

金属镁粉氮化反应的理论与实验研究

过乐驹¹ 陈明华² 陈永康² 张欢迪³

(1.32681 部队,铁岭 112000;2.32181 部队,石家庄 050000;3.吉林大学,长春 130000)

摘要 为研究镁粉在氮气中的反应机理和过程,采用从头算二阶多体微扰理论 MP2/6-311+G(d)方法优化反应物、中间体和产物的几何构型,分析其电子结构,通过计算得到反应势能为 435.18kJ/mol,氮化反应中镁和氮气形成中间体 MgN_2 的过程为反应控制步骤,并对反应机理进行了分析。利用热重法对镁与氮气的反应过程进行了测试,根据 Flynn-Wall-Ozawa 积分法、Starink 微分法和一般积分法计算了反应的动力学参数,得到反应活化能、指前因子和动力学方程。研究表明氮化反应分为 3 个阶段,利用 Flynn-Wall-Ozawa 积分法、Starink 微分法和一般积分法得到的氮化反应平均活化能分别为 410.56kJ/mol、412.86kJ/mol 和 409.21kJ/mol,平均指前因子为 $4.52 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$,热分解动力学方程为 $da/dt = 1.64 \times 10^{13} [2 - \ln(1 - \alpha)] e^{-59.18}$ 。

关键词 氮化镁,镁粉,量子化学,热动力学

Theory and experimental study of nitridation reaction of Mg

Guo Leju¹ Chen Minghua² Chen Yongkang² Zhang Huandi³

(1.Army Unit 32681,PLA,Tieling 112000;2.Army Unit 32181,PLA,Shijiazhuang 050000;
3.Jilin University,Changchun 130000)

Abstract In order to study the reaction mechanism and process of Mg powder in N_2 , the optimized geometries, dipole moment and frequencies of all the stationary points were calculated at MP2/6-311+G(d) level. The potential energy surface was 435.18kJ/mol. The reaction producing MgN_2 was the controlling step. The mechanism was analyzed. Thermal analysis of the reaction between Mg and N_2 was carried out by thermogravimetry. The kinetic parameters of thermal decomposition were calculated by Flynn-Wall-Ozawa (FWO) method, Starink method and general integral method. The activation energy, pre-exponential factor and kinetic equation of Mg were calculated by three thermal analysis kinetics equations. It shown that the nitridation reaction included three steps. The activation energy E obtained by FWO method, Starink method and general integration method were 410.56, 412.86 and 409.21kJ/mol respectively. The pre-exponential factor A was $4.52 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$, and the kinetic equation of thermal decomposition was $da/dt = 1.64 \times 10^{13} [2 - \ln(1 - \alpha)] e^{-59.18}$.

Key words Mg_3N_2 , Mg, quantum chemistry, thermal decomposition

镁作为可燃剂具有燃烧热高、释放热量大、燃速快等特点^[1],常作为火箭和导弹的推进剂和点火药剂。镁可与氧气反应,在高温下也可以与氮气发生剧烈反应,生成氮化镁(Mg_3N_2)。

目前对于镁和 Mg_3N_2 性能的研究已经比较广泛。肖冬飞等^[2]利用自制实验装置研究了氮气气氛下,添加各类元素的镁合金的燃点。孟春站^[3]和王志鹏等^[4]分别探究用镁和氮气反应制备 Mg_3N_2 的最佳途径。王志鹏等^[4]以单段保温和两段保温的方法合成 Mg_3N_2 ,结果表明单段保温难以得到满意结果,两段保温可以提高镁的氮化率。Hayley 等^[5]和 Keisuke 等^[6]利用 Mg_3N_2 的特殊结构和性能来制

