

磷酸钴铵的合成及热分解动力学研究*

Synthesis and Characterization of Ammonium Cobalt Phosphate Hydrate via A Low-Heating Solid-State Reaction

廖 森,种丽娜,柴 倩,刘 刚,陈智鹏,吴文伟

LIAO Sen, ZHONG Li-na, CHAI Qian, LIU Gang, CHEN Zhi-peng, WU Wen-wei

(广西大学化学化工学院,广西南宁 530004)

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning, Guangxi, 530004, China)

摘要:以 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 为原料,在适量表面活性剂聚乙二醇-400 的存在下,先在室温下研磨反应混合物进行固相反应,然后将反应混合物在 80°C 下保温陈化 4h,接着用水洗去混合物中可溶性的无机盐,然后在 110°C 下烘干 2h,得到 $(\text{NH}_4)_3\text{CoPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 晶体材料。用 XRD, IR, SEM 及 TG/DTA 对产物进行表征。采用热重差热法(TG/DTA)分析研究该产物的热分解过程。结果表明, $(\text{NH}_4)_3\text{CoPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在 $105 \sim 800^\circ\text{C}$ 有 2 个显著的失重平台,这 2 个失重过程机理函数所对应的活化能、频率因子($\ln A$)及热分解机理函数分别为:(a) $E = 97.83\text{kJ/mol}$, $\ln A = 23.26\text{ s}^{-1}$, $[-\ln(1-a)]$; (b) $E = 87.36\text{kJ/mol}$, $\ln A = 15.60\text{ s}^{-1}$, $1 - (1-a)^{1/2}$ 。

关键词:磷酸钴铵 低热固相反应 热分解

中图法分类号: O614.432, O613.62 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-9164(2010)04-0349-04

Abstract: The crystalline $(\text{NH}_4)_3\text{CoPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ was prepared in the presence of surfactant PEG-400 with fully grinding $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ as raw materials by a solid-state at room temperature. The reaction mixtures were aged at 80°C for 4h, then washed with water to remove soluble inorganic salts and dried at 110°C for 2h to obtain the crystals of $(\text{NH}_4)_3\text{CoPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. The products were characterized with XRD, IR, SEM and TG/DTA. The thermal decomposition kinetics of $(\text{NH}_4)_3\text{CoPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ was studied by thermo-gravimetric-differential thermal analysis(TG-DTA). The results showed that the thermal decomposition of the $(\text{NH}_4)_3\text{CoPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ was carried in two well-defined weight loss processes. The activation energy(E), frequency factor($\ln A$) and mechanism function [$g(\alpha)$] for the two processes are: (a) $E = 97.83\text{kJ/mol}$, $\ln A = 23.26\text{ s}^{-1}$, $[-\ln(1-a)]$; (b) $E = 87.36\text{kJ/mol}$, $\ln A = 15.60\text{ s}^{-1}$, $1 - (1-a)^{1/2}$ 。

Key words: $(\text{NH}_4)_3\text{CoPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, solid state reaction, thermal decomposition

具有潜在光、电、磁、催化等特性的过渡金属磷酸盐结晶功能材料的合成及应用研究是近十年来的研究热点^[1~7],其中磷酸钴铵^[7]可用于锂电池的电极材

料,其合成方法的研究深受关注^[7]。一水合磷酸钴铵含有一个结晶水,其易于与碳酸锂或者氢氧化锂发生低热固相反应^[8],从而生成磷酸钴锂,因此在低热固相反应法或者固相反应法合成磷酸钴锂的研究中,一水合磷酸钴铵是个良好的前驱体。本研究小组应用低热固相反应法,已成功合成得到磷酸锌铵^[9]、磷酸铜铵^[10]及磷酸亚铁铵^[11]等二价过渡金属的磷酸铵盐。Co(II)与Fe(II)都是第八族的过渡金属离子,

