Ru含量≥31%。图1所示为NRC的原始XRD谱。

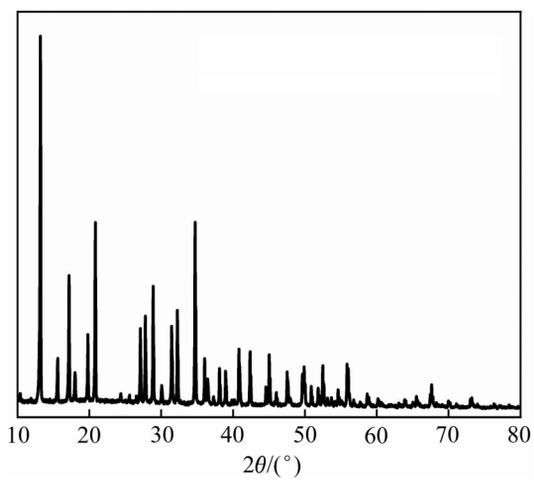

图1 NRC的XRD谱

Fig.1 XRD pattern of NRC

1.2 试验分析方法

1.2.1 热重分析

热重分析采用德国NETZSCH STA 449F3型同步热分析仪，升温速率β分别为5、10、15和20 ℃/min，本试验中每个升温速率下称取的样品质量分别为9.31 mg、9.24 mg、9.80 mg和9.61 mg，测量温度范围为30~500 ℃，保护气体流速为60 mL/min。

1.2.2 X射线衍射分析

XRD分析采用UltimalV型转靶X射线衍射仪，测试采用Cu K_α靶(λ=0.15406 nm)为辐射源，管电压40 kV，管电流40 mA，扫描速度10 (°)/min，扫描区间5°~90°。

1.2.3 热重质谱分析

热重质谱分析采用日本理学Thermo plus EV2型热重质谱分析仪，该设备由德国NETZSCH STA 449F3型同步热分析仪与质谱仪连接而成，升温速率为10 ℃/min，样品质量为9.24 mg，温度范围为30~500 ℃，保护气氛(Ar)流速为300 mL/min。

1.3 动力学分析方法

在热分析动力学理论方法体系中最具代表性的是非模型法和模型拟合法，非模型法在不引入机理函数的前提下，可以得到可靠的活化能E_a数值，模型拟合法则有助于确定指前因子的值并缩小辨识固体反应机理模型时的选择范围，最后结合模型法和$Z(\alpha)$主图法确定机理函数[18]。

1.3.1 表观活化能的计算

本文采用非模型法(Friedman法、KAS法、FWO法和Starink法)计算活化能，这些动力学方法均可基于式(1)推导：

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=A\mathrm{e}^{-\frac{E_a}{RT}}f(\alpha) \tag{1}$$

$$\alpha=\frac{m_0-m_t}{m_0-m_\infty} \tag{2}$$

$$\beta=\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} \tag{3}$$

式中：$\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t$为分解速率；$f(\alpha)$为机理函数；$\alpha$为转化率，%；$E_a$为活化能，kJ/mol；$A$为指前因子，$\mathrm{min}^{-1}$；$m_0$为起始质量，mg；$m_t$为任意时刻质量，mg；$m_\infty$为最终质量，mg；$\beta$为升温速率，℃/min；$T$为任意温度，℃；$t$为任意时刻，min。然后对式(1)两边取积分并代入式(3)，得到恒温速率积分表达式：

$$g(\alpha)=\int_0^\alpha\frac{1}{f(\alpha)}\mathrm{d}\alpha=\frac{A}{\beta}\int_{T_0}^{T}\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)\mathrm{d}T \tag{4}$$

采用不同的非模型法代入式(4)，分别得到不同非模型法的表达式：

Friedman法[19]，

$$\ln\left[\beta\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)\right]=\ln[Af(\alpha)]-\frac{E_a}{RT} \tag{5}$$

KAS法[20−22]，

$$\ln\left[\frac{\beta}{T^2}\right]=\ln\left[\frac{AR}{E_ag(\alpha)}\right]-\frac{E_a}{RT} \tag{6}$$

FWO法[23−25]，

$$\ln\beta=\ln\left[\frac{AE_a}{Rg(\alpha)}\right]-5.33-1.052\frac{E_a}{RT} \tag{7}$$

Srarink法[26]，

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^{1.92}}\right)=\mathrm{Const.}-1.0008\left(\frac{E_a}{RT}\right) \tag{8}$$

将热重实验的数据分别代入以上四种方法的表达式，并作$\ln\left[\beta\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)\right]$对$1/RT$、$\ln[\beta/T^2]$对$1/RT$和$\ln\beta$对$1.052/RT$以及$\ln[\beta/T^{1.92}]$对$1.0008/(RT)$的线性

拟合曲线，得到拟合曲线斜率的负数即为E_a的数值。

1.3.2　机理函数的确定

首先，采用模型拟合法求取指前因子和可能的机理函数，结合Coats-Redfern方程[27](见式(9))和十三种热分解反应动力学模型[28−30](见表1)，进行线性拟合计算，得到固定转化率的$g(\alpha)$对应的A值和E_a值；其次，根据非模型法计算得到表观活化能值，选择模型法计算结果中E_a值与之接近且相关系数大于0.9的模型作为可能的机理函数。最后，采用$Z(\alpha)$主图法进一步确定模型法所选机理函数是否为最终的NRC热分解过程的主导机理函数。通常，主图只和用于拟合反应的动力学模型有关，而不受加热速率的影响。因此，对于不同的加热速率，实验主图的形状总是相似的[31]。对于理想的物理过程，本文将主图(理论图)与实验主图进行比较，选择两者最为接近的曲线作为描述反应动力学过程的最概然机理函数。

$$\ln\left[\frac{g(\alpha)}{T^2}\right]=\ln\left[\frac{AR}{\beta E_a}\right]-\frac{E_a}{RT} \tag{9}$$

$$Z(\alpha)=f(\alpha)g(\alpha) \tag{10}$$

$$Z(\alpha)=\frac{\pi(u)\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)T}{\beta}=\pi(u)\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)T \tag{11}$$

$$\pi(u)=\frac{u^3+18u^2+86u+96}{u^4+20u^3+120u^2+240u+120} \tag{12}$$

$$u=\frac{E_a}{RT} \tag{13}$$

其中：式(9)为Coats-Redfern方程表达式；式(10)为$Z(\alpha)$理论值表达式；式(11)为$Z(\alpha)$实验值表达式；u为温度积分的四阶Senum-Yang近似值；E_a为非模型法计算数值。

