

氧化亚锡歧化还原动力学和二氧化锡还原机理^①

陶东平 杨显万

(昆明理工大学冶金系, 昆明 650093)

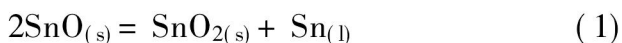
摘 要 采用差热差重法研究了氧化亚锡分别在氩气流和氢气流中歧化和还原反应动力学。结果表明: 在氢气流中氧化亚锡的歧化反应在 673~ 1373 K 的温度范围内与其还原反应相比是优先进行的, 而还原反应的速率过程可分别用成核长大和界面反应的非等温动力学模型描述。据此, 提出了二氧化锡在不同温度范围内还原的表现机理, 例如在 673~ 1373 K 为 $\text{SnO}_{2(s)} \xrightarrow{\text{还原}} \text{SnO}_{(s)} \xrightarrow{\text{歧化}} \text{Sn}_{(l)}$ 。

关键词 动力学 歧化还原 $\text{SnO}_{(s)}$ $\text{SnO}_{2(s)}$

中图法分类号 O643

$\text{SnO}_{(s)}$ 是 $\text{SnO}_{2(s)}$ 还原和 $\text{SnO}_{2(s)}$ 薄膜制备过程中形成的中间产物^[1], 研究 $\text{SnO}_{(s)}$ 歧化和还原反应动力学对进一步认识和解释 $\text{SnO}_{2(s)}$ 的还原机理以及 $\text{SnO}_{2(s)}$ 薄膜的形成过程具有重要意义。

目前人们对 $\text{SnO}_{(s)}$ 的认识还停留在测定其歧化的起始温度和熔化温度的研究阶段^[2~4], 并已证实 $\text{SnO}_{(s)}$ 在 673~ 1373 K 内不稳定而按下式歧化:



该式又由两个反应组成^[5]:



而对 $\text{SnO}_{(s)}$ 还原的研究, 则未见报道。本工作的目的是通过对 $\text{SnO}_{(s)}$ 歧化和还原反应速率过程的定量研究, 获取有关的动力学参数, 为解释 $\text{SnO}_{2(s)}$ 还原的表现机理提供依据。

1 实验结果及分析

由在 298~ 810 K 反应(1)的标准热焓变化:

$$\begin{aligned} \Delta H_T^\ominus / \text{J} = & -16259 + 28.66T - \\ & 14.23 \times 10^{-3} T^2 + \\ & 21.59 \times 10^5 T^{-1} \end{aligned} \quad (4)$$

可知, 随温度升高, 反应由放热逐渐变为吸热且热效应较小, 而 $\text{SnO}_{(s)}$ 的氢还原则为吸热反应($\Delta G_T^\ominus / \text{J} = 43304 - 53.26T$, 500~ 1100 K), 并伴随有失重变化, 故采用差热(DTA)和差重(TG)法研究其反应动力学。

反应装置为 LCT 型热天平(北京光学仪器厂制造), 温度用锡粉(Sn 纯度> 99.5%, 粒度< 74 μm)标定; $\text{SnO}_{(s)}$ 粉末为化学纯, 其纯度> 96.55%; 氩气为瓶装, 纯度为 99.999%; 氢气由 SQF-200 型氢气发生器提供。这两种气体均经过脱水脱氧后通入反应器。

图 1 为 $\text{SnO}_{(s)}$ 在氩气流中歧化的实验结果, 可以看出, 当升温速率 $\Phi_1 = 10 \text{ K/min}$ 时, $\text{SnO}_{(s)}$ 歧化的起始温度为 678 K, 并于 737 K 迅速分解, 峰顶温度 $T_{m1} = 814 \text{ K}$; 当 $\Phi_2 = 20 \text{ K/min}$ 时, 起始温度为 708 K, 并于 765 K 迅速分解, $T_{m2} = 845 \text{ K}$ 。根据 Murray 和 White^[7] 给出的峰顶温度方程:

