

文章编号: 1674-2869(2017)02-0134-07

碱式碳酸锆的热分解非等温动力学及机理研究

袁 惠¹, 栗海峰^{2*}, 任叶刚¹

1. 宝鸡西北有色七一七总队有限公司测试中心, 陕西 宝鸡 721004;

2. 中国地质大学(武汉)材料与化学学院, 湖北 武汉 430074

摘 要: 采用综合热分析仪研究了碱式碳酸锆在空气气氛中热分解非等温动力学, 热分解升温速率分别为 10 °C/min、20 °C/min、30 °C/min, 根据固相反应动力学理论及 TG-DTG 数据, 计算其动力学参数. 采用 Kissinger-Akah-Sunose 方程与 Flynn-Wall-Ozawa 方程及应用最小二乘法进行线性回归推导了其最可几机理函数. 结果表明, 碱式碳酸锆非等温热分解分为四阶段, 第 I 阶段表观活化能为 94.963 kJ/mol, 指前因子为 27.407 6~27.864 1, 最可几机理函数为 NO.27, 随机成核和随后生长机制; 第 II 阶段表观活化能为 309.781 kJ/mol, 指前因子为 57.730 4~58.873 6, 最可几机理函数为 NO.28, 随机成核和随后生长机制; 第 III 阶段表观活化能为 362.591 kJ/mol, 指前因子为 53.268 8~55.034 6, 最可几机理函数为 NO.21, 化学反应机制. 为以碱式碳酸锆作为原料热分解制备纳米氧化锆粉体及碳酸锆铵、碳酸锆钾等衍生化合物提供了理论依据.

关键词: 碱式碳酸锆; 热分解; 非等温动力学; 机理; 纳米氧化锆

中图分类号: O643.12; O643.11 文献标识码: A doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2017.01.006

Non-isothermal Kinetics and Mechanism of Thermal Decomposition of Basic Zirconium Carbonate

YUAN Hui¹, LI Haifeng^{2*}, REN Yegang¹

1. Testing Center of LTD of Northwest Nonferrous 717 Brigade Baoji, Baoji 721004, China;

2. Faculty of Materials Science and Chemistry, China University of Geosciences(Wuhan), Wuhan 430074, China

Abstract: The thermal decomposition and non-isothermal kinetic evaluation of basic zirconium carbonate were studied in air by using simultaneous thermal analyzer, and the kinetics parameters were calculated by solid-phase reaction and thermal gravity-differential thermal gravity techniques at thermal decomposition of heating rates of 10 °C/min, 20 °C/min and 30 °C/min. The most probable mechanism functions were deduced by Kissinger-Akah-Sunose equation, Flynn-Wall-Ozawa equation and the least square method. The results show that the decomposition process of basic zirconium carbonate is divided into four stages. The value of the activation energy in phase I, II and III is 94.963 kJ/mol, 309.781 kJ/mol and 362.591 kJ/mol, respectively, and the corresponding pre-exponential factor is 27.40~27.864 1, 57.730 4~58.873 6 and 53.268 8~55.034 6. The most probable decomposition mechanism in phase I, II and III obeys the assumed random nucleation, the assumed random nucleation and the chemical reaction mechanism, respectively. The study provides a theoretical basis for the preparation of zirconia, ammonium zirconium carbonate, potassium zirconium carbonate by thermal decomposition using basic zirconium carbonate as raw materials.

Keywords: basic zirconium (IV) carbonate; thermal decomposition; non-isothermal kinetics; mechanism; nanometer zirconia

收稿日期: 2016-04-16

基金项目: 纳米矿物材料及应用教育部工程研究中心基金(CUGNGM20135)

作者简介: 袁 惠, 硕士研究生. E-mail: 1963035439@qq.com

*通讯作者: 栗海峰, 博士, 副教授. E-mail: 254510369@qq.com

引文格式: 袁惠, 栗海峰, 任叶刚. 碱式碳酸锆的热分解非等温动力学及机理研究[J]. 武汉工程大学学报, 2017, 39(2): 134-140.

YUAN H, LI H F, REN Y G. Non-isothermal kinetics and mechanism of thermal decomposition of basic zirconium (IV) carbonate[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2017, 39(2): 134-140.