2　结果与讨论

2.1　热分解特性分析

2.1.1　热重分析

图2(a)、(b)和(c)所示分别为NRC在氩气气氛中、升温速率为5，10，15和20 ℃/min的热分解TG、DTG和DSC曲线。由图2(a)可知，四种升温速率的热重曲线趋势一致，在300 ℃以下没有较大的质量损失(<3%)，第一个失重台阶出现在310~380 ℃，质量损失率约为30%~40%。由图2(b)可知，第一阶段热分解反应在365 ℃附近有最大分解速率，对应图2(c)中的吸热峰；第二个质量损失台阶出现在380~430 ℃之间，质量损失率约为28%~39%；热分解残余物的质量约为31%，与理论值(29%)相近。同时由图2(b)和(c)可知，第二阶段热分解反应是一个吸热反应且最大分解速率在392 ℃附近。

表1　热分解反应动力学模型

Table 1　Kinetics models used for thermal decomposition reactions

Model	Type of model	Symbol	Differential form $f(\alpha)$	Integral form $g(\alpha)$
Arrhenius model	Exponential law	E1	α	$\ln\alpha$
Nucleation models	Avarami-Erofe'ev	A2	$2(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{-1/2}$
	Avarami-Erofe'ev	A3	$3(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{-1/3}$
	Avarami-Erofe'ev	A4	$4(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{-1/4}$
Geometrical contraction models	Contracting area	R2	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
	Contracting volume	R3	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$
Diffusion models	Parabolic law, one-dimensional diffusion	D1	$1/2\alpha$	α^2
	Valesi, two-dimensional diffusion	D2	$[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$
	Jander, three-dimensional diffusion	D3	$(3/2)(1-\alpha)^{2/3}[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
	Ginstling-Brounshtein, three-dimensional diffusion	D4	$(3/2)[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^{-1}$	$1-2\alpha/3-(1-\alpha)^{2/3}$
Reaction-order models	First order	F1	$1-\alpha$	$-\ln(1-\alpha)$
	Second order	F2	$(1-\alpha)^2$	$(1-\alpha)^{-1}-1$
	Third order	F3	$2(1-\alpha)^3$	$[(1-\alpha)^{-2}-1]/2$

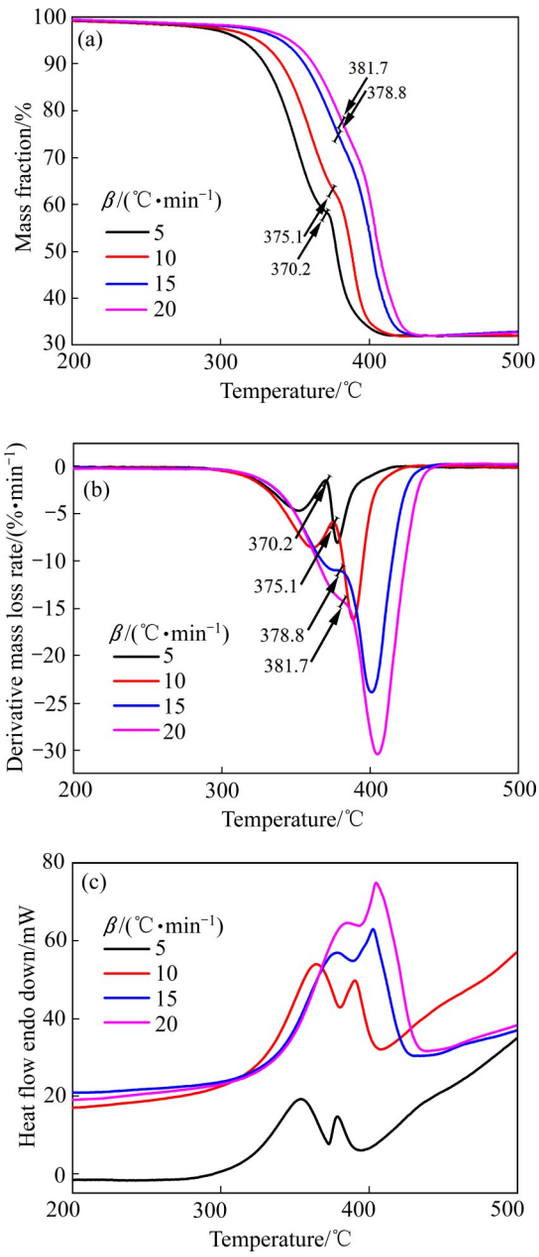

图2 不同升温速率下NRC的热分解曲线

Fig. 2 Thermal decomposition curves of NRC at different heating rates: (a) TG; (b) DTG; (c) DSC

2.1.2 NRC分解释放气体的质谱分析

在氩气气氛中、升温速率为10 ℃/min的条件下，NRC热分解释放气体的质谱(MS)图见图3。NRC的热分解分两个阶段进行，第一热分解阶段在310~380 ℃之间，第二热分解阶段在380~430 ℃之间。本文采用质谱分析以确定不同热分解阶段产生的气体为何种物质[32]。由图3可知，NRC在第一阶段热分解反应中主要释放NH_3和HCl气体，在第二阶段热分解反应中主要释放N_2和HCl气体。

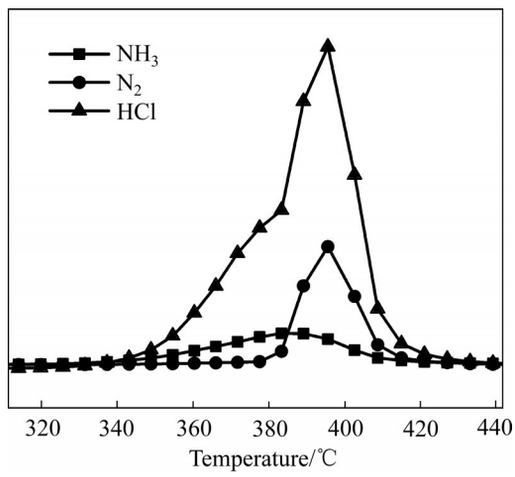

图3 10 ℃/min下NRC热分解释放气体的质谱图

Fig. 3 Mass spectrometry of gas released from thermal decomposition of NRC at 10 ℃/min

2.1.3 NRC热分解残余物的XRD谱分析

图4所示为NRC热分解残余物的XRD谱，NRC在310~430 ℃范围内进行热分解行为时，发生了NH_3将Ru(IV)还原为单质Ru的氧化还原反应，NRC实现了热分解自还原，这将为NRC前驱体制备钌粉的工艺改进提供一个有意义的理论支撑点。

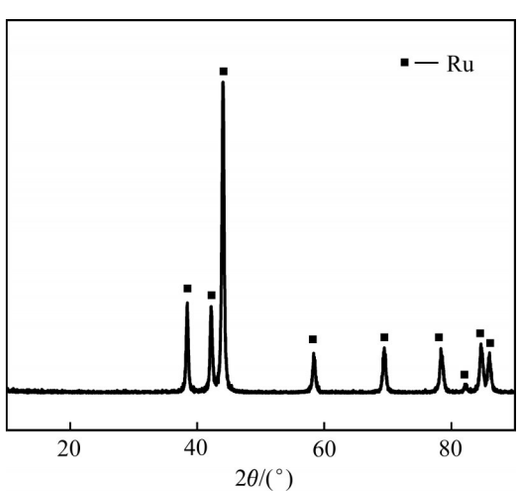

图4 NRC热分解残余物的XRD谱

Fig. 4 XRD pattern of NRC thermal decomposition residue

2.1.4 热分解自还原机理分析

结合NRC的TG-DSC、MS和XRD分析，可以确定NRC的热分解行为分两个阶段进行，且反应剩余物质为Ru。在第一阶段(310~380 ℃)反应过程中，NRC受热分解，NH_4^+在高温条件下脱出H^+转

