

FePO₄·4H₂O 的脱水动力学研究

张梅芳¹ 洪建和² 袁良杰¹ 张友祥¹ 张克立^{*,1}

(¹ 武汉大学化学与分子科学学院, 武汉 430072)

(² 中国地质大学教育部纳米矿物材料及应用工程研究中心, 武汉 430074)

摘要: 用热分析 (TG-DTG-DTA)、X 射线衍射 (XRD) 技术研究了固态物质 FePO₄·4H₂O 在空气中脱水过程。热分析结果表明, FePO₄·4H₂O 在空气中脱水的质量变化率与理论计算相吻合。XRD 结果表明, FePO₄·4H₂O 脱水产物为 FePO₄。由等转换率法得到脱水过程的活化能, 依此为初始值, 用多元非线性回归得到了失水反应拟合的最可几模型为两步连串反应: D₄→F_n, 活化能分别为 79.62 和 103.04 kJ·mol⁻¹, lgA 值分别为 8.40 和 11.02。

关键词: FePO₄·4H₂O; TG-DTG-DTA; XRD; 脱水; 动力学

中图分类号: O643.12 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2009)06-1022-04

Kinetics of Dehydration of FePO₄·4H₂O in Air

ZHANG Mei-Fang¹ HONG Jian-He² YUAN Liang-Jie¹ ZHANG You-Xiang¹ ZHANG Ke-Li^{*,1}

(¹ College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072)

(² Engineering Research Center of Nano-Geomaterials of Ministry of Education, China University of Geosciences, Wuhan 430074)

Abstract: The dehydration processes of the solid state FePO₄·4H₂O in Air have been studied by using TG-DTG-DTA and XRD techniques. TG-DTG-DTA curves showed that the dehydration proceeds through two well-defined steps, the mass loss of the which is in good agreement with the theoretical values. The XRD profile verified that the product of the dehydration process was FePO₄. The activation energies of the dehydration, calculated by the Friedman and the Flynn-Wall-Ozawa (FWO) methods, acted as the initial values for the multiple-nonlinear regression method, from which the most-probable conversion functions and the corresponding kinetic parameters have been estimated.

Key words: FePO₄·4H₂O; TG-DTG-DTA; XRD; dehydration; kinetics

0 引 言

近年来, FePO₄·4H₂O 作为制备锂离子电池正极材料磷酸铁锂的原料而引人注目^[1,2]。关于 FePO₄·4H₂O 的脱水动力学研究尚未见报道。FePO₄·4H₂O 的脱水动力学研究对制备锂离子电池正极材料磷酸铁锂将有所帮助, 便于在众多原料中选择合适的磷酸铁原料。

本文报道用热分析方法研究了 FePO₄·4H₂O 在空气中的脱水过程, 用 XRD 技术对脱水产物进行了表征。并用多扫描速率法研究了脱水过程的动力学。多扫描速率法^[3]已经取代单扫描速率法成为热分析动力学的核心, 如无模式等转化率法(model-free method) 和近年来兴起的多元非线性回归方法(multivariate non-linear regression)等。这两种方法各有优缺点, 前者能在未知反应函数的情况下, 得到

收稿日期: 2009-01-05。收修改稿日期: 2009-03-08。

国家自然科学基金资助项目(No.20071026)。

*通讯联系人。E-mail: klzhang@whu.edu.cn; 会员登记号: S060006000P。

第一作者: 张梅芳, 女, 25 岁, 硕士研究生; 研究方向: 热分析动力学。

较可靠的活化能值,能判断反应的复杂性^[4],但是不能得到其他2个动力学参数^[5],难以对材料的热稳定性和寿命等进行预测;后者采用对原始数据进行最小二乘拟合,避免了数据的转化以及所需的近似可能带来的误差^[6],能得到较可靠的结果。这两种方法的共同特点是能处理复杂反应,这在固体的热动力学分析中是十分重要的^[7,8]。在此,首先利用等转化率法得到活化能作为初始值,再由多元非线性回归法对非等温热分析数据进行拟合以确定反应的动力学方程和参数。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

磷酸铁 (A.R.), $[\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$; Netzsch STA449C 综合热分析仪; Bruker D8-Advance X-射线衍射仪。

1.2 热分析

$\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的热分析于静态空气中在 Netzsch STA449C 综合热分析仪上进行。样品质量, 13.209~20.065 mg。升温速率为 5, 10, 15, 20 $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$; 升温范围从室温至 600 $^\circ\text{C}$ 。