氧化锆因其高硬度、高耐磨、低摩擦系数、高离子电导率、高弹性模量、高化学惰性、低热导率、高熔点等物理化学性能^[1],而广泛应用于先进陶瓷、固体电解质、热障涂层、电-光材料、气体传感器、催化剂等领域^[2].常压下,氧化锆存在3种晶型^[3]:单斜相($m\text{-ZrO}_2$, $P2_1/c$, $<1\ 170\ ^\circ\text{C}$)、四方相($t\text{-ZrO}_2$, $P4_2/nmc$, $1\ 170\ ^\circ\text{C} \sim 2\ 370\ ^\circ\text{C}$)、立方相($c\text{-ZrO}_2$, $Fm\bar{3}m$, $>2\ 370\ ^\circ\text{C}$).氧化锆粉体的粒径、形状、粒度分布等对氧化锆陶瓷制品的性能有重要影响^[4].但纳米粉体因其很高的比表面积而致使晶粒易团聚.研究表明:团聚体的相对强度及密度可很大程度地影响粉体成型密实程度及烧结体性能^[5].因此,制备纳米氧化锆粉体除要求具有高活性、高比表面积、高纯度、热处理温度相对低等,还须防止超细晶粒团聚.即使发生团聚,团聚体晶粒间也须具较弱的束缚力以使粉末成型过程容易被破坏.制备纳米氧化锆粉体的方法通常有溶胶-凝胶法^[6]、水热或熔剂热法^[7]、微乳液沉淀法^[8]、表面活性剂诱导的非水解/非溶胶-凝胶热解合成^[9]、微波辐射法^[10]、超声辅助/水热合成法^[11]、化学气相沉积^[12]、水解法^[13]、热分解法^[14]等.其中,热分解是制备纳米氧化锆比较方便、实用、有效的方法.该法具有工艺简单,成本低,热处理温度低等优点.文献[2]报道了热分解 $\text{Zr}_2\text{O}_3(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 、 $\text{Zr}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZrO}_{2-x}(\text{OH})_{2x}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Zr}$ 、 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZrO}_x(\text{OH})_{4-2x}$ 等含锆化合物制备纳米氧化锆粉体,其动力学研究仅限于无定形 ZrO_2 晶化动力学及亚稳的 $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$ 相变动力学.

碱式碳酸锆(Basic Zirconium(IV) Carbonate, $\text{ZrCO}_3(\text{OH})_2 \cdot \text{ZrO}_2$, CAS: 57219-64-4)是一种重要的含锆化合物,广泛应用于建材、皮革、涂料、造纸、化妆品、油漆、陶瓷、脂肪酸盐等诸多领域.它既是制备碳酸锆铵、碳酸锆钾等衍生化合物的重要原料,也是制备纳米氧化锆粉体比较经济的前驱体原料.所以,其热分解机理研究具有重要意义,但至今未见碱式碳酸锆热分解动力学及机理的研究.本研究采用热分析技术研究碱式碳酸锆热分解非等温动力学,解析其热分解过程,研究其非等温热分解动力学及热分解反应机理.

1 实验部分

1.1 试剂与材料

碱式碳酸锆($\text{ZrCO}_3(\text{OH})_2 \cdot \text{ZrO}_2$,阿拉丁试剂(上海)有限公司, ZrO_2 质量分数 $\geq 40\%$),综合热分

析仪(德国耐驰仪器制造有限公司,NETZSCH STA 409 PC/PG型).温度范围 $30\ ^\circ\text{C} \sim 1\ 200\ ^\circ\text{C}$,动态氮气与氧气吹扫的流量分别为 $20\ \text{mL}/\text{min}$ 、 $10\ \text{mL}/\text{min}$.采用 Al_2O_3 刚玉坩埚,以 $1\ 550\ ^\circ\text{C}$ 煅烧 $5\ \text{h}$ 的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为参比试样.

2.2 实验方法

取 $10\ \text{mg}$ 左右碱式碳酸锆粉末样品,采用综合热分析仪对样品进行TG-DTG-DSC(thermal gravity-differential thermal gravity-differential scanning calorimeter)分析,非等温热分解升温速率 β 分别为 $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $20\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $30\ ^\circ\text{C}/\text{min}$,终点温度为 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$,根据固相反应动力学理论及TG-DTG数据,计算热分解动力学相关参数.