化为NH_3，一部分NH_3随分解释放出来，另一部分NH_3则与分解固体产物结合；H^+中的一部分与Cl^-结合释放出HCl气体，另一部分也与分解固体产物结合，形成NRC热分解反应的中间产物。通过质量守恒定律理论计算得到该中间产物的化学简式为$(NH_3)_4Ru_3Cl_{12}$，这可能是一种Ru的化合物或几种Ru化合物的混合。第一阶段反应方程式为：

$$3(NH_4)RuCl_6 \longrightarrow (NH_3)_4Ru_3Cl_{12}+6HCl\uparrow+2NH_3\uparrow \quad (14)$$

在第二阶段反应过程中，中间产物中的Ru(IV)被NH_3还原为单质Ru，而NH_3则被Ru(IV)氧化为N_2，同时H^+与Cl^-结合生成HCl气体，所以第二阶段反应方程式为：

$$(NH_3)_4Ru_3Cl_{12} \longrightarrow 3Ru+2N_2\uparrow+12HCl\uparrow \quad (15)$$

综上所述，得到NRC热分解的总反应方程式为：

$$3(NH_4)RuCl_6 \longrightarrow 3Ru+2N_2\uparrow+18HCl\uparrow+2NH_3\uparrow \quad (16)$$

2.2　动力学分析

2.2.1　活化能的计算

图5所示为NRC在不同升温速率下第一、第二热分解阶段转化率随温度变化的关系。由图5可以看出，在不同升温速率下，NRC两个分解阶段的转化率随温度变化趋势基本一致，即转化率随着温度的升高而增大。同时，升温速率的变化对转化率和温度关系曲线产生了热滞后影响，即随着升温速率的增大，转化率曲线向高温侧移动，即NRC到达相同转化率的温度向高温侧移动。

图6和7所示分别为NRC热分解第一阶段、第二阶段的反应活化能计算拟合曲线，曲线斜率的负数即E_a数值，计算结果见表2和3。图8所示为四种非模型法计算得到的NRC不同热分解阶段在α(0.1~0.9)范围内的E_a值。由于近似法和数学等式的不同，不同的非模型法计算得到的E_a值会存在一点差异。由图6、表2和图8(a)可知，在α范围内，FWO、KAS和Starink法计算的E_a有着相似的趋势，其计算的表观活化能分别是238.677、239.865和240.091 kJ/mol，且随着α的增加，E_a值呈现先减小后增大的趋势。但是根据Friedman法计算的E_a值并不符合这种趋势，原因是Friedman法分析热重数据时要进行数值微分，这是不可避免的误差。同时，根据表2中列出的r^2值可知，FWO、KAS、Starink和Frideman法测定的r^2值分别为0.984、0.982、0.982和0.976。比较四种非模型方法，发现FWO、KAS和Starink法确定的动力学曲线图走势一致，且r^2值十分接近，较Friedman法显示出更好的相关性，并且根据FWO、KAS和Starink法所作的E_a值分布图(见图8(a))十分相似，还观察到KAS法和Starink法计算的E_a曲线几乎重合。如果仅比较这两种方法，鉴于KAS法预测的E_a值波动略高，考虑Starink法是最适合用于NRC第一阶段热分解动力学计算的方法。

同理，由图7、表3和图8(b)可知，在α(0.1~0.9)范围内，FWO、KAS和Starink法计算的E_a值有着相似的趋势，其计算的表观活化能分别是

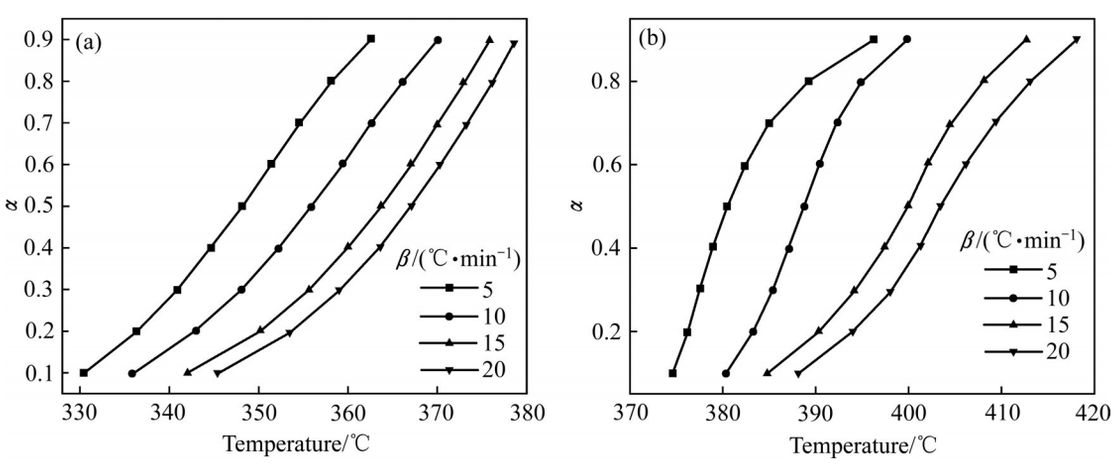

图5　NRC在不同升温速率下的热分解转化率曲线

Fig. 5　Thermal decomposition conversion curves of NRC at different heating rates: (a) First stage; (b) Second stage