备储氢材料。钟英鹏^[7]测试了不同粒径的镁粉的最大爆炸压力,对镁粉生产过程中的工艺设备进行爆炸危险性的定性评价。李浩等^[8]通过添加不同比例的镁粉研究加镁后铝/冰燃料的燃烧性能。陈发勤等^[9]研究了用液氨反应制备 Mg_3N_2 的最佳途径。李健^[10]通过第一性原理和遗传算法预测晶体结构,在此基础上预测镁、 Mg_3N_2 和碳化镁(Mg_2C)的基态和晶体结构。

但有关金属镁粉氮化反应机理的理论研究相对较少,本研究采用高精度的量子化学计算方法对镁与氮气反应的动力学参数进行计算,优化反应中间体和产物的几何构型,对电子结构进行分析,并结合

基金项目:军内预研项目(涉密)

作者简介:过乐驹(1993-),男,硕士研究生,从事烟火药性能研究及绿色分离处理工作。

镁在氮气气氛下的热重实验,从理论和实验方面深入研究金属镁粉氮化反应的反应机理。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

镁粉,上海水田材料科技有限公司。

热重分析仪(TG, Pyris 1 型),美国 Perkin Elmer 公司。

1.2 计算方法

采用 Guassain 09 程序包进行理论计算,采用从头算二阶多体微扰理论(second order Møller-Pleset perturbation theory, MP2)/6-311+G(d)方法优化反应产物和中间体的几何结构并计算振动频率及反应中各驻点的结构能量等,确定反应势能面。

2 结果与讨论

2.1 几何构型和电子结构分析

在高温条件下,镁可与氮气反应生成 Mg_3N_2 ,也可与氮气形成中间体二氮化镁(MgN_2), MgN_2 继续与 1 个 Mg 原子反应,生成中间体二氮化二镁(Mg_2N_2)。

采用从头算二阶多体微扰理论 MP2/6-311+

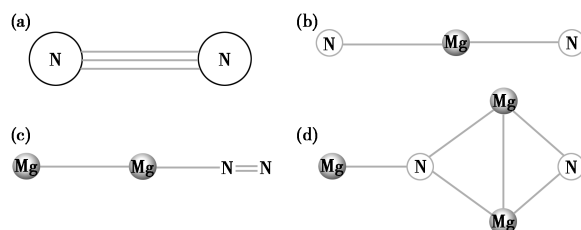


图 1 优化后各驻点的几何构型

[(a) N_2 ; (b) MgN_2 ; (c) Mg_2N_2 ; (d) Mg_3N_2]

表 1 各驻点的结构参数

类型	化学键	键长/ nm	化学键	角度/ (°)
N_2	N(1)—N(2)	0.112		
MgN_2	Mg(1)—N(2)	0.190	N(3)—Mg(1)—N(2)	179.93
	Mg(1)—N(3)	0.190		
Mg_2N_2	N(1)—N(2)	0.117	H(3)—Mg(1)—O(2)	0
	Mg(4)—N(2)	0.316	Mg(3)—Mg(4)—N(2)	180.00
	Mg(3)—Mg(4)	0.464		
Mg_3N_2	Mg(1)—N(2)	0.187	N(3)—Mg(1)—N(2)	103.79
	Mg(1)—N(3)	0.209	Mg(1)—N(2)—Mg(4)	81.14
	Mg(4)—N(2)	0.187	Mg(1)—N(3)—Mg(5)	144.36
	Mg(5)—N(3)	0.182		

G(d)方法优化反应中各反应物、产物和中间体的几何构型,优化后各驻点的几何构型见图 1,各驻点的结构参数见表 1。

采用从头算二阶多体微扰理论 MP2/6-311+G(d)方法,通过计算得到各驻点的偶极矩,结果见表 2。

表 2 各驻点的偶极矩

类型	N_2	MgN_2	Mg_2N_2	Mg_3N_2
偶极矩/(C·m)	0	0.016×10^{-30}	8.25×10^{-30}	19.74×10^{-30}