2 结果与讨论

2.1 TG-DTG分析

图1为碱式碳酸锆不同升温速率的TG-DTG曲线. $\text{ZrCO}_3(\text{OH})_2 \cdot \text{ZrO}_2$ 的非等温热分解过程分为4个阶段:室温 $\sim 229\ ^\circ\text{C}$ (第一阶段)、 $229\ ^\circ\text{C} \sim 503\ ^\circ\text{C}$ (第二阶段)、 $503\ ^\circ\text{C} \sim 642\ ^\circ\text{C}$ (第三阶段)、 $642\ ^\circ\text{C} \sim 1\ 200\ ^\circ\text{C}$ (第四阶段).以 $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $20\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $30\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速度的失重率分别为 19.27% 、 20.47% 、 20.89% ,与碱式碳酸锆 $[\text{ZrCO}_3(\text{OH})_2 \cdot \text{ZrO}_2]$ 理论失重率 20.09% 相吻合.

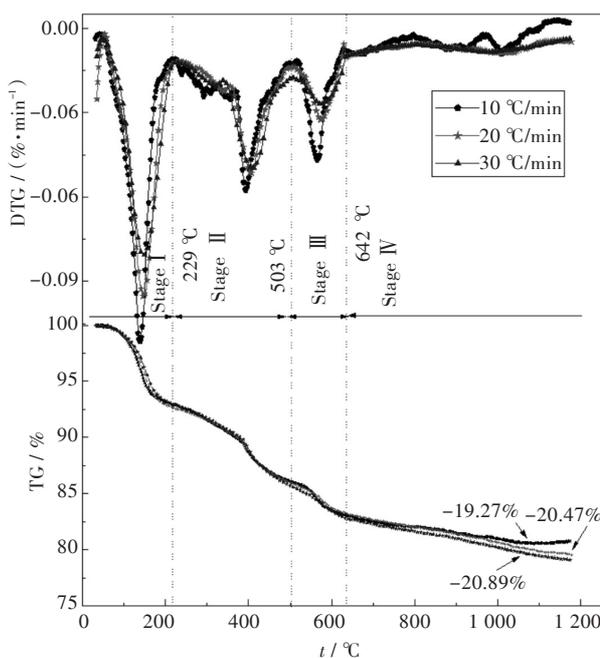


图1 碱式碳酸锆不同升温速率的TG-DTG曲线
Fig. 1 TG-DTG curves of the basic zirconium(IV) carbonate at different heating rates

氧化锆因其高硬度、高耐磨、低摩擦系数、高离子电导率、高弹性模量、高化学惰性、低热导率、高熔点等物理化学性能^[1],而广泛应用于先进陶瓷、固体电解质、热障涂层、电-光材料、气体传感器、催化剂等领域^[2].常压下,氧化锆存在3种晶型^[3]:单斜相($m\text{-ZrO}_2$, $P2_1/c$, $<1\ 170\ ^\circ\text{C}$)、四方相($t\text{-ZrO}_2$, $P4_2/nmc$, $1\ 170\ ^\circ\text{C} \sim 2\ 370\ ^\circ\text{C}$)、立方相($c\text{-ZrO}_2$, $Fm\bar{3}m$, $>2\ 370\ ^\circ\text{C}$).氧化锆粉体的粒径、形状、粒度分布等对氧化锆陶瓷制品的性能有重要影响^[4].但纳米粉体因其很高的比表面积而致使晶粒易团聚.研究表明:团聚体的相对强度及密度可很大程度地影响粉体成型密实程度及烧结体性能^[5].因此,制备纳米氧化锆粉体除要求具有高活性、高比表面积、高纯度、热处理温度相对低等,还须防止超细晶粒团聚.即使发生团聚,团聚体晶粒间也须具较弱的束缚力以使粉末成型过程容易被破坏.制备纳米氧化锆粉体的方法通常有溶胶-凝胶法^[6]、水热或熔剂热法^[7]、微乳液沉淀法^[8]、表面活性剂诱导的非水解/非溶胶-凝胶热解合成^[9]、微波辐射法^[10]、超声辅助/水热合成法^[11]、化学气相沉积^[12]、水解法^[13]、热分解法^[14]等.其中,热分解是制备纳米氧化锆比较方便、实用、有效的方法.该法具有工艺简单,成本低,热处理温度低等优点.文献[2]报道了热分解 $\text{Zr}_2\text{O}_3(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 、 $\text{Zr}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZrO}_{2-x}(\text{OH})_{2x}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Zr}$ 、 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZrO}_x(\text{OH})_{4-2x}$ 等含锆化合物制备纳米氧化锆粉体,其动力学研究仅限于无定形 ZrO_2 晶化动力学及亚稳的 $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$ 相变动力学.