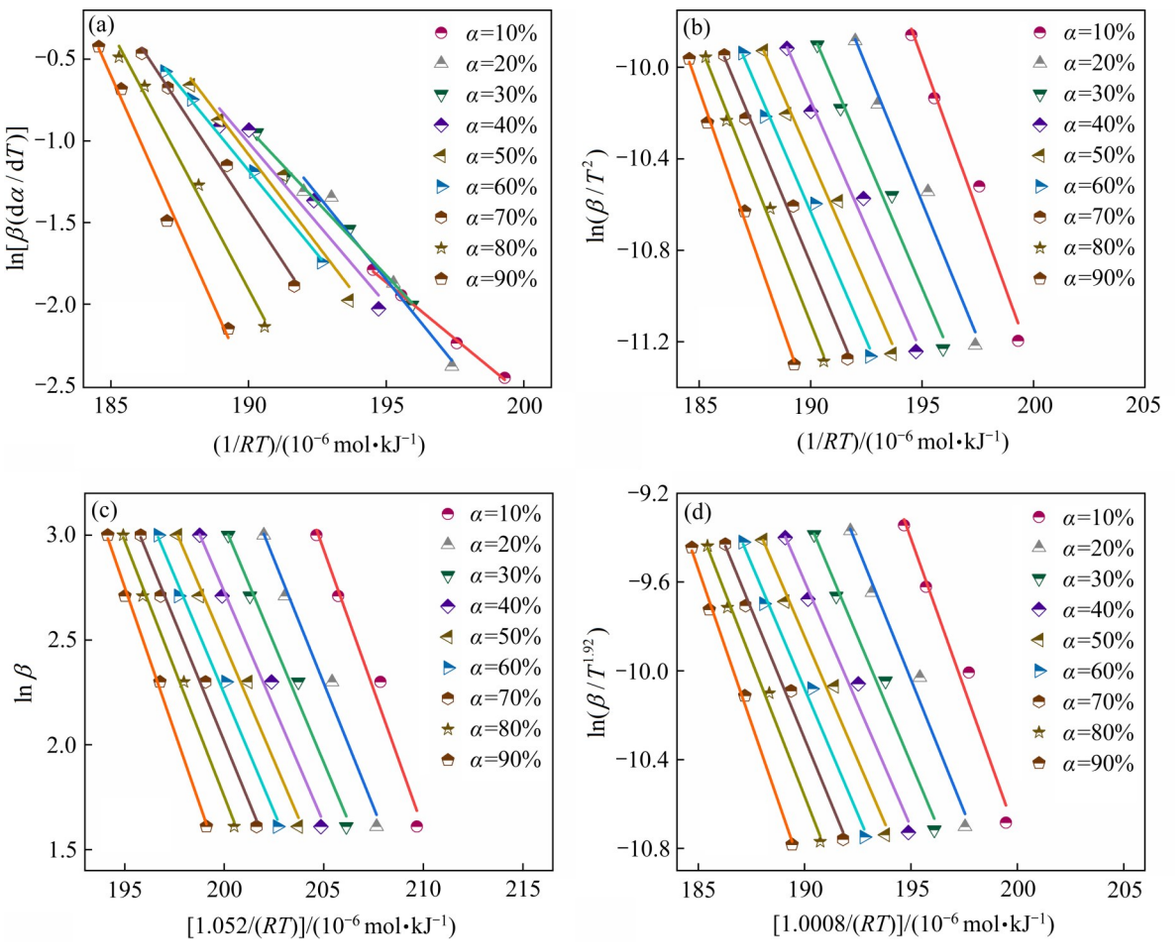

图6 NRC热分解第一阶段动力学曲线图

Fig. 6 Pyrolysis kinetics plots of NRC using Friedman(a), FWO(b), KAS(c) and Starink(d) methods at first stage

表2 NRC热分解活化能计算结果(第一阶段)

Table 2 Calculation results of activation energy for thermal decomposition of NRC (First stage)

α	Friedman		FWO		KAS		Starink	
	E_a/(kJ·mol^{-1})	r^2	E_a/(kJ·mol^{-1})	r^2	E_a/(kJ·mol^{-1})	r^2	E_a/(kJ·mol^{-1})	r^2
0.1	138.611	0.997	266.000	0.968	268.760	0.964	268.951	0.964
0.2	207.829	0.966	236.506	0.977	237.750	0.974	237.970	0.974
0.3	179.443	0.987	226.412	0.981	227.092	0.978	227.324	0.978
0.4	197.769	0.929	220.925	0.982	221.269	0.979	221.509	0.979
0.5	221.340	0.951	222.038	0.984	222.389	0.982	222.630	0.982
0.6	205.406	0.997	224.915	0.987	225.368	0.985	225.609	0.985
0.7	255.724	0.990	232.053	0.990	232.813	0.988	233.050	0.988
0.8	316.517	0.988	243.937	0.993	245.237	0.992	245.467	0.992
0.9	376.517	0.983	275.303	0.996	278.103	0.995	278.309	0.995
Average	233.240	0.976	238.677	0.984	239.865	0.982	240.091	0.982

222.425、222.140和222.405 kJ/mol，且随着α的增加，E_a值呈现减小的趋势，除了Friedman法。在$0 \leqslant \alpha \leqslant 0.6$之间，活化能波动较大，可能是由于第一阶段和第二阶段反应平行发生。同时，根据表3中列出的r^2值可知，FWO、KAS和Starink及Frideman法测定的r^2值分别为0.942、0.934、0.934