分子的偶极矩是表征分子结构的重要参数,与分子的对称性和电荷分布状况有密切关系。中间体 MgN_2 的结构比较对称,二面角接近直线,因此极性很小,偶极矩仅为 $0.016 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$,中间体 Mg_2N_2 偶极矩相对较大,为 $8.25 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$,反应产物 Mg_3N_2 的极性最大,偶极矩为 $19.74 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ 。通过计算得到反应中各驻点的振动频率(见表 3)。

表 3 各驻点的振动频率

类型	频率/ cm^{-1}
N_2	2175.77
MgN_2	366.87, 606.86, 805.30
Mg_2N_2	53.50, 67.60, 240.48, 254.34, 335.31, 459.89, 1648.69
Mg_3N_2	138.48, 167.26, 398.28, 432.40, 480.54, 538.11, 870.15, 872.78, 1255.35

2.2 反应机理研究

采用从头算二阶多体微扰理论 MP2/6-311+G(d)方法计算反应中各驻点的结构能量并进行零点能(ZPE)校正,结果见表 4。

表 4 各驻点的结构能量

类型	结构能量/eV	ZPE/($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
Mg	-5432.18	—
N_2	-2974.25	13.00
MgN_2	-8401.88	10.62
Mg_2N_2	-13835.30	18.27
Mg_3N_2	-19267.87	30.81

采用从头算二阶多体微扰理论 MP2/6-311+G(d)方法计算得到反应产物和中间体的反应势能,反应势能曲线图见图 2。结合优化后各驻点的几何构型信息,对反应机理进行分析。镁的氮化反应可分为以下 3 个阶段:



镁与氮气形成中间体 MgN_2 , 镁原子与 2 个氮原子分别形成 $\text{Mg}-\text{N}$ 键, 其键长为 0.190nm , 比氮气的键长(0.112nm)要长。中间体 MgN_2 的结构比较对称, 二面角接近 180° , 并非成一条直线。这一步反应能量势垒很高, 为 435.18kJ/mol , 说明反应不易进行, 需要较高的能量才能越过能量势垒。



中间体 MgN_2 继续与 1 个镁原子反应, 生成中间体 Mg_2N_2 , $\text{N}=\text{N}$ 双键的键长为 0.117nm , 略长于氮气的三键键长。 $\text{Mg}(3)-\text{N}(2)$ 的键长为 0.316nm , $\text{Mg}(3)-\text{Mg}(4)$ 的键长为 0.464nm , MgN_2 为直线结构。这一步反应没有能量势垒。



中间体 Mg_2N_2 与镁原子反应, 生成最终产物 Mg_3N_2 , $\text{N}=\text{N}$ 双键断裂, 形成 $\text{Mg}-\text{N}$ 键, 其键长在 0.18nm 左右, 比 2 个中间体 MgN_2 、 Mg_2N_2 所含的 $\text{Mg}-\text{N}$ 键长更短更稳定。这一步反应为自发过程, 没有能量势垒。

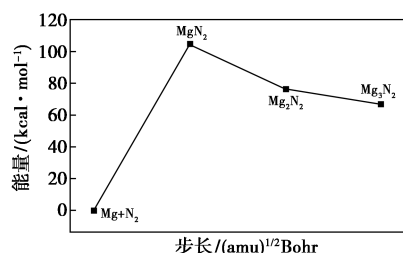


图 2 反应势能曲线图

(注: 横轴表示反应进程。)

2.3 TG 分析

采用热重分析仪进行热性能分析, 测试条件如下: 氮气(纯度 99.999%)气氛, 流速 20.0mL/min , 气压 0.3MPa , 升温速率分别为 2.5°C/min 、 5°C/min 、 10°C/min 、 20°C/min , 样品质量 $(2.0000 \pm 0.0005)\text{mg}$ 。