$$E/RT_m^2 = A e^{-E/RT_m/\Phi} \quad (5)$$

① 国家自然科学基金 59574027 和冶金部资助项目
陶东平, 男, 36 岁, 教授

收稿日期: 1996- 10- 27; 修回日期: 1997- 03- 24

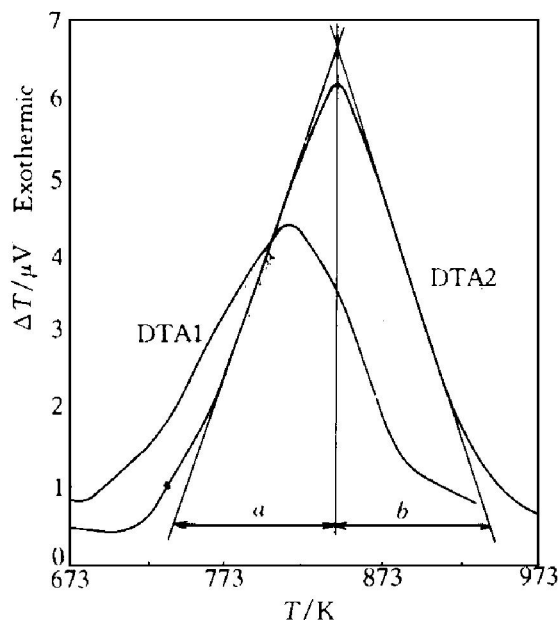


图1 $\text{SnO}_{(s)}$ 在氩气流中歧化的 DTA 曲线

Fig. 1 DTA curves of disproportionation of $\text{SnO}_{(s)}$ in a flow of argon

DTA1: $\Phi_1 = 10 \text{ K/min}$;

DTA2: $\Phi_2 = 20 \text{ K/min}$

式中 E 和 A 分别为反应的表观活化能和表观指数前因子。若已知两组 Φ_1 、 T_{m1} 和 Φ_2 、 T_{m2} , 则有

$$E = \frac{RT_{m2}T_{m1}}{T_{m1} - T_{m2}} \ln\left(\frac{\Phi_1 T_{m2}^2}{\Phi_2 T_{m1}^2}\right) \quad (6)$$

于是, 可得反应(1)的 $E = 114 \text{ kJ/mol}$, $A = 4.54 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ 。根据 Kissinger^[8] 导出的反应级数估算式

$$n = 1.26 S^{1/2} \quad (7)$$

$$S = a/b \quad (8)$$

式中 S 为峰形指数, 其值等于 DTA 曲线拐点处切线斜率之比的绝对值。对应于 Φ_1 和 Φ_2 的峰形指数分别为 $S_1 = 1.064$, $S_2 = 1.095$, 则 $n_1 = 1.30$, $n_2 = 1.32$, 故取其平均值 $n = (n_1 + n_2)/2 = 1.31$ 。由固体热分解速率式

$$d\alpha/dt = A(1-\alpha)^n \exp(-E/RT) \quad (9)$$

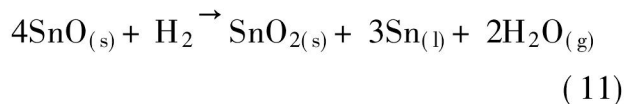
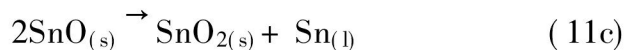
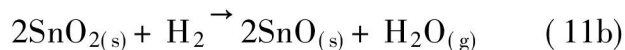
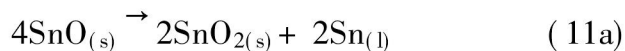
当 $n > 1$ 时, 其积分式为

$$(1-\alpha)^{1-n}/(n-1) = A t \exp(-E/RT) \quad (10)$$

若将上述 $\text{SnO}_{(s)}$ 歧化反应的 E 、 A 和 n 代入式

(10), 则当歧化率 $\alpha = 0.98$, $T = 678 \text{ K}$ 、 737 K 和 814 K 时, 所需要的反应时间分别为 $t = 449.5$ 、 89.0 和 15.3 s 。可见, 温度在 814 K 以上, 歧化反应能迅速进行, 这与 Niwa^[3] 等在真空中观测到 $\text{SnO}_{(s)}$ 于 823 K 迅速分解的结果是一致的。

图2为 $\text{SnO}_{(s)}$ 和 $\text{SnO}_{2(s)}$ 在氢气流中还原的 TG 和 DTA 曲线对比。可以看出, TG1 的起始温度比 TG2 升高约 50 K , 但在反应结束时却相互接近, 并在 993 K 相交; DTA1 有两个吸热峰, DTA2 只有一个拉长的吸热峰。这表明 $\text{SnO}_{(s)}$ 和 $\text{SnO}_{2(s)}$ 的氢还原过程应有所不同, 前者是通过歧化反应产出的新生态 $\text{SnO}_{2(s)}$ 被还原, 而后者是直接被还原。即 $\text{SnO}_{(s)}$ 的还原机理为



$\text{SnO}_{2(s)}$ 的还原机理为^[6]