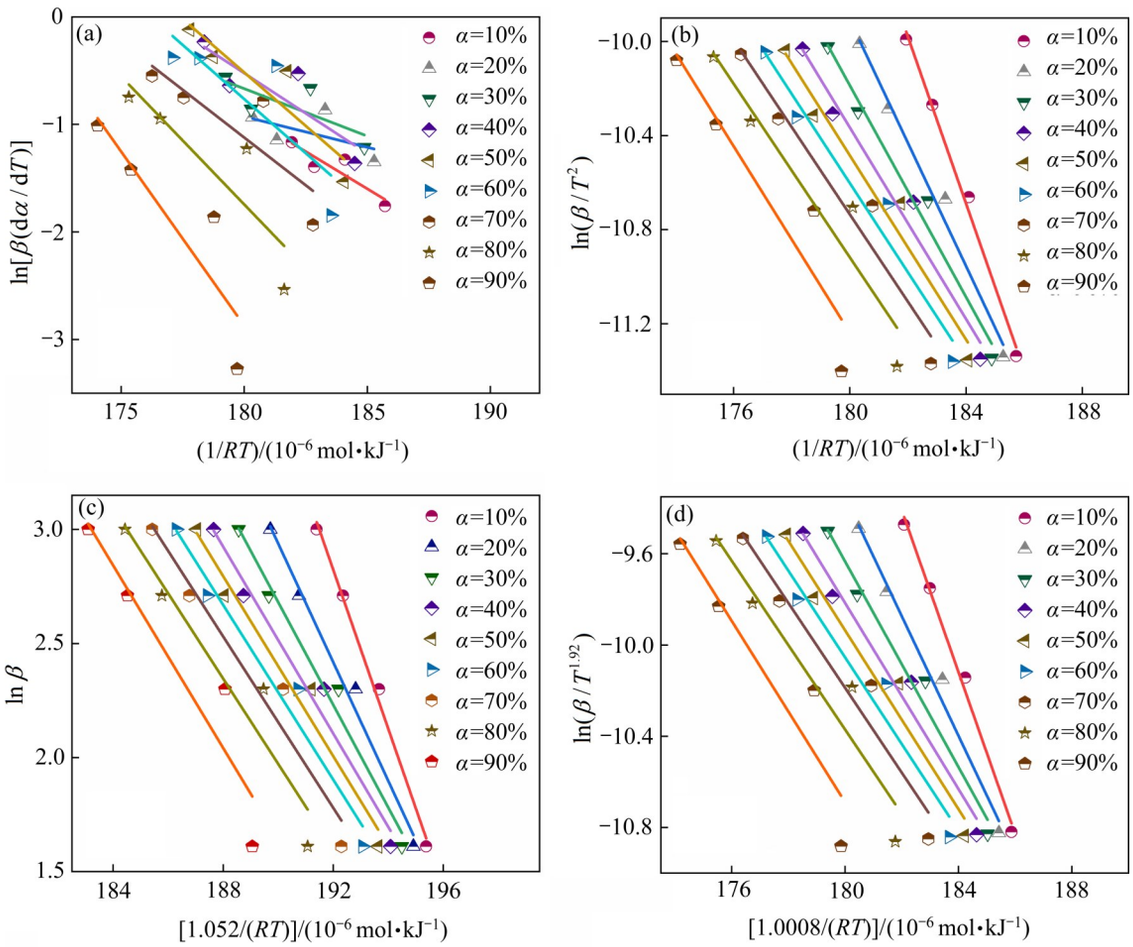

图7　NRC热分解第二阶段动力学曲线图

Fig. 7　Pyrolysis kinetics plots for NRC using Friedman(a), FWO(b), KAS(c) and Starink(d) methods at second stage

表3　NRC热分解活化能计算结果(第二阶段)

Table 3　Calculation results of activation energy for thermal decomposition of NRC (Second stage)

α	Friedman		FWO		KAS		Starink	
	E_a/(kJ·mol^{-1})	r^2	E_a/(kJ·mol^{-1})	r^2	E_a/(kJ·mol^{-1})	r^2	E_a/(kJ·mol^{-1})	r^2
0.1	138.530	0.730	348.473	0.992	354.618	0.991	354.769	0.991
0.2	57.107	(0.009)	260.077	0.983	261.810	0.980	262.038	0.980
0.3	88.221	0.397	225.078	0.975	225.046	0.971	225.306	0.971
0.4	149.598	0.616	204.725	0.966	203.653	0.961	203.931	0.961
0.5	198.962	0.761	197.207	0.959	195.733	0.952	196.018	0.953
0.6	201.376	0.516	191.446	0.951	189.635	0.943	189.927	0.943
0.7	177.668	0.567	187.726	0.935	185.655	0.924	185.952	0.925
0.8	237.982	0.638	186.891	0.888	184.661	0.872	184.962	0.873
0.9	323.787	0.678	200.203	0.831	198.449	0.809	198.743	0.810
Average	174.804	0.544	222.425	0.942	222.140	0.934	222.405	0.934

和0.544。比较四种非模型法的动力学曲线图和r^2值可以发现，相比Frideman法，FWO、KAS和Starink法较所作的E_a分布图(见图8(b))更为相似，并观察到KAS法和Starink法计算的E_a曲线几乎重合。如果仅比较这两种方法，考虑到KAS法预测的E_a值波动略大，因此认为Starink法是进行NRC

第二阶段热分解动力学计算的最佳方法。

2.2.2 指前因子的计算

尽管非模型法可以计算得到指前因子的对数值 $\ln A$，但是并不可靠[33−34]。本研究采用模型法计算 α 范围内的 $\ln A$ 和机理函数，得到不同升温速率下的动力学参数，如表 4 所示。由非模型法计算的活化

表 4 模型法计算的NRC热分解动力学参数

Table 4 Kinetics parameters for thermal decomposition of NRC calculated by model method

Model	Variable	5 ℃/min		10 ℃/min		15 ℃/min		20 ℃/min		Average	
		Stage I	Stage II	Stage I	Stage II	Stage I	Stage II	Stage I	Stage II	Stage I	Stage II
A2	$\ln A$/min^{-1}	25.41	39.53	24.39	50.64	25.22	35.14	25.81	32.90	25.21	39.55
	E_a/(kJ·mol^{-1})	140.19	223.09	133.27	281.59	137.02	199.11	139.29	186.56	137.44	222.59
	r^2	0.99	0.80	1.00	0.94	1.00	0.99	0.99	0.99	1.00	0.93
A3	$\ln A$/min^{-1}	15.33	24.87	14.85	32.58	15.54	22.25	16.03	20.83	15.44	25.13
	E_a/(kJ·mol^{-1})	90.03	145.08	85.37	184.05	87.84	129.02	89.34	120.63	88.15	144.69
	r^2	0.99	0.79	1.00	0.94	1.00	0.99	0.99	0.99	1.00	0.93
A4	$\ln A$/min^{-1}	10.18	17.44	9.97	23.46	10.60	15.71	11.04	14.69	10.45	17.82
	E_a/(kJ·mol^{-1})	64.94	106.07	61.43	135.28	63.25	93.97	64.36	87.66	63.50	105.75
	r^2	0.99	0.78	1.00	0.94	1.00	0.99	0.99	0.99	0.99	0.92
R2	$\ln A$/min^{-1}	44.87	66.35	42.88	85.50	44.23	60.31	45.08	56.32	44.27	67.12
	E_a/(kJ·mol^{-1})	243.61	372.68	232.87	476.96	240.43	343.17	244.62	321.64	240.38	378.61
	r^2	0.98	0.73	0.99	0.90	1.00	0.97	1.00	0.96	0.99	0.89
R3	$\ln A$/min^{-1}	47.44	70.89	45.24	90.72	46.57	63.73	47.43	59.52	46.67	71.21
	E_a/(kJ·mol^{-1})	258.32	398.84	246.65	507.22	254.24	363.84	258.57	341.21	254.45	402.78
	r^2	0.98	0.76	0.99	0.92	1.00	0.98	1.00	0.97	0.99	0.91
D1	$\ln A$/min^{-1}	79.32	112.16	75.79	145.72	78.15	104.52	79.49	97.47	78.19	114.96
	E_a/(kJ·mol^{-1})	420.40	621.49	403.68	807.64	418.51	589.33	426.20	552.16	417.20	642.65
	r^2	0.95	0.67	0.97	0.85	0.99	0.94	0.99	0.93	0.97	0.85
D2	$\ln A$/min^{-1}	88.02	126.62	83.86	162.57	86.19	115.87	87.57	108.12	86.41	128.29
	E_a/(kJ·mol^{-1})	467.14	702.14	447.67	902.38	462.84	654.80	471.01	614.08	462.16	718.35
	r^2	0.97	0.71	0.98	0.88	1.00	0.96	1.00	0.95	0.99	0.88
D3	$\ln A$/min^{-1}	98.50	145.07	93.48	183.82	95.71	129.79	97.39	121.65	96.27	145.08
	E_a/(kJ·mol^{-1})	526.93	808.64	503.71	1025.46	519.00	738.86	527.71	693.67	519.34	816.66
	r^2	0.98	0.76	0.99	0.92	1.00	0.98	1.00	0.97	0.99	0.91
D4	$\ln A$/min^{-1}	90.46	131.65	86.01	168.53	88.31	119.43	89.71	111.39	88.62	132.75
	E_a/(kJ·mol^{-1})	486.78	737.03	466.09	942.76	481.30	682.41	489.65	640.22	480.96	750.60
	r^2	0.97	0.73	0.99	0.90	1.00	0.97	1.00	0.96	0.99	0.89
F1	$\ln A$/min^{-1}	55.07	82.96	52.40	104.25	53.66	73.23	54.54	68.55	53.92	82.25
	E_a/(kJ·mol^{-1})	290.68	457.12	276.94	574.21	284.55	409.40	289.15	384.37	285.33	456.27
	r^2	0.99	0.80	1.00	0.94	1.00	0.99	0.99	0.99	1.00	0.93
F2	$\ln A$/min^{-1}	79.28	124.57	74.78	150.93	75.72	104.51	76.65	98.06	76.61	119.52
	E_a/(kJ·mol^{-1})	411.21	679.06	389.43	826.54	396.63	579.53	402.11	545.67	399.85	657.70
	r^2	0.99	0.91	0.98	0.99	0.96	1.00	0.95	1.00	0.97	0.97
F3	$\ln A$/min^{-1}	109.21	176.81	102.41	209.18	102.87	143.28	103.85	134.67	104.58	165.98
	E_a/(kJ·mol^{-1})	561.03	958.68	528.98	1142.27	535.33	791.30	541.81	746.56	541.79	909.70
	r^2	0.96	0.96	0.94	1.00	0.91	0.97	0.90	0.98	0.93	0.98