收稿日期:2009-12-26

修回日期:2010-06-16

作者简介:廖 森(1963-),男,博士,教授,主要从事材料化学的研究。

* 广西科学基金项目(桂科自 0991108,桂科自 0832111)资助。

在低热固相反应的条件下,即可以合成得到磷酸亚铁铵,那么该法也应该能够合成得到磷酸钴铵。作为系统研究的一个部分,本研究小组把低热固相反应合成法^[9~16]移植过来,合成一水合磷酸钴铵,并把其用作合成磷酸钴锂的前驱体进行进一步的研究。经文献调研发现鲜见有磷酸钴铵热分解动力学研究的报道,为此我们进一步用热分析法研究磷酸钴铵的热分解过程,得出相应的热分解动力学参数,为该材料的进一步应用研究提供理论参考。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

无机锌盐及磷酸盐均为市售分析纯,聚乙二醇-400(PEG-400)为分析纯。XRD分析用日本产的D/Max2005DC型X-射线衍射仪,Cu靶,带石墨单色器。差热/热重(TG/DTA)分析用德国的NETZSCH STA 409DC热分析仪。红光光谱用岛津的IR450型红外光谱仪(岛津)。

1.2 实验步骤

用电子天平按物质的量比P/Co=1.05,称取CoCl₂·6H₂O 11.90 g(0.050 mol),在一研钵中研成粉末,接着称取(NH₃)₃PO₄·3H₂O 10.66 g(0.0525 mol),在另一研钵中研成粉末后,用微量注射器取50μl的PEG-400加到(NH₃)₃PO₄·3H₂O中充分混合研磨均匀。然后将(NH₃)₃PO₄·3H₂O分3次加入到CoCl₂·6H₂O中,边混合边研磨,充分研磨30min。用保鲜膜袋封好,置于80℃烘箱中保温陈化4h。取出转入烧杯中,去离子水洗涤5次。最后减压过滤,用3ml无水乙醇洗涤,110℃干燥2h得到所需要的产物。取部分产物用分别用XRD,IR,SEM和TG-DTA进行表征。

热分析采用TG-DTG测试,为德国NETZSCH公司的Netsch40PC型热重-差热分析仪,氩气流速30ml·min⁻¹,升温25~800℃,升温速率分别取5.0,10.0,15.0,20.0K/min。热分解反应的活化能E、指前因子A(实际为lnA)和热分解机理函数G(a)采用多重扫描速率法中的Coats-Redfern积分法来分析。热分解机理函数G(a)的表达式为^[15]

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

通过不同升温速率下的热分析曲线,选择21种常见的G(a)函数^[17,18],用ln[G(a)/T²]对1/T作图,得到一条直线。如果直线具有高的相关度和低的标准偏差,那么该直线相对应的函数G(a)就代表了反应的可能机理函数。再由直线的截距和斜率可以获得

相应的动力学参数E,A值^[17,18]。

2 结果与分析

2.1 产物的XRD分析

在80℃陈化保温下所得产物的XRD表征结果(图1)指标化后得到的晶胞参数是:a=5.574(6),b=8.791(3),和c=4.813(1);α=β=γ=90°。该参数与PDF#74-2092相匹配,由此可知,产物为(NH₄)₃CoPO₄·H₂O(正交晶系,参数为a=5.55,b=8.85及c=4.805;α=β=γ=90°的Pmn21(31)空间群)。从图1可看出,产物有尖锐的峰,而且基本上没有杂质峰,结晶度良好,并且纯度比较高。