1.3 微量 X 射线粉末衍射

用微量 X 射线粉末衍射法^[9], 在 Bruker D8-Advance X-射线衍射仪上测定 $\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 脱水产物的 X 射线粉末衍射谱图。实验条件为: 镍滤光片和石墨单色器滤波, 旋转阴极铜靶 $K\alpha$ 辐射, 管压 40 kV, 管流 40 mA, 波长 0.154 184 nm, 扫描速率 4 $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 样品质量为 5 mg 左右。

2 结果与讨论

2.1 TG-DTG-DTA 分析

图 1 为 $\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 在空气中不同升温速率的 TG-DTG 曲线, 由图可知, 在程序升温过程中不同升温速率的 TG 曲线比较吻合, 说明其质量变化率基本一致。 $\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 在空气中升温速率为 5 $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的 TG-DTG-DTA 曲线如图 2 所示, 由图可见, 在 200 $^\circ\text{C}$ 以前, DTG 的峰与 DTA 曲线的峰都一一对应, 为 2 个吸热峰。尽管 DTA 和 DTG 曲线的峰都说明失水过程不是简单的一步反应, 但由于 TG 曲线上失水过程中没有明显的拐点和平台, 故失重率的计算按一步进行。失重率为 32.12%, 约 4 个结晶水失去。此外, DTA 曲线上在 500~600 $^\circ\text{C}$ 有 2 个放热峰, 而 DTG 曲线上则无有峰显示, 这有可能是无水盐的相变峰。

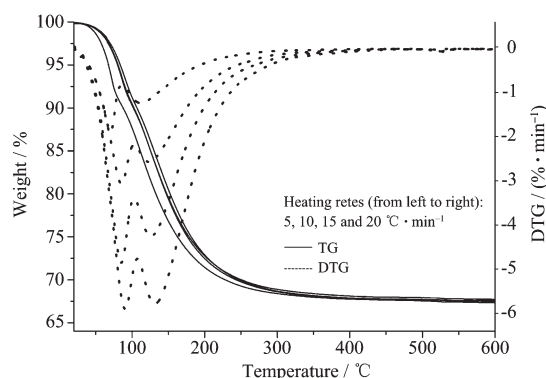


图 1 $\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 在空气中不同升温速率的 TG-DTG 曲线

Fig.1 TG-DTG curves of $\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ at different heating rates in air

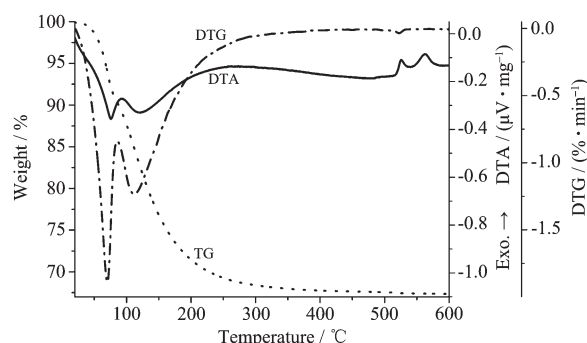


图 2 $\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 在空气中升温速率为 5 $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的 TG-DTG-DTA 曲线

Fig.2 TG-DTG-DTA curves of $\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ at heating rate of 5 $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ in air

2.2 X 射线衍射分析

收集 600 $^\circ\text{C}$ 温度下分解的残留物在 Bruker D8-Advance X-射线衍射仪上进行 X-射线粉末衍射分析, 其衍射图如图 3 所示。由图 3 知, 在 2θ 在 $10^\circ \sim 80^\circ$ 范围内, 其与卡片 PDF 72-2142 中磷酸铁的数据相吻合, 表明其为 FePO_4 。

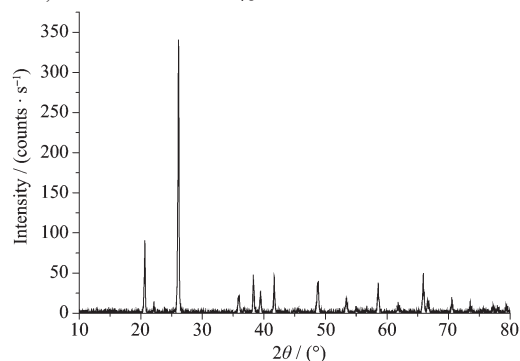


图 3 $\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 在空气中脱水残留物的 XRD 图

Fig.3 XRD pattern of the dehydrated residues of $\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in air

2.3 动力学研究

在此用 Friedman 法^[9], Ozawa-Flynn-Wall 法^[10,11]即多扫描速率法, 又称为等转化率法通过 Netzsch 公司的动力学软件来研究 $\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 脱水过程的动力学。