不同升温速率下镁的 TG 曲线图见图 3。由图看出, 同一温度下, 升温速率越大, 反应的增重率越低。不同升温速率下镁的热重分析结果见表 5。

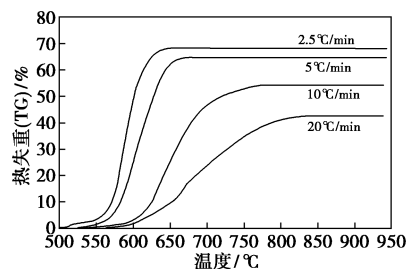


图 3 不同升温速率下镁的 TG 曲线图

表 5 不同升温速率下镁的热重分析结果

升温速率/ ($^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)	反应初始温度/ $^\circ\text{C}$	反应结束温度/ $^\circ\text{C}$	增重率/ %
2.5	502.09	664.00	68.23
5.0	523.21	693.38	64.68
10.0	539.82	780.47	54.15
20.0	551.91	839.63	42.53

2.4 热分解动力学研究

温度和反应转化率决定了物质分解反应的过程, 且两者相互独立, 从而得到了非均相非等温条件下常用的动力学方程:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{A}{\beta} f(\alpha) e^{-\frac{E}{RT}} \quad (1)$$

式中, E 为活化能, J/mol ; T 为峰温, K ; A 为指前因子, s^{-1} ; R 为理想气体常数, 取 $R = 8.314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$; $f(\alpha)$ 为反应机理函数; α 为反应深度, 即产物转化率, %; β 为升温速率, K/min ; t 为时间, s 。

使用不同方法处理式(1), 可以得到不同的数学表达式^[11]。采用 Flynn-Wall-Ozawa 积分法[见式(2)]、一般积分法[见式(3)]和 Starink 微分法[见式(4)]对镁的热力学参数进行计算:

$$\lg \beta = \lg \left(\frac{AE}{RG(\alpha)} \right) - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT} \quad (2)$$

$$\ln \left[\frac{G(\alpha)}{T} \right] = \ln \left[\frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] - \frac{E}{RT} \quad (3)$$

$$\ln \left(\frac{\beta}{T^{1.8}} \right) = C_s - 1.0037 \frac{E}{RT} \quad (4)$$

式中, $G(\alpha)$ 为机理函数积分形式; C_s 为常数。

采用 Flynn-Wall-Ozawa 积分法进行计算时, 在升温速率 β 不同条件下, 若反应深度 α 相同, 则 $G(\alpha)$ 为恒定值, $\lg \beta$ 与 $1/T$ 成线性关系, 由拟合直线斜率和截距计算得到氮化反应活化能 E 及相关系数 r^2 (见表 6)。同理, 采用 Starink 微分法处理镁的 TG 曲线图, $\ln(\beta/T^{1.8})$ 与 $1/T$ 呈线性关系, 进而得到氮化反应活化能 E 及相关系数 r^2 (见表 7)。采用 Flynn-Wall-Ozawa 积分法计算得到平均活化能 E 为 410.56kJ/mol , 采用 Starink 微分法计算得到平均活化能 E 为 412.86kJ/mol , 这 2 种方法得到的活化能基本一致。尽管与利用 Gaussain 09 程序包量化计算得到的氮化反应活化能 435.18kJ/mol 相比存在误差, 但计算结果比较吻合。

表 6 采用 Flynn-Wall-Ozawa 积分法得到的氮化反应活化能和相关系数

反应深度 $\alpha/\%$	活化能 $E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	相关系数 r^2
5	385.03	0.9972
10	392.75	0.9980
15	393.32	0.9998
20	416.50	0.9992
25	413.19	0.9996
30	429.36	0.9992
35	423.20	0.9965
40	431.13	0.9995

注:平均活化能为 410.56kJ/mol。

表 7 采用 Starink 微分法得到的氮化反应活化能和相关系数

反应深度 $\alpha/\%$	活化能 $E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	相关系数 r^2
5	390.06	0.9975
10	392.37	0.9986
15	405.23	0.9991
20	423.88	0.9998
25	418.07	0.9997
30	427.48	0.9993
35	415.73	0.9996
40	430.04	0.9989