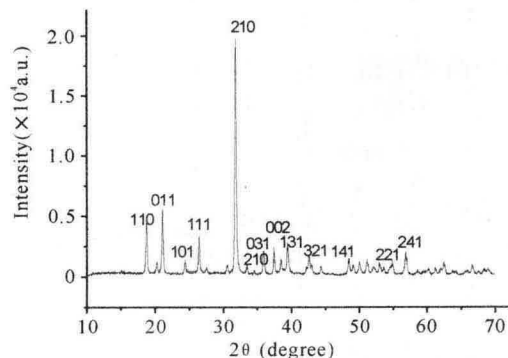


图1 产物的XRD图谱

Fig. 1 XRD patterns of the products

2.2 产物的红外光谱分析

图2中产物磷酸钴铵在3408cm⁻¹处的吸收为羟基的伸缩振动峰,1479cm⁻¹处的吸收峰归属为磷氧四面体反对称伸缩振动,944~1054cm⁻¹强吸收峰为磷氧四面体的非对称伸缩振动谱带,639cm⁻¹为钴氧四面体的振动谱带。

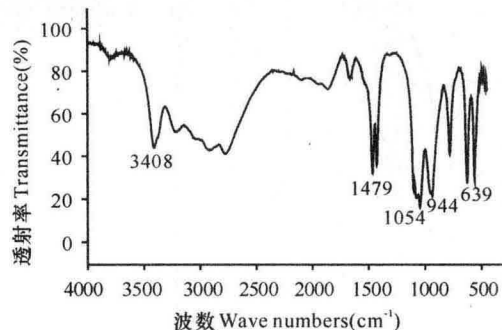


图2 产物的红外光谱

Fig. 2 The infrared spectroscopy of the product

2.3 产物的SEM分析

由图3可见产物磷酸钴铵为片状、略微有点团聚,颗粒大小均匀,长度大约为200μm,厚度大约为20μm。

2.4 产物的TG-DTA分析

由图4可见,产物磷酸钴铵的TG曲线上总共有

3个失重平台,第1个平台在128℃至229℃之间,对应的失重率为10.60%;第2个平台在229℃至343℃之间,对应的失重率为8.52%;第3个平台在343℃至600℃之间,对应的失重率为3.73%;总的失重率为22.75%。TG曲线的归属:第1个平台主要是磷酸钴铵失去结晶水,其理论失重率为9.484%;第2个平台主要是磷酸钴铵脱氨所为,其理论失重率为8.965%;第3个平台主要是 HPO_4^{2-} 脱水生成 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 的过程;总的理论失重率为23.19%。磷酸钴铵热分解的过程可用方程式表示如下:

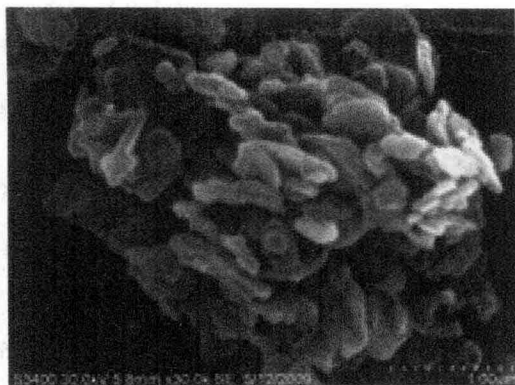
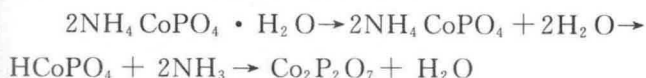


图3 产物的SEM结果(80℃)

Fig. 3 SEM image of the product(at 80℃)

TG曲线总的失重率(22.75%)与理论失重率(23.19%)相吻合。不过,第1个失重平台的失重率比理论值略大一些,第2个失重平台及第3个失重平台的失重率则比理论值略小一些。这说明磷酸钴铵热分解时,在失去结晶水热分解的过程的末段与脱氨的过程有所重叠,同量脱氨过程的末段与磷酸氢根脱水生成焦磷酸根的过程相重叠。

