

⑨ 5-60

第1期
1999年1月无机化学学报
JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRYVol. 15, No. 1
Jan., 1999

α -磷酸锆的制备及热分解非等温动力学研究

李峰 何静[✓] 杜以波 D. G. Evans^{*} 王作新 段雪^{70426.81}

(北京化工大学应用化学系, 北京 100029)

0643.36

采用改进的直接沉淀氟配位法,在常温常压下制备出了 α -磷酸锆(α -ZrP),XRD结果表明它的层间距为0.765 nm,结晶度较好,并以热重分析法(TG)为手段,对 α -ZrP的热分解过程和非等温热分解动力学机理进行了研究。结果显示,在线性升温速率为10 C/min时, α -ZrP在131 C开始脱结晶水;脱去结晶水后形成的 $Zr(HPO_4)_2$ 在453 C进行磷酸基缩合,至720 C完全分解为 ZrP_2O_7 。脱结晶水和分解过程的失重分别为6.24%和5.64%,与理论值基本相符。动力学研究确定了 $Zr(HPO_4)_2$ 分解反应属于Avrami-Erofeev的成核和核成长为控制步骤的A1机理,热分解反应表现活化能为165.6 kJ/mol,频率因子为 $3.50 \cdot 10^7 s^{-1}$ 。

关键词: α -磷酸锆 热分解 动力学 机理

分类号: O643.12 O614.41

制备

层柱催化剂 催化剂

磷酸锆类化合物是近年来发展起来的一类多功能材料^[1,2],其中晶形磷酸锆以含一分子结晶水的 α -磷酸锆(α -Zr(HPO₄)₂·H₂O,简称为 α -ZrP)最具有代表性。 α -ZrP是一种具有较强的离子交换能力的阳离子型层状化合物^[3],当其层间插入一些客体如离子、分子或原子后可形成相应的 α -ZrP类层柱化合物^[4,5]。由于这些层柱化合物具有潜在的择形吸附和催化性能^[4],现已成为一类极具诱人前景的催化新材料而受到国内外学者广泛关注。 α -ZrP类层柱催化剂的热稳定性与层柱化合物的插层前体 α -ZrP的热稳定性密切相关,深入了解温度对 α -ZrP结构的影响对制备层柱催化剂具有十分重要的意义,为此本文采用改进的直接沉淀氟配位法合成了 α -ZrP,并以热重分析法(TG)为手段研究了 α -ZrP的热分解过程及其非等温热分解机理及动力学,为进一步制备出性能优良的 α -ZrP类层柱催化材料提供必要的理论依据。

1 实验部分

1.1 层状化合物 α -ZrP的制备

在玻璃反应瓶内加入5.5 g ZrOCl₂·8H₂O和80 ml H₂O,加入5 ml 37%的盐酸和5 ml 40%的氢氟酸,然后加入46 ml 85%的磷酸,室温条件下电磁搅拌反应96小时。产物经过滤洗涤后常温下真空干燥。

1.2 X-射线粉末衍射(XRD)及热重分析实验(TG)

收稿日期:1997-10-24。 收修改稿日期:1998-03-18。

国家自然科学基金资助项目(No. 29673005)

* * 英国 Exeter 大学,化学系。

* 通讯联系人。

第一作者:李峰,男,28岁,讲师;研究方向:多相催化及反应动力学。

用日本理学 Rigaku D/max-3B 型 X-射线粉末衍射仪($\text{CuK}\alpha$)表征其晶体结构(XRD);采用美国 PERKIN-ELMER 公司 TGS-2 型高温型热重分析仪在空气气氛中,样品用量 5.528 mg,以 $10\text{C}/\text{min}$ 的线性升温速率下测得样品的 TG 曲线。