能结果可知，Starink法是NRC热分解动力学计算的最佳方法，同时Starink法计算得到第一阶段反应的活化能为240.091 kJ/mol。根据表4中Stage I(第一阶段)动力学参数结果可知，R2和R3对应的活化能分别为240.38和254.45 kJ/mol且两种模型的相关系数均为0.99，而A2、A3、A4、D3、D4的相关系数虽然均大于0.9，但是活化能严重偏离240.091 kJ/mol，因此，符合描述NRC热分解第一阶段反应动力学过程可能的机理函数是R2(面积收缩模型)和R3(体积收缩模型)。表4中Stage II(第二阶段)动力学参数结果显示，A2对应的活化能为222.59 kJ/mol且相关系数为0.93，与Starink法计算得到的活化能(222.405 kJ/mol)几乎相等，所以第二阶段的机理函数是A2(成核模型)，虽然F2、F3模型的相关系数分别为0.97和0.98，但由于F2模型的活化能为657.7 kJ/mol，F3模型的活化能为909.7 kJ/mol，严重偏离Starink法计算得到的活化能(222.405 kJ/mol)，所以A2符合而F2和F3不符合。

2.2.3　机理函数的确定

不同升温速率下NRC热分解不同阶段的$Z(\alpha)$理论值和实验值计算结果如图9和10所示。从图9和10可知，第一阶段热分解反应的机理函数是R2和R3模型，且R3模型更合理；第二阶段的$Z(\alpha)$实验值震荡较大，但与A2模型的$Z(\alpha)$理论值的趋势基本一致。因此，NRC第一阶段热分解反应的活化能为254.45 kJ/mol，动力学模型为R3(体积收缩模型)，机理函数表达式为$g(\alpha)=1-(1-\alpha)^{1/3}$，指前因子$\ln A=46.67\ \mathrm{min}^{-1}$；第二热分解阶段的活化能为

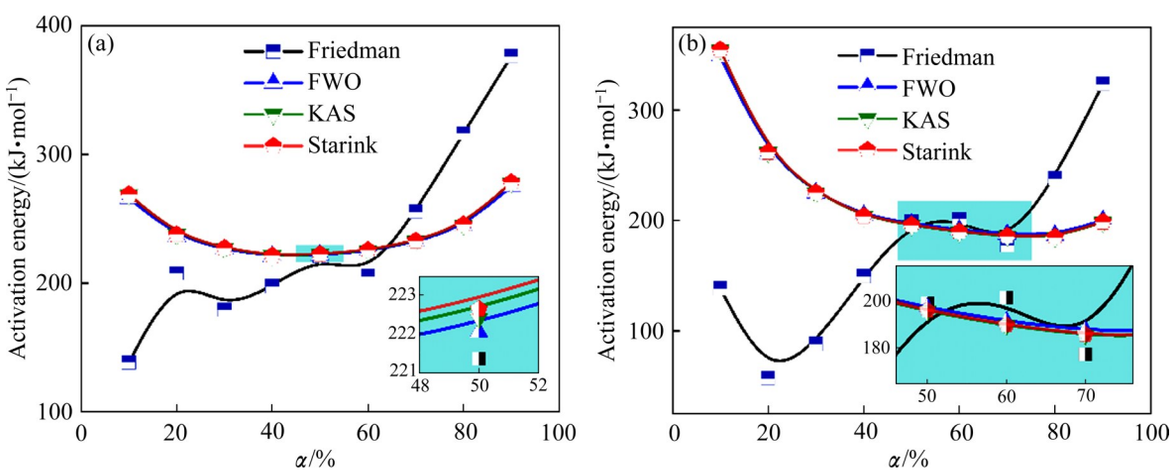

图8　NRC热分解随转化率变化的活化能曲线

Fig. 8　Activation energy vs conversion rate curves of pyrolysis of NRC: (a) First stage; (b) Second stage

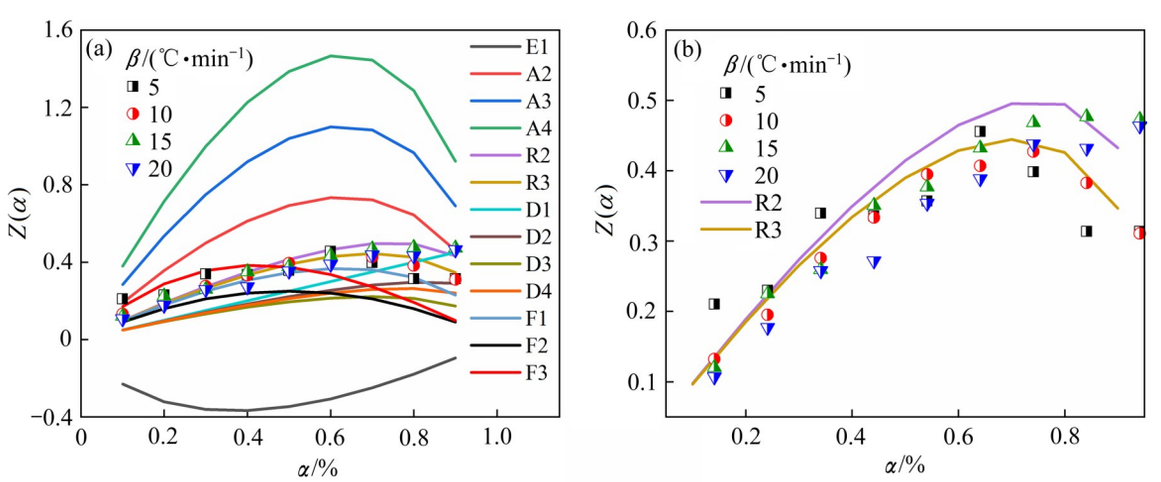

图9　NRC热分解第一阶段$Z(\alpha)$拟合结果

Fig. 9　$Z(\alpha)$ fitting results of NRC thermal decomposition at first stage: (a) Fitting models; (b) Best fitting models