2.5 产物的热分解动力学分析

由图5的TG/DTA曲线可知,磷酸钴铵在30~800℃的温度范围内的失重分3步进行,但是显著的2个失重过程发生在105~800℃。可用反应(a) $\text{A}(\text{s}) = \text{B}(\text{s}) + \text{C}(\text{g}) + \text{D}(\text{g})$ 和反应(b) $\text{B}(\text{s}) = \text{E}(\text{s}) + \text{F}(\text{g})$ 分别表示105~219℃ 219~800℃间的2个分解反应。将通过图5的TG曲线获得的不同失重率 a 时所对应的温度 T (表1和表2)分别代入方程(1),并对 $\ln(G(a)/T^2)$ 和 $1/T$ 作图。对于反应(a),当其中动力学机理函数为 $[-\ln(1-a)]$ 时, $\ln(G(a)/T^2)$ 与 $1/T$ 的线性相关系数最好;该机理函数所对应的机理为成核和生长($n=1$)机理,所对应的动力学参数为 $E=97.83\text{kJ/mol}$, $\ln A=23.26\text{ s}^{-1}$ 。对于反应(b),当其中动力学机理函数为 $1-(1-a)^{1/2}$

时, $\ln(G(a)/T^2)$ 与 $1/T$ 的线性相关系数最好;该机理函数所对应的机理为圆柱形对称机理,所对应的动力学参数为 $E=87.36\text{kJ/mol}$, $\ln A=15.60\text{ s}^{-1}$ 。

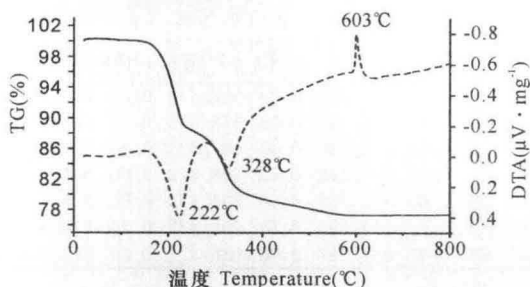


图4 磷酸钴铵的热重-差热曲线

Fig. 4 TG-DTG curve of ammoniumcobalt phosphate hydrate

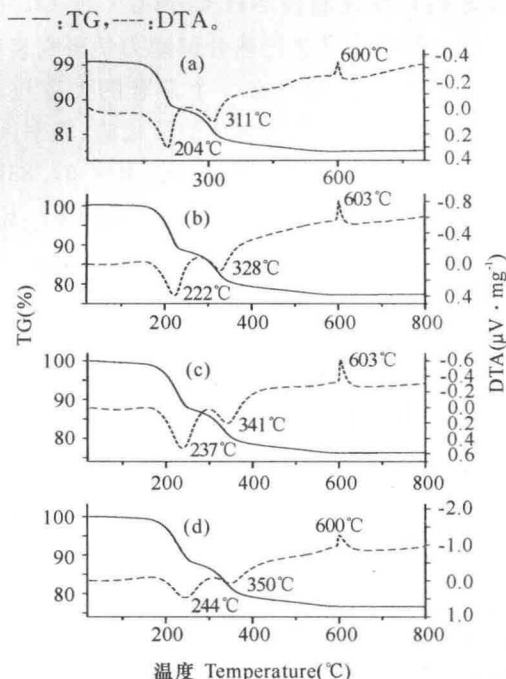


图5 磷酸钴铵在不同升温速率下的TG/DTA曲线

Fig. 5 TG/DTA curves of the product under different heating rate

(a)5.0 K/min; (b)10.0 K/min; (c)15.0 K/min; (d)20.0K/min

—:TG,----:DTA; (a)5.0K/min, (b)10.0K/min, (c)15.0K/min, (d)20.0K/min.