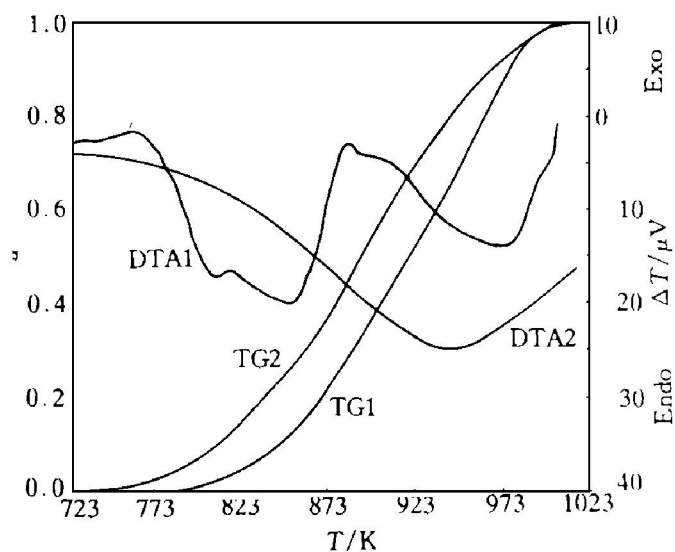
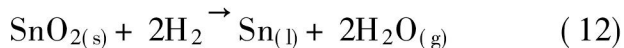
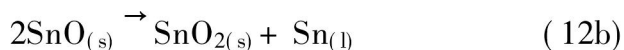


图2 $\text{SnO}_{(s)}$ 和 $\text{SnO}_{2(s)}$ 氢还原的对比实验结果

Fig. 2 Results of contrast experiments of reduction of $\text{SnO}_{(s)}$ and $\text{SnO}_{2(s)}$ in a flow of hydrogen

DTA1 和 TG1: $\text{SnO}_{(s)} + \text{H}_2$;

DTA2 和 TG2: $\text{SnO}_{2(s)} + \text{H}_2$



为了对图2中的TG曲线作动力学分析,可采用气固反应的非等温成核长大模型和界面反应模型^[9, 6]:

$$\ln\left[\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right)/T^2\right] = \ln\left[\frac{4\pi r_0^3 A R}{3 \Phi R} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT} \quad (13)$$

$$\ln\{[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]/T\} = \ln\left[\frac{mpA}{r_0 \rho \Phi E} \left(1 - \frac{RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT} \quad (14)$$

式中 r_0 为球形颗粒平均半径, $r_{0, \text{SnO}} = 4.34 \times 10^{-4} \text{ cm}$, $r_{0, \text{SnO}_2} = 1.10 \times 10^{-4} \text{ cm}$; m 和 ρ 分别为固体反应物的分子质量和密度, $m_{\text{SnO}} = 134.7$, $m_{\text{SnO}_2} = 150.7$, $\rho_{\text{SnO}} = 6.9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\rho_{\text{SnO}_2} = 7.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; p 为气体反应物的分压, $p_{\text{H}_2} = 81 \text{ kPa}$ 。假设反应(11b)和反应(12a)分别为总反应(11)和(12)的速率限制环节,则它们在不同温度范围和不同转化率范围内的成核长大表观速率常数 k_n 和界面反应表观速率常数 k_c , 对反应(11b)或(11)为

$$k_{n1}/\text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3} = 5.28 \times 10^{19} \cdot \exp\left(-\frac{217191}{RT}\right) \quad (15)$$

$$(T - 813 \sim 873 \text{ K}, \alpha - 0.03 \sim 0.22)$$

$$k_{c1}/\text{cm} \cdot \text{s}^{-1} = 9.03 \times 10^3 \exp\left(-\frac{121378}{RT}\right) \quad (16)$$

$$(T - 873 \sim 973 \text{ K}, \alpha - 0.22 \sim 0.89)$$

对反应(12a)或(12)^[6]为

$$k_{n2}/\text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3} = 5.11 \times 10^{18} \exp\left(-\frac{168080}{RT}\right) \quad (17)$$

$$(T - 753 \sim 833 \text{ K}, \alpha - 0.01 \sim 0.19)$$

$$k_{c2}/\text{cm} \cdot \text{s}^{-1} = 3.02 \times 10 \exp\left(-\frac{93332}{RT}\right) \quad (18)$$

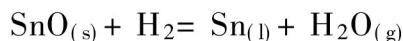
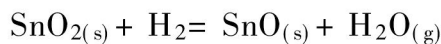
$$(T - 853 \sim 973 \text{ K}, \alpha - 0.27 \sim 0.93)$$