2 结果与讨论

2.1 α -ZrP 制备分析

α -ZrP 的制备据文献报道有溶胶回流法^[7]、溶胶-凝胶法^[8]和直接沉淀氟配位法^[9],但这些方法存在得到的晶体粒径小的缺陷和需要长时间加热甚至加压等操作上的不便,而采用我们改进的直接沉淀法,把聚四氟乙烯反应瓶换成玻璃反应瓶,无需加热加压,可使制备过程大大简化。此法先是氢氟酸与氧氯化锆反应形成锆的配合物 ZrF_6^{2-} ,然后再通过玻璃与氢氟酸的反应而不断消耗氢氟酸来促进配合物的分解,并通过控制该配合物的分解速度来控制锆离子与磷酸生成磷酸锆沉淀过程。

α -ZrP 的 XRD 谱图(见图 1)显示,其衍射峰形尖而窄,峰形规整,表明样品的结晶度很高。在 $2\theta=11.6, 19.7, 24.9$ 处的三个主强衍射峰是对应于 α -ZrP 的三个特征衍射峰 d_{002} (0.765 nm)、 d_{110} (0.451 nm)和 d_{112} (0.358 nm)。它的层间距为 0.765 nm 。与文献值层间距 $d=0.76\text{ nm}$ ^[9]相符。其中在 $2\theta=23.4$ 附近的衍射峰是样品中杂质锆氧化物的特征峰^[10],由于其衍射强度极弱,说明样品晶相单一纯度很高。

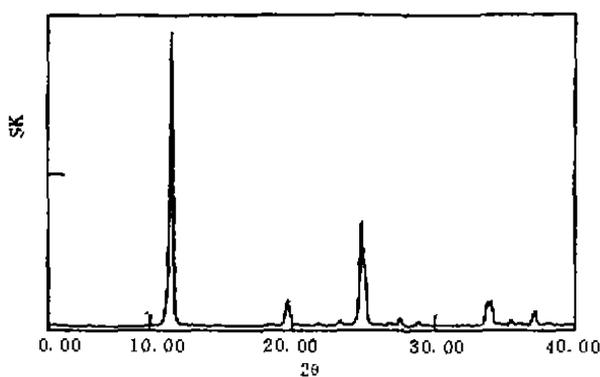


图 1 α -ZrP 晶体 XRD 谱图
Fig. 1 XRD spectrum of α -ZrP

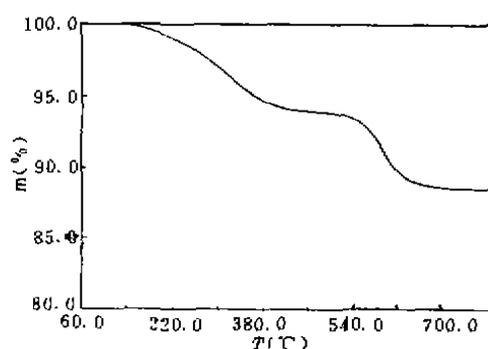


图 2 α -ZrP 的热分解 TG 曲线
Fig. 2 TG plot of α -ZrP

2.2 α -ZrP 的热分解分析

为了研究 α -ZrP 的热分解过程,我们进行了 TG 实验,其结果如图 2 所示。从中可见, TG 曲线在整个程序升温过程中出现了两级失重台阶,表明其分解过程是分两步发生的。其中,在 $131\sim 440\text{C}$ 之间有一级失重台阶,该过程失重百分率是 6.24% ,为 α -ZrP 脱去一分子结晶水,与理论值 5.98% 基本相符;同时脱结晶水只有一级,说明只有一种类型的结晶水存在。TG 曲线中的二级失重台阶是脱去结晶水后形成的 $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 的磷羟基缩合过程,磷羟基缩合起始温度为 453C ,直至 720C 分解完全变成为 ZrP_2O_7 ^[11],该分解过程失重 5.64% ,与脱去一分子