碱式碳酸锆(Basic Zirconium(IV) Carbonate, $\text{ZrCO}_3(\text{OH})_2 \cdot \text{ZrO}_2$, CAS: 57219-64-4)是一种重要的含锆化合物,广泛应用于建材、皮革、涂料、造纸、化妆品、油漆、陶瓷、脂肪酸盐等诸多领域.它既是制备碳酸锆铵、碳酸锆钾等衍生化合物的重要原料,也是制备纳米氧化锆粉体比较经济的前驱体原料.所以,其热分解机理研究具有重要意义,但至今未见碱式碳酸锆热分解动力学及机理的研究.本研究采用热分析技术研究碱式碳酸锆热分解非等温动力学,解析其热分解过程,研究其非等温热分解动力学及热分解反应机理.

1 实验部分

1.1 试剂与材料

碱式碳酸锆($\text{ZrCO}_3(\text{OH})_2 \cdot \text{ZrO}_2$,阿拉丁试剂(上海)有限公司, ZrO_2 质量分数 $\geq 40\%$),综合热分

析仪(德国耐驰仪器制造有限公司,NETZSCH STA 409 PC/PG型).温度范围 $30\ ^\circ\text{C} \sim 1\ 200\ ^\circ\text{C}$,动态氮气与氧气吹扫的流量分别为 $20\ \text{mL}/\text{min}$ 、 $10\ \text{mL}/\text{min}$.采用 Al_2O_3 刚玉坩埚,以 $1\ 550\ ^\circ\text{C}$ 煅烧 $5\ \text{h}$ 的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为参比试样.

2.2 实验方法

取 $10\ \text{mg}$ 左右碱式碳酸锆粉末样品,采用综合热分析仪对样品进行TG-DTG-DSC(thermal gravity-differential thermal gravity-differential scanning calorimeter)分析,非等温热分解升温速率 β 分别为 $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $20\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $30\ ^\circ\text{C}/\text{min}$,终点温度为 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$,根据固相反应动力学理论及TG-DTG数据,计算热分解动力学相关参数.

2 结果与讨论

2.1 TG-DTG分析

图1为碱式碳酸锆不同升温速率的TG-DTG曲线. $\text{ZrCO}_3(\text{OH})_2 \cdot \text{ZrO}_2$ 的非等温热分解过程分为4个阶段:室温 $\sim 229\ ^\circ\text{C}$ (第一阶段)、 $229\ ^\circ\text{C} \sim 503\ ^\circ\text{C}$ (第二阶段)、 $503\ ^\circ\text{C} \sim 642\ ^\circ\text{C}$ (第三阶段)、 $642\ ^\circ\text{C} \sim 1\ 200\ ^\circ\text{C}$ (第四阶段).以 $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $20\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $30\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速度的失重率分别为 19.27% 、 20.47% 、 20.89% ,与碱式碳酸锆 $[\text{ZrCO}_3(\text{OH})_2 \cdot \text{ZrO}_2]$ 理论失重率 20.09% 相吻合.

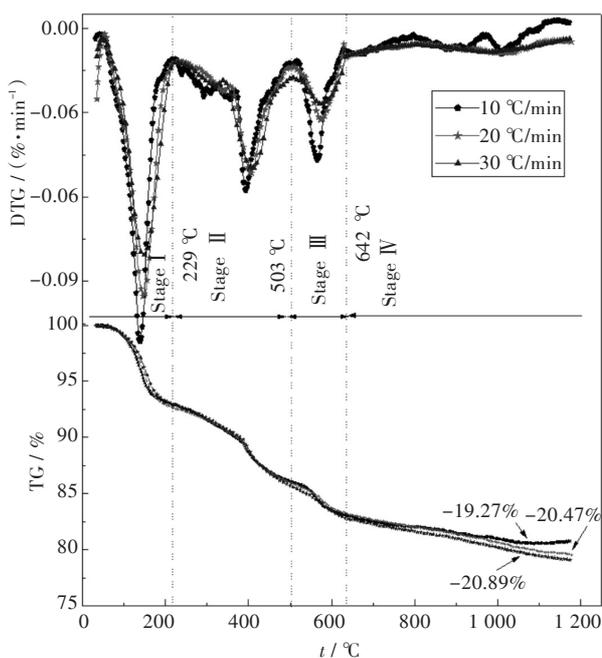


图1 碱式碳酸锆不同升温速率的TG-DTG曲线
Fig. 1 TG/DTG curves of the basic zirconium(IV) carbonate at different heating rates