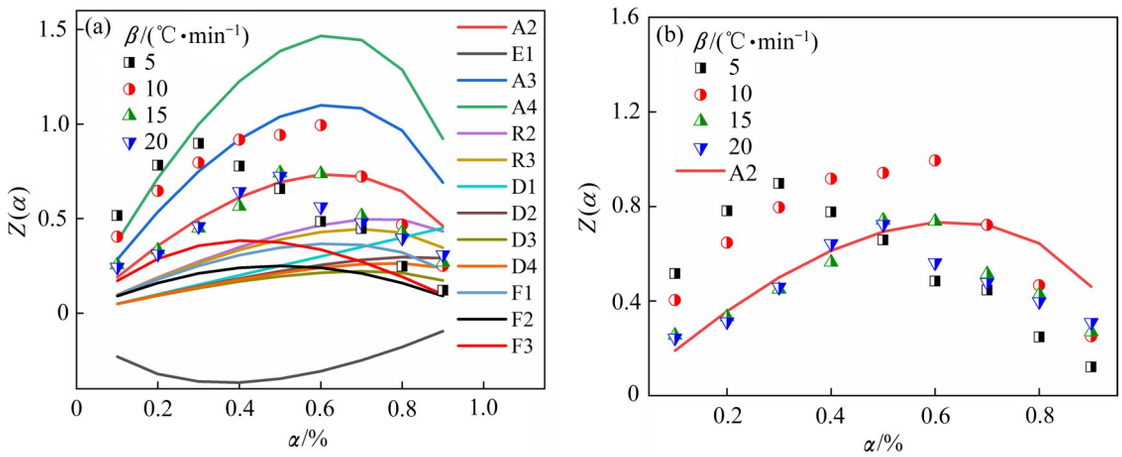

图 10 NRC 热分解第二阶段 $Z(\alpha)$ 拟合结果

Fig. 10 $Z(\alpha)$ fitting results of NRC thermal decomposition at second stage: (a) Fitting models; (b) Best fitting model

222.59 kJ/mol，动力学模型为 A2(成核模型)，机理函数表达式为 $g(\alpha)=[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$，指前因子 $\ln A=39.55\ \mathrm{min}^{-1}$。

3 结论

1) NRC 的热分解反应是一个复杂的多步分解反应，其热分解过程主要分两段进行：第一阶段热分解反应温度在 310~380 ℃之间，产物为 NH_3、HCl 气体 $(NH_3)_4RuCl_{12}$；第二阶段反应温度在 380~430 ℃之间，其反应产物为 N_2、HCl 气体和单质 Ru。

2) Starink 法为研究 NRC 热分解非等温动力学的最佳方法，NRC 热分解第一阶段的动力学参数分别为：$E_a=254.45$ kJ/mol、$\ln A=46.67\ \mathrm{min}^{-1}$ 和 $g(\alpha)=1-(1-\alpha)^{1/3}$，热分解的动力学模型为气体扩散体积收缩模型；NRC 热分解第二阶段的动力学参数分别为：$E_a=222.59$ kJ/mol、$\ln A=39.55\ \mathrm{min}^{-1}$ 和 $g(\alpha)=[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$，热分解的动力学模型为随机成核随后生长模型。

致谢：

本工作的顺利完成，要感谢国家自然科学基金的资助(51961020)，刘秉国老师的悉心指导，刘鹏师兄和宇文超师兄启发思路，董希志同学和董恩华同学帮忙修改论文，还有科学指南针实验室的检测服务。

REFERENCES

[1] 陈 景. 陈景文集[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2014.
CHEN Jing. A collection from Chen Jing[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2014.

[2] 刘时杰. 铂族金属冶金学[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2013.
LIU Shi-jie. Metallurgy of platinum group metals[M]. Changsha: Central South University Press, 2013.

[3] 贺小塘, 王 欢, 赵 雨, 等. 钌的资源及应用[J]. 贵金属, 2015(S1): 182−186.
HE Xiao-tang, WANG Huan, ZHAO Yu, et al. Resources and application of ruthenium[J]. Precious Metals, 2015(S1): 182−186.

[4] 董海刚, 汪云华, 李柏榆, 等. 稀贵金属铑物料溶解技术研究进展[J]. 稀有金属, 2011, 35(6): 939−944.
DONG Hai-gang, WANG Yun-hua, LI Bai-yu, et al. Progress in dissolution technique of precious metal rhodium materials[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2011, 35(6): 939−944.

[5] WANG Huan, HE Xiao-tang, ZHAO Yu, et al. Reviews on supply and application of ruthenium[J]. Precious Metals, 2018, 39(S1): 167−171.

[6] 韩守礼, 贺小塘, 吴喜龙, 等. 用钌废料制备三氯化钌及靶材用钌粉的工艺[J]. 贵金属, 2011, 32(1): 68−71.
HAN Shou-li, HE Xiao-tang, WU Xi-long, et al. Preparation of ruthenium trichloride or ruthenium powder for target from ruthenium scrap[J]. Precious Metals, 2011, 32(1): 68−71.

[7] 章德玉, 雷新有, 张建斌. 靶用钌粉的制备[J]. 过程工程学报, 2015, 15(2): 324−329.

ZHANG De-yu, LEI Xin-you, ZHANG Jian-bin. Preparation of ruthenium powder as sputtering target material[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2015, 15(2): 324−329.

[8] 张宏亮, 李继亮, 李代颖. 贵金属钌粉制备技术及应用研究进展[J]. 船电技术, 2012, 32(8): 54−56.
ZHANG Hong-liang, LI Ji-liang, LI Dai-ying. The preparation and application of ruthenium powder[J]. Marine Electric & Electronic Engineering, 2012, 32(8): 54−56.

[9] 章德玉, 唐晓亮. 钌盐提纯和高纯钌粉制取的理论与实验研究[J]. 稀有金属, 2016, 40(8): 796−805.
ZHANG De-yu, TANG Xiao-liang. Theory and experiment of purifying ruthenium-salt & preparation of high-purity ruthenium-powder[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2016, 40(8): 796−805.

[10] 尚再艳, 江 轩, 李勇军, 等. 集成电路制造用溅射靶材[J]. 稀有金属, 2005, 29(4): 475−477.
SHANG Zai-yan, JIANG Xuan, LI Yong-jun, et al. Sputtering targets used in integrated circuit[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2005, 29(4): 475−477.

[11] 朱 晶, 赵佳菲, 史弘琳, 等. 2020年中国集成电路产业现状回顾和新时期发展展望[J]. 中国集成电路, 2020, 29(11): 11−16, 19.
ZHU Jing, ZHAO Jia-fei, SHI Hong-lin, et al. China’s integrated circuit industry in 2020 and development prospects in the new era[J]. China Integrated Circuit, 2020, 29(11): 11−16, 19.