结构水的理论失重值 5.98%, 也基本一致。由此可见, α -ZrP 脱除结晶水后形成的 $Zr(HPO_4)_2$ 直至 453°C 才开始发生使其层状结构受到破坏的磷羟基缩合过程, 分解温度相当高, 具有较高的热稳定性, 非常适于作为层柱催化剂的前体物来制备层柱催化材料。

2.3 $Zr(HPO_4)_2$ 热分解反应机理分析

由于 α -ZrP 脱除结晶水形成 $Zr(HPO_4)_2$ 后, 仍保持着完整的层状结构, 但当 $Zr(HPO_4)_2$ 发生进一步分解即磷羟基缩合时, 层板发生坍塌, 从而导致层状结构受到破坏, 因此很有必要对 $Zr(HPO_4)_2$ 的热分解反应机理进行理论分析和研究, 以确定层板破坏的机理。

根据非等温反应动力学理论, 线性升温条件下的固相物质的分解反应动力学方程为:

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

式中: α 为在温度 T 时的反应分解分数; $f(\alpha)$ 为动力学机制, 为 α 的函数; A 为频率因子 (min^{-1}); E 为活化能 (J/mol); T 为反应温度 (K); β 为线性升温速率 ($^\circ\text{C}/\text{min}$)。

为了从单条 TG 曲线对固相分解反应非等温动力学进行研究, 我们采用了 Doyle^[12] 机理方程(2):

$$\ln F(\alpha) = \ln \frac{AE}{\beta R} - 5.3305 - 1.052 \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (2)$$

式中, $F(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)}$ 。由式(2)可知, $\ln F(\alpha)$ 对 $1/T$ 作图应是一条直线。可取 16 个常见固体热分解反应机理的 $F(\alpha)$ (见表 1) 分别代入式(2), 用最小二乘法求其线性相关系数 r 。同时, 从直线的斜率中求得反应活化能 E ; 从截距中求得反应频率因子 A 值。

为了进行对比, 我们也采用了 Coats-Redfern 方程^[13] (3) 求取动力学参数:

$$\ln(F(\alpha)/T^2) = \ln \frac{AR}{E\beta} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right) - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (3)$$

式(3)中 $2RT/E$ 项值若随温度变化很小, 在程序升温过程中可视为常数, 故 $\ln(F(\alpha)/T^2)$ 对 $1/T$ 作图应是一条直线, 从斜率可求得反应活化能, 取反应过程的平均温度, 从截距中求得反应频率因子 A 。

应用以上两种积分方法是直接由实验数据 α 和 T 来求算动力学参数, 避开了由 da/dT 来求算所可能引入的计算误差, 是较为合理的。

图 3 是 $Zr(HPO_4)_2$ 分解过程中 $\alpha \sim T$ 的关系图, 采用 Doyle 方程和 Coats-Redfern 方法代入 α 和 T 的实验数据分别对 $Zr(HPO_4)_2$ 热分解反应动力学进行了参数计算, 表 2 和表 3 列出了这两种方法的计算结果。由表 2、3 可以看出, 两种计算方法的结果比较接近, 但由于应用 Doyle 方程的条件比 Coats-Redfern 方法更为严格, 其拟合的相关性较 Coats-Redfern 方法普遍有所提高。