实验数据与式(13)和(14)符合良好,线性相关系数均在 0.998 8~0.999 6 范围内。根据式(15)~(18),可以定量验证反应(11b)要比反应(12a)进行得快,其原因是新生态 $\text{SnO}_{2(s)}$ 具有较好的反应活性。因此,可以推断在氢气流中 $\text{SnO}_{(s)}$ 的歧化反应是优先进行的,并且反应速率快。这正是前人在研究 $\text{SnO}_{2(s)}$ 的还原过程中未能检测出凝聚相 $\text{SnO}_{(s)}$ 存在的根本原因^[2, 10, 11],除非有 SiO_2 参与反应而有硅酸亚锡生成^[12]。

2 还原的表观机理

基于以上分析及前人的研究成果, $\text{SnO}_{2(s)}$ 还原的表观机理(以用 H_2 还原为例)可拟定如下:

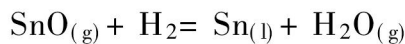
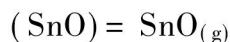
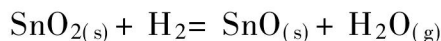
(1) 当温度为 505~673 K 时, $\text{SnO}_{(s)}$ 可以稳定存在,故 $\text{SnO}_{2(s)}$ 的还原遵循逐级还原规律,其还原机理为



(2) 当温度为 673~1373 K 时, $\text{SnO}_{(s)}$ 不稳定而按(1)式歧化,故 $\text{SnO}_{2(s)}$ 的还原机理为

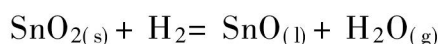


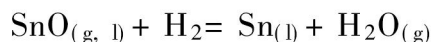
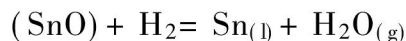
(3) 当温度为 1138~1373 K 且有 $\text{SiO}_{2(s)}$ 存在时,由 $\text{SnO}-\text{SiO}_2$ 二元系相图可知,当温度 $T \geq 1138 \text{ K}$ 时, $\text{SnO}_{(s)}$ 和 $\text{SiO}_{2(s)}$ 会形成硅酸亚锡熔体 $\text{SnO} \cdot \text{SiO}_{2(l)}$ ^[17],故 $\text{SnO}_{2(s)}$ 的还原机理为



其中括号(SnO)表示硅酸盐熔体。

(4) 当温度 $T \geq 1373 \text{ K}$ 且有硅酸盐熔体存在时,固态的氧化亚锡将熔化为液态,即 $\text{SnO}_{(s)} = \text{SnO}_{(l)}$,故 $\text{SnO}_{2(s)}$ 的还原机理为





一些研究者在 673~ 1373 K 内观测到气态 $\text{SnO}_{(g)}$ 的存在, 但因固态 $\text{SnO}_{(s)}$ 的蒸气压很小 (例如 $T = 1250 \text{ K}$, $p_{\text{SnO}_{(s)}} = 68 \text{ Pa}$; $T = 1373 \text{ K}$, $p_{\text{SnO}_{(s)}} = 849 \text{ Pa}$), 故 $\text{SnO}_{(g)}$ 不能成为 $\text{SnO}_{2(s)}$ 还原过程中的主要中间产物。然而, Parker 等^[14] 认为气态 $\text{SnO}_{(g)}$ 是 $\text{SnO}_{2(s)}$ 还原的主要中间产物, 并提出了 $\text{SnO}_{2(s)} \xrightarrow{\text{还原}} \text{SnO}_{(g)} \xrightarrow{\text{还原}} \text{Sn}_{(l)}$ 的还原机理, 其理由是 $\text{SnO}_{2(s)}$ (分析纯) 还原后的坩埚盖上有 $\text{SnO}_{2(s)}$ 结晶存在。但是, 他们所采用的还原剂为脱除了挥发分的无烟煤, 其灰分含量为 7.7%~ 12.4%, 而通常灰分中都含有 SiO_2 成分, 这就意味着在他们的实验温度 1073~ 1273 K 范围内会有硅酸亚锡熔体形成, 因而促进了 $\text{SnO}_{(g)}$ 的挥发, 因为在硅酸亚锡熔体中的氧化亚锡与固态氧化亚锡相比, 具有显著的挥发性^[16]。然而, 在一般情况下, 欲使 $\text{SnO}_{(g)}$ 从硅酸亚锡或硅酸盐熔体中显著地挥发, 则需要较高的温度。例如在 1573 K 时, 2.5 g 的硅酸亚锡熔体 ($\text{SnO}72\% - \text{SiO}_2 28\%$), 经过 135 min, $\text{SnO}_{(g)}$ 的挥发量为 0.18 g (Ar 为载气) 或 0.84 g (Ar75%-CO25% 混合气体为载气)^[15]。这就是还原机理(1)和(2)中没有 $\text{SnO}_{(g)}$ 还原的原因。