[12] 冯 黎, 朱 雷. 中国集成电路材料产业发展现状分析[J]. 功能材料与器件学报, 2020, 26(3): 191−196.
FENG Li, ZHU Lei. Analysis of the development status of integrated circuit material industry in China[J]. Journal of Functional Materials and Devices, 2020, 26(3): 191−196.

[13] 朱惠臣, 孙晓光, 杜黎明. 我国集成电路专用材料发展状况分析[J]. 集成电路应用, 2021, 38(2): 22−25.
ZHU Hui-chen, SUN Xiao-guang, DU Li-ming. Analysis on development of IC special materials in China[J]. Application of IC, 2021, 38(2): 22−25.

[14] YUICHIRO S, TSUNEO T. Method for preparing high-purity ruthenium sputtering target and high-purity ruthenium sputtering target. US, US6284013 B1[P]. 2001−09−04.

[15] YUICHIRO S, TSUNEO T. Process for producing high-purity ruthenium. US, US6036741 A[P]. 2000−03−14.

[16] PHILLIPS J E, SPAULDING L D. Method for purifying ruthenium and related processes. US, US6458183 B1[P]. 2002−10−01.

[17] 赵盘巢. 难熔金属Mo、Ru粉体的制备研究[D]. 昆明: 贵金属研究所, 2017.
ZHAO Pan-chao. Study on preparation of slightly water soluble metal Mo and Ru powders[D]. Kunming: Kunming Institute of Precious Metals, 2017.

[18] LIU Peng, LIU Chao, HU Ting, et al. Kinetic study of microwave enhanced mercury desorption for the regeneration of spent activated carbon supported mercuric chloride catalysts[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 408: 127355.

[19] FRIEDMAN H L. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic[J]. Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia, 1964, 6(1): 183−195.

[20] KISSINGER H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis[J]. Analytical Chemistry, 1957, 29(11): 1702−1706.

[21] KISSINGER H E. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis[J]. Journal of Research of the National Bureau of Standards, 1956, 57(4): 217.

[22] AKAHIRA T, SUNOSE T. Method of determining activation deterioration constant of electrical insulating materials[J]. Res Rep Chiba Inst Technol, 1971, 16: 22−31.

[23] OZAWA T. A new method of analyzing thermogravimetric data[J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1965, 38(11): 1881−1886.

[24] FLYNN J H, WALL L A. General treatment of the thermogravimetry of polymers[J]. Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A: Physics and Chemistry, 1966, 70A(6): 487−523.

[25] FLYNN J H, WALL L A. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters, 1966, 4(5): 323−328.

[26] STARINK M J. A new method for the derivation of activation energies from experiments performed at constant heating rate[J]. Thermochimica Acta, 1996, 288(1/2): 97−104.

[27] COATS A W, REDFERN J P. Kinetic parameters from thermogravimetric data. II[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters, 1965, 3(11): 917−920.

[28] VYAZOVKIN S, BURNHAM A K, CRIADO J M, et al. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data[J]. Thermochimica Acta, 2011, 520(1/2): 1−19.

[29] VYAZOVKIN S, CHRISSAFIS K, DI LORENZO M L, et al. ICTAC Kinetics Committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations[J]. Thermochimica Acta, 2014, 590: 1−23.

[30] ELDER J P. The general applicability of the Kissinger equation in thermal analysis[J]. Journal of Thermal Analysis,

1985, 30(3): 657−669.

[31] BENTLEY M, FAN M H, DUTCHER B, et al. Catalytic regeneration of mercury sorbents[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 262: 642−648.

[32] 李淑娥, 王晓东, 颜国纲, 等. 热重−质谱联用技术(TG-MS)及系统优化研究[J]. 山东科学, 2008, 21(2): 9−14.
LI Shu-e, WANG Xiao-dong, YAN Guo-gang, et al. Research on the combination and optimization of TG-MS system[J]. Shandong Science, 2008, 21(2): 9−14.

[33] SINGH S, PRASAD CHAKRABORTY J, KUMAR MONDAL M. Intrinsic kinetics, thermodynamic parameters and reaction mechanism of non-isothermal degradation of torrefied Acacia nilotica using isoconversional methods[J]. Fuel, 2020, 259: 116263.

[34] VUPPALADADIYAM A K, LIU H, ZHAO M, et al. Thermogravimetric and kinetic analysis to discern synergy during the co-pyrolysis of microalgae and swine manure digestate[J]. Biotechnology for Biofuels, 2019, 12: 170.

Thermal decomposition characteristics and kinetics of diammonium hexachlororuthenate

GONG Si-yu[1, 2, 3], LIU Peng[1, 2, 3], LIU Bing-guo[1, 2, 3], YUWEN Chao[1, 2, 3], DONG Xi-zhi[1, 2, 3], DONG En-hua[1, 2, 3]

(1. Faculty of Metallurgy and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;
2. Key Laboratory of Unconventional Metallurgy, Ministry of Education, Kunming 650093, China;
3. State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean Utilization Co-constructing by Province, Kunming 650093, China)

Abstract: The thermal decomposition mechanism of diammonium hexachlororuthenate (NRC) in argon atmosphere at different heating rates (5, 10, 15 and 20 ℃/min) was studied by synchronous thermal analysis method, and the thermal decomposition kinetics of NRC was studied by the non-model method (FWO, KAS, Friedman and Starink method), model method and $Z(\alpha)$ master-plot method. The results show that the thermal decomposition process of NRC is divided into two stages. The first stage of the thermal decomposition reaction is carried out in the temperature range of 310−380 ℃, the mass loss rate is 30%−40%, and the products are $(NH_3)_4Ru_3Cl_{12}$, NH_3 and HCl gases. The apparent activation energy of the thermal decomposition reaction is 254.45 kJ/mol, the logarithmic value of the preexponential factor is 46.67 min^{-1}, the thermal decomposition kinetic model is the gas diffusion volume contraction model, and the mechanism function expression is $g(\alpha)=1-(1-\alpha)^{1/3}$. The second stage of thermal decomposition reaction occurrs at 380−430 ℃, and the mass loss rate is 28%−39%. The thermal decomposition products were N_2, HCl and Ru. The apparent activation energy of the thermal decomposition reaction is 222.59 kJ/mol, and the logarithmic value of the preexponential factor is 39.55 min^{-1}. The kinetic model of thermal decomposition is random nucleation followed by growth model, and the mechanism function expression can be obtained as $g(\alpha)=[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$.

Key words: diammonium hexachlororuthenate; thermal decomposition; non-isothermal kinetics; kinetic triplet

Foundation item: Project(51961020) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2021-07-14; **Accepted date:** 2021-10-09

Corresponding author: LIU Bing-guo; Tel: +86-13678725303; E-mail: bingoliu@126.com

(编辑　龙怀中)