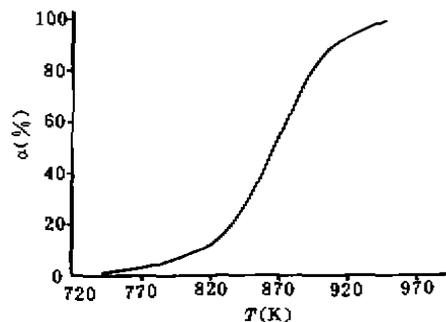


图 3 $Zr(HPO_4)_2$ 热分解 $\alpha \sim T$ 关系图

Fig. 3 α vs T of $Zr(HPO_4)_2$ in thermal decomposition

表 1 常见固体热分解反应机理
Table 1 Most Frequently Used Mechanisms of Solid State Processes

mechanisms	symbol	$f(\alpha)$	$F(\alpha)$
1-dimensional diffusion	D1	$0.5/a$	a^2
2-dimensional diffusion (Valensi equ.)	D2	$[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$	$a+(1-\alpha)\ln(1-\alpha)$
3-dimensional diffusion (sphere, Jander equ.)	D3	$1.5(1-\alpha)^{2/3}[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^3$
3-dimensional diffusion (cylinder, G B equ.)	D4	$1.5[(1-\alpha)^{-2/3}-1]^{-1}$	$(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{3/2}$
2-dimensional phase boundary reaction	R2	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$1-(1-\alpha)^{3/2}$
3-dimensional phase boundary reaction	R3	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$1-(1-\alpha)^{3/2}$
nucleation and nuclei growth (Avrami-Erofeev equ., $n=1$)	A1	$1-\alpha$	$-\ln(1-\alpha)$
nucleation and nuclei growth (Avrami-Erofeev equ., $n=1.5$)	A _{1.5}	$1.5(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$
nucleation and nuclei growth (Avrami-Erofeev equ., $n=2$)	A2	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{3/2}$
nucleation and nuclei growth (Avrami-Erofeev equ., $n=3$)	A3	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{3/2}$
exponential nucleation (Mampel equ.)	P1	1	a
exponential nucleation (Mampel equ.)	P2	$2a^{a-1}$	a^{a-1}
exponential nucleation (Mampel equ.)	P3	$3a^{2a-2}$	a^{1-a}
exponential nucleation (Mampel equ.)	P4	$4a^{3a-3}$	a^{1-a}
power law ($n=1.5$)	C _{1.5}	$(1-\alpha)^{1/5}$	$(1-\alpha)^{-1/2}$
power law ($n=2$)	C2	$(1-\alpha)^{2/5}$	$(1-\alpha)^{-1/2}$

表 2 各种固相反应机理对 $Zr(HPO_4)_2$ 热分解反应, 据式 (2) 拟合结果
Table 2 Results Calculated Using Equ. (2) for Different Solid State Reaction Mechanisms for Decomposition of $Zr(HPO_4)_2$

symbol of mechanisms	$E, \text{kJ/mol}$ apparent activation energy	A, s^{-1} frequency factor	r correlation coefficient	s standard deviation
D1	260.3	$4.80 \cdot 10^{12}$	0.9886	5.16
D2	278.5	$4.30 \cdot 10^{13}$	0.9923	3.96
D3	303.3	$4.83 \cdot 10^{13}$	0.9959	2.49
D4	286.6	$3.41 \cdot 10^{13}$	0.9938	3.39
R2	145.6	$7.85 \cdot 10^5$	0.9945	0.768
R3	151.7	$1.35 \cdot 10^6$	0.9959	0.621
A1	165.6	$3.50 \cdot 10^7$	0.9971	0.511
A _{1.5}	110.4	$1.93 \cdot 10^1$	0.9971	0.227
A2	82.8	$4.92 \cdot 10^2$	0.9971	0.128
A3	55.2	$1.41 \cdot 10^1$	0.9971	0.0568
P1	130.2	$1.45 \cdot 10^3$	0.9886	1.29
P2	65.1	$3.57 \cdot 10^1$	0.9886	0.322
P3	43.3	2.65	0.9886	0.0945
P4	32.5	0.79	0.9886	0.0806
C _{1.5}	45.2	9.26	0.8591	9.53
C2	90.4	$6.77 \cdot 10^3$	0.8591	2.38