注:平均活化能为 412.86kJ/mol。

考虑到式(3)等号右侧第一项 $\ln[\frac{AR}{\beta E}(1-\frac{2RT}{E})]$

几乎是常数,在 $G(\alpha)$ 逻辑合理的条件下, $\ln[G(\alpha)/T^2]$ 与 $1/T$ 成线性关系。为此,利用表 8 中的机理函数积分形式对式(4)进行迭代,利用线性最小二乘法得到活化能 E 、指前因子 A 和逻辑合理的 $G(\alpha)$ 。

表 8 机理函数积分形式^[11]

函数序号	机理函数积分形式
1	α^2
2	$\alpha + (1-\alpha)\ln(1-\alpha)$
3	$[1-2/(3\alpha)] - (1-\alpha)^{2/3}$
4	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^n, (n=2, 1/2)$
5	$[1-(1-\alpha)^{1/2}]^{1/2}$
6	$[(1+\alpha)^{1/3}-1]^2$
7	$[1/(1+\alpha)^{1/3}-1]^2$
8	$-\ln(1-\alpha)$

通过选取不同的 $G(\alpha)$ 进行迭代,得到逻辑合理

的 $G(\alpha)$, 即 $G(\alpha)=\alpha+(1-\alpha)\ln(1-\alpha)$, 采用一般积分法得到的氮化反应活化能、指前因子和相关系数见表 9。

表 9 采用一般积分法得到的氮化反应活化能、指前因子和相关系数

反应深度 $\alpha/\%$	活化能 $E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	指前因子 A/s^{-1}	相关系数 r^2
5	372.75	5.73×10^{15}	0.9997
10	408.29	1.61×10^{16}	0.9998
15	393.55	6.91×10^{15}	0.9988
20	427.14	4.24×10^{15}	0.9997
25	412.37	2.64×10^{15}	0.9996
30	409.43	2.99×10^{15}	0.9993
35	417.17	5.16×10^{15}	0.9998
40	432.94	6.89×10^{15}	0.9992

注:平均活化能为 409.21kJ/mol; 平均指前因子为 $4.52 \times 10^{15} \text{s}^{-1}$ 。

利用上述动力学参数求得氮化反应的热分解动力学方程为:

$$\frac{d\alpha}{dt} = 1.64 \times 10^{13} [2 - \ln(1-\alpha)] e^{-59.18} \quad (5)$$

3 结论

(1)采用从头算二阶多体微扰理论 MP2/6-311+G(d)方法优化各驻点的几何构型,分析其电子结构,计算结构能量得到反应的势能曲线,计算出氮化反应的活化能为 435.18kJ/mol。氮化反应分为 3 个阶段,中间体分别为 MgN_2 和 Mg_2N_2 , 控制步骤为第一步生成 MgN_2 的阶段。

(2)采用热重法对镁与 N_2 的反应进行热分析,得到相关热分析特性参数,采用 Flynn-Wall-Ozawa 积分法、Starink 微分法和一般积分法得到氮化反应平均活化能分别为 410.56kJ/mol、412.86kJ/mol 和 409.21kJ/mol, 与从头算二阶多体微扰理论 MP2/6-311+G(d)方法计算结果比较吻合,平均指前因子为 $4.52 \times 10^{15} \text{s}^{-1}$, 热分解动力学方程为 $d\alpha/dt = 1.64 \times 10^{13} [2 - \ln(1-\alpha)] e^{-59.18}$ 。

(3)理论计算和实验结果较吻合,结果表明镁的氮化反应较难进行,反应的起始温度大于 500℃。

[致谢:感谢华南师范大学提供 Gaussain 09 程序包,同时感谢王朝阳老师在研究过程当中给予的指导和帮助。]

(下转第 180 页)