3 结论

$\text{SnO}_{(s)}$ 在氢气流中的歧化反应优先进行, 并且反应速率快, 因而在温度 673~ 1373 K 范围内不会成为 $\text{SnO}_{2(s)}$ 还原过程的限制环节。

$\text{SnO}_{2(s)}$ 的还原机理因温度范围的不同以及其它反应物的存在(如 SiO_2) 而有所区别。例如还原机理(2): 在 $T = 673 \sim 1373 \text{ K}$ 时为 $\text{SnO}_{2(s)} \xrightarrow{\text{还原}} \text{SnO}_{(s)} \xrightarrow{\text{歧化}} \text{Sn}_{(l)}$ 。

$\text{SnO}_{(s)}$ 氢还原的速率过程分别为成核长大

和界面反应所控制。

REFERENCES

- 1 Li Yu(李 玉) and Zhen Qijing(郑其经). Materials Science and Engineering(材料科学与工程), 1992, 10(2): 21.
- 2 Fink C G and Mantell C L. J Phys Chem, 1928, 32: 108.
- 3 Niwa K *et al.* Bull Chem Soc Japan, 1953, 31: 725.
- 4 Huang Zijia(黄治家), Zhang Yunhua(张韵华), He Fen(何 芬) and Li Zhenjia(李振家). In: Board of Metallurgical Processes Physical Chemistry, Chinese Metals Society eds(中国金属学会冶金过程物理化学学术委员会编). Proceedings of the Second Conference on Metallurgical Reaction Kinetics(第二届冶金反应动力学学术会议论文集). Shenyang: North East Engineering College, 1984: 10.
- 5 Lawson F. Nature, 1967, 215(8): 955.
- 6 Tao Dongping(陶东平). Engineering Chemistry & Metallurgy(化工冶金), 1988, 9(4): 86.
- 7 Murray P and White J. Trans Brit Ceram Soc, 1955, 54: 204.
- 8 Kissinger H E. Anal Chem, 1957, 29: 1702.
- 9 Tao Dongping. Thermochemica Acta, 1989, 145(8): 165.
- 10 Baimakov A Y *et al.* Tsvet Metall, 1973, 11: 29.
- 11 Padilla R and Sohn H Y. Metall Trans B, 1979, 10B: 109.
- 12 He Fen(何 芬) and Li Zhengjia(李振家). Engineering Chemistry & metallurgy(化工冶金), 1985, 6(4): 86.
- 13 Platlellw J C and Meyer G. Trans Faraday Soc, 1956, 52: 1067.
- 14 Parker R H *et al.* Trans Inst Min Metall C, 1990, 99: C93.
- 15 DebRoy T *et al.* Metall Trans B, 1990, 21B: 449.
- 16 Wright P A. Extractive Metallurgy of Tin, 2nd Edition. Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company, 1982: 172.
- 17 Levin E M, Robbins C R and McMurdic H F. Phase Diagrams for Ceramists. Ohio: The American Ceramic Society, 1969: Fig. 4358.

KINETICS OF DISPROPORTIONATION AND REDUCTION OF STANNOUS OXIDE AND MECHANISM OF REDUCTION OF STANNIC OXIDE

Tao Dongping and Yang Xianwan

Department of Metallurgy,

Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, P. R. China

ABSTRACT The kinetics of disproportionation and reduction of stannous oxide in a flow of argon and in a flow of hydrogen has been investigated by TG and DTA techniques. The results showed that in a flow of hydrogen the disproportionation reaction of stannous oxide speeds prior to its reduction in a range of 673~1373 K, whereas the rate processes of reduction of stannous oxide can be respectively described by the nucleation growth model and the interfacial reaction model of nonisothermal gas-solid reactions. Based on the results, the apparent mechanisms of reduction of stannic oxide have been suggested in different temperature ranges, for example, in a range of 673~1373 K as $\text{SnO}_{2(s)} \xrightarrow{\text{reduction}} \text{SnO}_{(s)} \xrightarrow{\text{disproportionation}} \text{Sn}_{(l)}$.

Key words kinetics disproportionation and reduction $\text{SnO}_{(s)}$ $\text{SnO}_{2(s)}$

(编辑 吴家泉)