判断固相分解反应机理时, 一般是以相关性作为主要判据, 如相关性均较为合适时, 可以选取平均标准偏差作为辅助判断以确定最佳的分解反应机理。从表 2 和表 3 的数据可以看出, 扩散机理、相界面反应机理和成核和核成长机理的相关系数均大于 0.99, 特别是 Avrami-Erofeev 的核生成和核成长机理的相关性最好、平均标准偏差也最小, 其中尤以 A1 机理的相关性最好。因此从考虑相关系数和平均标准偏差这二方面出发, $Zr(HPO_4)_2$ 分解反应取成核和核成长控制的 A1 机理比较合理。

表3 各种固相反应机理对 $Zr(HPO_4)_2$ 热分解反应, 据式(3)拟合结果
Table 3 Results Calculated Using Equ. (3) for Different Solid State Reaction Mechanisms for Decomposition of $Zr(HPO_4)_2$

symbol of mechanisms	$E, \text{kJ/mol}$ apparent activation energy	A, s^{-1} frequency factor	r correlation coefficient	s standard deviation
D1	260.0	4.64×10^{12}	0.9872	0.433
D2	279.1	4.75×10^{-1}	0.9914	0.379
D3	305.2	6.33×10^{14}	0.9955	0.299
D4	287.6	3.99×10^{13}	0.9931	0.350
R2	139.2	2.39×10^5	0.9932	0.168
R3	145.7	4.46×10^6	0.9950	0.150
A1	160.3	1.38×10^7	0.9967	0.134
A _{1,2}	102.2	3.40×10^3	0.9966	0.0888
A2	73.2	4.98×10^1	0.9961	0.0664
A3	44.2	0.68	0.9954	0.0439
P1	123.0	3.55×10^1	0.9835	0.218
P2	54.6	2.31	0.9811	0.111
P3	31.7	8.80×10^{-2}	0.9747	0.0749
P4	20.3	2.25×10^{-2}	0.9648	0.0571
C _{1,2}	33.7	3.25×10^{-1}	0.7701	0.287
C2	81.2	8.11×10^{-2}	0.8220	0.579

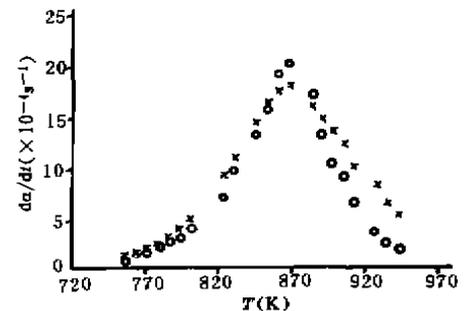
按相关性较好的 Doyle 方程来求取动力学参数, 计算结果为: $E=165.5 \text{ kJ/mol}$, $A=3.50 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ 。求得的热分解活化能在热分解温度范围内均满足 Doyle 方程的 $20 \leq E/RT \leq 60$ 这一假设, 说明采用 Doyle 方程是合理的, 故相应的动力学方程式为:

$$\frac{d\alpha}{dt} = 3.50 \times 10^7 \cdot e^{-165.5 \cdot 10^3/RT} \cdot (1-\alpha) \quad (4)$$

为了进一步确定 A1 反应机理的合理性, 对由 TG 实验确定的反应速率 da/dt (等面积图解微分法求得) 与按式(4)模型计算的结果进行了对比, 见图 4。由图可见, 实验点和模型点吻合情况较好, 从而证明了此反应机理模型的合理性。因此 $Zr(HPO_4)_2$ 分解过程是成核与核成长同时进行的过程, 在 $Zr(HPO_4)_2$ 点阵上的质点由于温度升高, 振动加剧后形成了能导致分解的局部反应中心而成核, 分散的核中心进一步成长、扩大, 分解速度加快, 因而整个热分解反应过程是随着 $Zr(HPO_4)_2$ 表面成核与核成长, 导致了其层状结构破坏与 ZrP_2O_7 生成的过程。

3 结论

采用改进的直接沉淀氟配位法, 在常温常压下制备出了结晶度很好的 α -ZrP, 层间距为 0.765 nm ; 在线性升温速率为 10 C/min 时, α -ZrP 在 131 C 开始脱结晶水; 脱去结晶水后形成