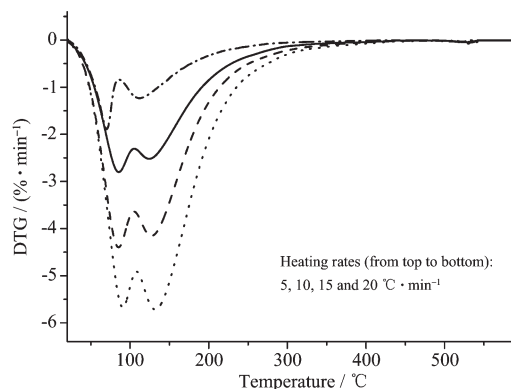
图 4 是 $\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 脱水过程的 DTG 曲线, 其呈现有 2 个峰, 说明分解过程至少有 2 步反应。由于 2 步之间没有明显的平台, 所以作为多步反应处理。首先用等转化率法进行计算。

图 5 是由 Friedman 法得到的 $\lg(dx/dt)$ 对 $1000/T$ 的图(图 5a)和由 FWO 法得到的 $\lg\beta$ 对 $1000/T$ 的图(图 5a)。图 5a 的曲线显示有 2 个峰, 进一步说明其分解过程至少有 2 步反应。反应起始部分的实验点的斜率小于等转化率线的斜率, 说明存在着 1 个 D 类的反应^[9]。

图 6 是用 Friedman 和 FWO 方法得到的 $\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 在空气中脱水过程的表现活化能估计值。它们分别来自图 5, 即通过图 5a、b 的等转化率

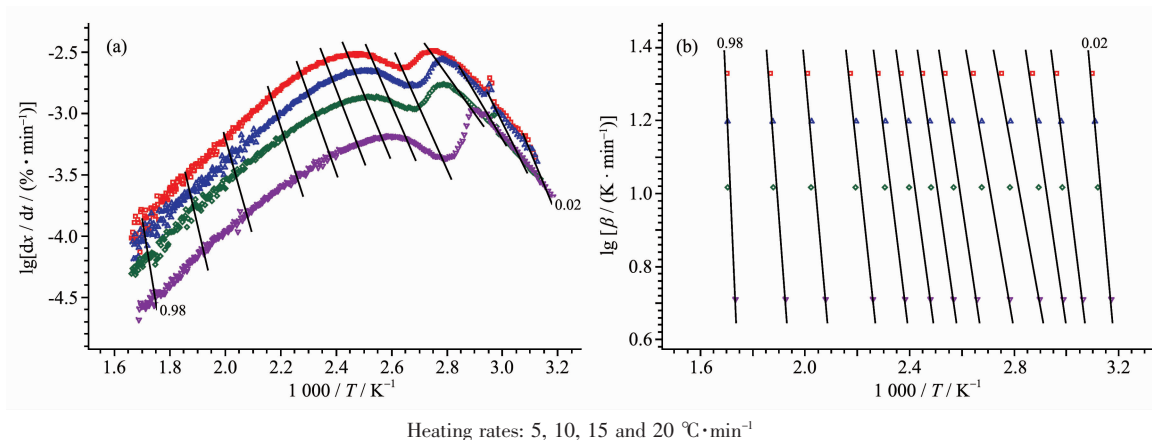
回归直线的斜率计算得到的。转化率以脱水过程的部分质量损失表示。由图 6 知, 活化能随着转化率的变化而变化, 表明其分解过程是个多步过程。

图 1 的 TG 曲线表明 $\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的脱水质量



Heating rates: 5, 10, 15 and 20 °C·min⁻¹

图 4 $\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 在空气中脱水过程的 DTG 曲线
Fig.4 DTG curves of the dehydration process of $\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in Air



Heating rates: 5, 10, 15 and 20 °C·min⁻¹

图 5 由 Friedman 法得到的 $\lg(dx/dt)$ 对 $1000/T$ 的图(a)和由 FWO 法得到的 $\lg\beta$ 对 $1000/T$ 的图(b)

Fig.5 Friedman-Analysis (a) and Ozawa-Flynn-Wall-Analysis (b) of $\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