表1 磷酸钴铵热分解反应(a)的基础数据

Table 1 Basic data for the reaction (a) in the decomposition of $\text{NH}_4\text{CoPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

$\beta=5\text{K/min}$		$\beta=10\text{K/min}$		$\beta=15\text{K/min}$		$\beta=20\text{K/min}$	
a (T)	T (K)	a (T)	T (K)	a (T)	T (K)	a (T)	T (K)
0.20	447.365	0.20	455.365	0.20	470.872	0.20	473.616
0.30	455.365	0.30	460.365	0.30	478.872	0.30	482.616
0.40	460.365	0.40	465.365	0.40	485.872	0.40	489.616
0.50	465.365	0.50	469.365	0.50	491.872	0.50	494.616
0.60	469.365	0.60	473.365	0.60	496.872	0.60	500.616
0.70	473.365	0.70	476.365	0.70	501.872	0.70	506.616
0.80	476.365	0.80	494.538	0.80	507.872	0.80	512.616

表 2 磷酸钴铵热分解反应反应 β 的基础数据

Table 2 Basic data for the reaction β in the decomposition of $\text{NH}_4\text{CoPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

$\beta=5\text{K}/\text{min}$		$\beta=10\text{K}/\text{min}$		$\beta=15\text{K}/\text{min}$		$\beta=20\text{K}/\text{min}$	
$a(T)$	T/K	$a(T)$	T/K	$a(T)$	T/K	$a(T)$	$T(\text{K})$
0.20	535.365	0.20	557.538	0.20	565.872	0.20	571.616
0.30	550.365	0.30	569.538	0.30	578.872	0.30	584.616
0.40	561.365	0.40	578.538	0.40	587.872	0.40	594.616
0.50	568.365	0.50	586.538	0.50	595.872	0.50	601.616
0.60	575.365	0.60	592.538	0.60	601.872	0.60	609.616
0.70	581.365	0.70	598.538	0.70	608.872	0.70	616.616
0.80	587.365	0.80	605.538	0.80	615.872	0.80	623.616

3 结论

用低热固相反应制备 $\text{NH}_4\text{CoPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 并利用热重-差热结果对其进行热分解动力学研究表明: $\text{NH}_4\text{CoPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 热分解有 2 个显著的失重过程。这 2 个失重过程机理函数所对应的活化能、频率因子 ($\ln A$) 及热分解机理函数分别为: (a) $E = 97.83\text{kJ}/\text{mol}$, $\ln A = 23.26 \text{ s}^{-1}$, $[-\ln(1-a)]$; (b) $E = 87.36\text{kJ}/\text{mol}$, $\ln A = 15.60 \text{ s}^{-1}$, $1-(1-a)^{1/2}$ 。

参考文献:

[1] Neeraj S, Natarajan S, Rao C N R. A novel open-framework zinc phosphate with intersecting helical channels [M]. Chem Commun, 1999; 165-166.
 [2] Garcia-Serrano L A, Rey F, Pérez-Pariente J, et al. Thermal analysis of large pore microporous zincophosphates[J]. Thermochim Acta, 2001, 376:155-162.
 [3] Bu X, Gier T E, Stucky G D. A new polymorph of lithium zinc phosphate with the cristobalite-type framework topology[J]. J Solid State Chem, 1998, 138: 126-130.
 [4] Bensalem A. Synthesis and characterization of a new layered lithium zinc phosphate hydrate[J]. J Solid State Chem, 2001, 162: 29-33.
 [5] Jensen T R, Hazell R G, Christensen A N, et al. Hydrothermal synthesis of lithium zinc phosphates: structural investigation of twinned $\alpha\text{-Li}_4\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$ and a high temperature polymorph $\beta\text{-Li}_4\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$ [J]. J Solid State

Chem, 2002, 166: 341-351.