○: 实验点; ×: 模型点
图4 da/dt 的实验数据与式(4)计算值比较图
Fig. 4 Experimental data of da/dt as contrasted with calculating values by equ. (4)

的 $Zr(HPO_4)_2$ 在 453 C 进行磷羟基缩合, 至 720 C 完全分解为 ZrP_2O_7 ; α -ZrP 脱除结晶水后形成的 $Zr(HPO_4)_2$ 的分解温度相当高, 具有较高的热稳定性, 非常适于作为催化剂的前体物来制备层柱催化材料; 动力学研究得出 $Zr(HPO_4)_2$ 分解反应属于 Avrami-Erofeev 的核生成和核成长为控制步骤的 A1 机理, 分解反应表观活化能为 165.6 kJ/mol, 频率因子为 $3.50 \times 10^7 s^{-1}$.

参 考 文 献

- [1] Clearfield A., Alberti G., Costantino U. *Inorganic Ion Exchange Materials*, Academic press, New York, Chap 1~4, 1984.
- [2] Alberti G., Costantino U., Giulietti R. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1980, 42, 1062.
- [3] Troup J. M., Clearfield A. *Inorg. Chem.*, 1977, 16, 3311.
- [4] Yamanaka S., Horibe Y., Tanaka M. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1976, 38, 323.
- [5] Clearfield A. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1979, 41, 871.
- [6] Segawa K., Kihara N., Yamamoto H. Yoshiaki et al. *J. Mol. Catal.*, 1992, 74, 213.
- [7] Clearfield A., Stynes J. A. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1964, 26, 117.
- [8] Benhamza H., Barboux P., Baohaus A. *J. Mater. Chem.*, 1991, 1, 681.
- [9] Alberti G., Torracca E. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1968, 30, 317.
- [10] Benhamza H., Barboux P., Baohaus A. *J. Mater. Chem.*, 1991, 1, 681.
- [11] Clearfield A., Nancollas G. H. *New Inorganic Ion Exchangers*, Marcel Dekker, New York, 1973, Chap 1.
- [12] Doyle C. D. *J. Appl. Polymer Sci.*, 1961, 5, 285.
- [13] Coats A. W., Redfern J. P. *Nature*, 1964, 201(4), 68.

STUDY ON THE PREPARATION AND NON-ISOTHERMAL KINETICS OF
THERMAL DECOMPOSITION OF α -ZIRCONIUM PHOSPHATE

LI Feng HE Jing DU Yi-Bo D. G. Evans WANG Zuo-Xin DUAN Xue

(Department of Applied Chemistry, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Crystalline sample of α -Zr(HPO₄)₂ · H₂O (α -ZrP) has been prepared by a modified method involving complexation of zirconium with fluoride ions in a glass vessel, followed by reaction with phosphoric acid at room temperature. The product is highly crystalline with an interlayer spacing of 0.765 nm. The kinetic behavior and process of thermal decomposition of α -zirconium phosphate has been studied by thermogravimetry at linearly increasing temperature. It is illustrated that the crystal water is dehydrated and anhydrous zirconium phosphate is formed at below 453 C. Anhydrous zirconium phosphate is decomposed into ZrP₂O₇ completely at 720 C. The weight losses of dehydration and decomposition were 6.24% and 5.64% respectively, which conformed with theoretical values. The decomposition reaction of anhydrous zirconium phosphate is controlled by Avrami-Erofeev random nucleation and subsequent growth mechanism (A1). Accordingly, kinetic equation can be deduced as, $\frac{d\alpha}{dt} = 3.50 \times 10^7 \cdot e^{-165.6 \times 10^3/RT} \cdot (1-\alpha)$. These results are in good agreement with experiment results.

Keywords: α -zirconium phosphate thermal decomposition kinetics mechanism