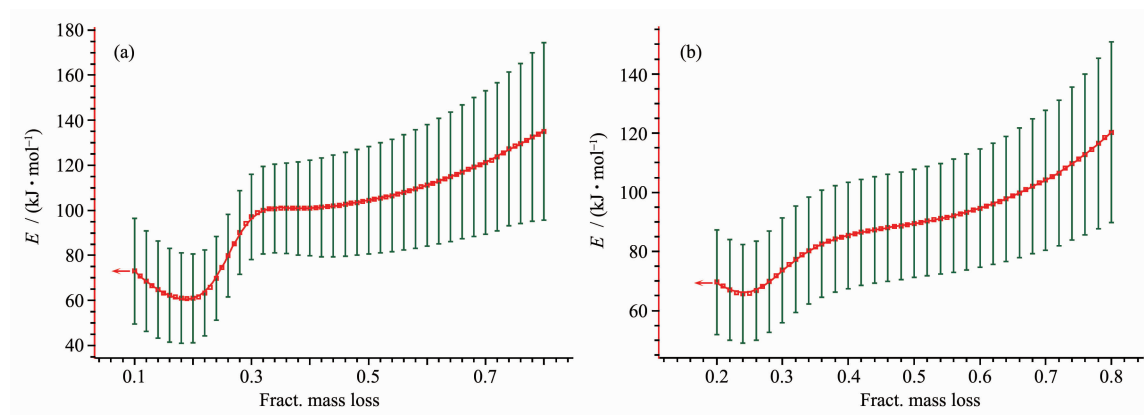


图 6 由 Friedman(a)和 FWO 方法(b)得到的 $\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 脱水的表现活化能对部分质量损失的曲线

Fig.6 Friedman-Analysis (a) and Ozawa-Flynn-Wall- Analysis (b) of $\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Energy plot

损失和加热速率无关,即无分支反应,那么应为多步连串反应。因此选择两步连串反应模式(A→B→C)进行非线性回归。拟合初始值取自图 6(a),拟合得到的

实验参数和反应模型列于表 1。由表 1 可看到,拟合得到的最优模型为 D4→Fn,其动力学参数如表 2 所示,活化能和指前因子与初始值比较吻合。

表 1 由多元非线性回归法得到的 FePO₄·4H₂O 脱水过程的实验参数和反应模型

Table 1 Experimentation parameters and conversion models during the dehydration processes of FePO₄·4H₂O by multiple-nonlinear regression method

No.	Code	Fexp	Type1	Type2
0	d:f;	1.00	D4	Fn
1	d:f;	1.07	Fn	Fn
2	d:f;	1.24	D2	Fn
3	d:f;	3.28	F1	Fn
4	d:f;	3.43	CnB	Fn
5	d:f;	3.77	D1	Fn
6	d:f;	6.70	D3	Fn
7	d:f;	8.16	D4	F2
8	d:f;	13.50	F2	Fn
9	d:f;	15.30	D4	F1

表 2 由多元非线性回归法得到的 FePO₄·4H₂O 脱水过程的动力学参数

Table 2 Kinetic parameters during the dehydration processes of FePO₄·4H₂O by multiple-nonlinear regression method

Reaction steps	$E / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\lg(A / \text{s}^{-1})$	$f(\alpha)$	Corr. coeff.
D4	79.62	8.40	$3/2[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^{-1}$	0.999 164
Fn	103.04	11.02	$(1-\alpha)^a$	

3 结 论

本文通过两种多扫描速率法的联合对复杂的多步热分解反应进行了计算,探讨了动力学机理和参数。FePO₄·4H₂O 脱水过程经等转化率法分析为多步反应,用多元非线性回归方法分析处理,成功地得到了脱水过程的最可几模型和动力学参数。失水反应拟合的最可几模型为两步连串反应:D4→Fn,活化能分别为 79.62 和 103.04 kJ·mol⁻¹,指前因子以 lgA 表示,其值分别为 8.40 和 11.02。

参考文献:

- [1] Wang L N, Zhang Z G, Zhang K L. *J. Power Sources*, **2007**, **167**(1):200~205
- [2] Zhang K L, Wang L N. *CN*. 200610125124.8, **2006**.
- [3] Zhan D, Cong C J, Zhang K L, et al. *Thermochimica Acta*, **2005**,**430**:101~105
- [4] Vyazovkin S. *Thermochimica Acta*, **2000**,**355**:155~163
- [5] Opfermann J R, Kaisersberger E, Flammersheim H J. *Thermochimica Acta*, **2002**,**391**:119~127
- [6] Caballero J. *Analytical and Applied Pyrolysis*, **2005**,**73**:85~100
- [7] Zhang K L, Hong J H, Cao G H, et al. *Thermochim Acta*, **2005**,**437**(1~2):145~149
- [8] Hong J H, Zhang Z G, Zhang K L, et al. *Thermochim Acta*, **2006**,**440**(1):31~35
- [9] Friedman H L. *J. Polym. Sci. Part C*, **1963**,**6**:183~195
- [10] Ozawa T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1965**,**38**:1881~1886
- [11] Flynn J H, Wall L A. *J. Polym. Sci. Part B*, **1966**,**4**:323~328