[6] ConCeicao Cruz Costa M, Hodson L F, Johnstone R A W, et al. The mechanism of gas-phase dehydration of cyclohexanol and the methylcyclohexanols catalysed by zirconium phosphate and zirconium phosphite [J]. J Mol Catal A: Chemical, 1999, 142: 349-360.
 [7] Huang Xiang, Ma Junfeng, Wu Pingwei, et al. Hydrothermal synthesis of LiCoPO_4 cathode materials for rechargeable lithium ion batteries[J]. Mater Lett, 2005, 59(5):578-582.
 [8] 周益明, 忻新泉. 低热固相合成化学[J]. 无机化学学报, 1999, 15(3): 273-292.
 [9] 孙雅博, 吴文伟, 吴昆, 等. 固相反应合成多元微肥缓释磷酸锌铵及其表征[J]. 无机盐工业, 2005, 37(12): 12-14.
 [10] 吴洪特, 廖森, 吴文伟, 等. 低热固相合成磷酸铵铜微肥及信噪比控制合成[J]. 化工学报, 2007, 58(5): 1215-1219.
 [11] 廖敏, 廖森, 孙雅博, 等. 磷酸亚铁铵多元微肥的固相合成与表征[J]. 化工技术与开发, 2006, 35(8): 1-3.
 [12] Liao Sen, Wu Wenwei, Sun Yabo, et al. A simple and novel route for the preparation of chiral sodium zincophosphate[J]. Chin J Chem, 2008, 26: 281-286.
 [13] Liao Sen, Tian Xiaozhen, Wu Wenwei, et al. Synthesis and regulation between $\text{NaH}(\text{ZnPO}_4)_2$ and α -hopeite via a solid state reaction at low-heating temperatures[J]. Chin J Chem, 2008, 26: 1837-1842.
 [14] Liao Sen, Chen Zhipeng, Tian Xiaozhen, et al. Synthesis and regulation of $\alpha\text{-LiZnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ via a solid state reaction at low-heating temperatures[J]. Mater Res Bull, 2009, 44: 428-431.
 [15] 周龙昌, 吴洪特, 廖森, 等. 手性磷酸锌钠的低热固相合成及调控[J]. 化工学报, 2008, 59(9): 2401-2406.
 [16] 廖森, 陈智鹏, 田晓珍, 等. 固相反应合成掺铜磷酸锌锂[J]. 科学通报, 2009, 54(11): 1524-1528.
 [17] 荣祖, 史启祯. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2001.
 [18] Gabal M A. Kinetics of the thermal decomposition of $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{Zn}_2\text{O}_4$ mixture in air[J]. Thermochim Acta, 2003, 402(1/2): 199-208.

(责任编辑: 邓大玉)

(上接第 348 页 Continue from page 348)

参考文献:

[1] 中国科学院中国植物志编辑部委员会. 中国植物志 [M]. 北京: 科学技术出版社, 1997: 145-146.
 [2] 中华本草编委会. 中华本草 [M]. 上海: 上海科技出版社出版, 1998: 947-948.
 [3] 赵文报, 李统茂, 魏秀枝. 四数花九里香精油化学成分研究[J]. 广西农业大学学报, 1993, 12(2): 60-63.
 [4] 谢运昌, 刘招华, 程菊英. 满天香精油化学成分研究[J]. 广西植物, 1992, 12(1): 83-87.
 [5] 戴云华, 梁晓原, 徐力, 等. 不同产地的千只眼精油化学

成分的比较研究[J]. 1986, 8(4): 477-481.

[6] 轧霖, 张晓琦, 王英, 等. 五指毛桃黄酮和香豆素类成分研究[J]. 林产化学与工业, 2008, 28(6): 49-52.
 [7] 潘妮, 刘红霞, 庄玉磊, 等. 仙鹤草中黄酮类化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2008, 33(24): 2925-2928.
 [8] 于志斌, 吴霞, 叶蕴华, 等. 连钱草化学成分研究[J]. 天然产物研究与开发, 2008, 20(2): 262-264.
 [9] 刘香, 郭林, 吴春高. 扬子毛茛化学成分研究[J]. 药物分析杂志, 2006, 26(8): 1085-1087.
 [10] 梁爽, 陈海生, 王厚鹏, 等. 二权狗牙花化学成分的研究(II) [J]. 第二军医大学学报, 2007, 28(4): 425-426.

(责任编辑: 邓大玉)