2.2 非等温动力学研究

2.2.1 迭代法求反应活化能 根据非等温反应动力学理论,线性升温条件下的固态物质热分解动力学方程^[15]为:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \quad (1)$$

式中, α 为转化率(%), β 为加热速度 ($\beta = dT/dt$, $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$), E_a 为表观活化能($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), A 为指前因子, $f(\alpha)$ 为转化函数, R 为摩尔气体常数($R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T 为对应温度(K).

根据公式(1),经系列变形可得 Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) 方程^[16]与 Flynn-Wall-Ozawa (FWO)方程^[16],分别为:

$$\text{KAS 方程} \quad \ln \frac{\beta}{T^2} = \ln \frac{AR}{g(\alpha)E_a} - \frac{E_a}{RT} \quad (2)$$

FWO 方程

$$\ln \beta = \ln \frac{0.0048AE_a}{g(\alpha)R} - 1.0516 \frac{E_a}{RT} \quad (3)$$

为求得更接近实际值的表观活化能 E_a ,通常采用迭代法求解. KAS 方程与 FWO 方程对应迭代方程^[17]分别表示为:

KAS 迭代方程

$$\ln \frac{\beta}{h(x)T^2} = \ln \frac{AR}{g(\alpha)E_a} - \frac{E_a}{RT} \quad (4)$$

FWO 迭代方程

$$\ln \frac{\beta}{H(x)} = \ln \frac{0.0048AE_a}{g(\alpha)R} - 1.0516 \frac{E_a}{RT} \quad (5)$$

式中 $x = E_a/RT$, $g(a)$ 为最可机函数积分式. 其中 $h(x)$ 、 $H(x)$ 表达式^[17]为:

$$h(x) = \frac{x^4 + 18x^3 + 88x^2 + 96x}{x^4 + 20x^3 + 120x^2 + 240x + 120} \quad (6)$$

$$H(x) = \frac{\exp(-x)h(x)/x^2}{0.0048 \exp(-1.0516x)} \quad (7)$$

迭代的步骤为:(i) 假定 $h(x)=1$ 或 $H(x)=1$, 判断活化能初始值 E_{a1} ; (ii) 利用 E_{a1} , 根据 $\ln[\beta/H(x)] \sim 1/T$ 或者 $\ln[\beta/(h(x)T^2)] \sim 1/T$ 关系计算活化能初始值 E_{a2} ; (iii) 重复步骤(ii), 利用 E_{a2} 代替 E_{a1} , 直到满足 $|E_{ai} - E_{a(i-1)}| \leq 0.01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 为止, E_{ai} 就是固相热分解表观活化能的准确数值; 由于表观活化能的估值无需选择特定动力学模型[即特定 $g(\alpha)$ 函数], 故迭代法求得的表观活化能 E_a 较传统等转化率法更可信.

根据公式(2)与公式(3), $\text{ZrCO}_3(\text{OH})_2 \cdot \text{ZrO}_2$ 非等温热分解各阶段不同转化率 α 对应 $\ln \beta \sim 1000/T$ (FWO 法)、 $\ln[\beta/T^2] \sim 1000/T$ (KAS 法) 关系见图 2

与图 3 所示. 利用最小二乘法线性回归分析得 $\text{ZrCO}_3(\text{OH})_2 \cdot \text{ZrO}_2$ 非等温热分解各阶段、不同转化率 α 条件下活化能 E_a^1 (FWO 法)、 E_a^2 (KAS 法). 再分别以 E_a^1 、 E_a^2 为初始值, 利用公式(4)与公式(5), 采用迭代法求得相应转化率 α 条件下活化能 E_a^3 (FWO 迭代法)、 E_a^4 (KAS 迭代法), 所求 E_a^1 、 E_a^2 、 E_a^3 、 E_a^4 结果见表 1 所示. 利用不同计算方法得到的 $\text{ZrCO}_3(\text{OH})_2 \cdot \text{ZrO}_2$ 非等温热分解各阶段不同转化率 α 条件下活化能的相对误差 RE_a^i (%) 见表 1 所示. 由表 1 结果可以看出, FWO 法计算所得活

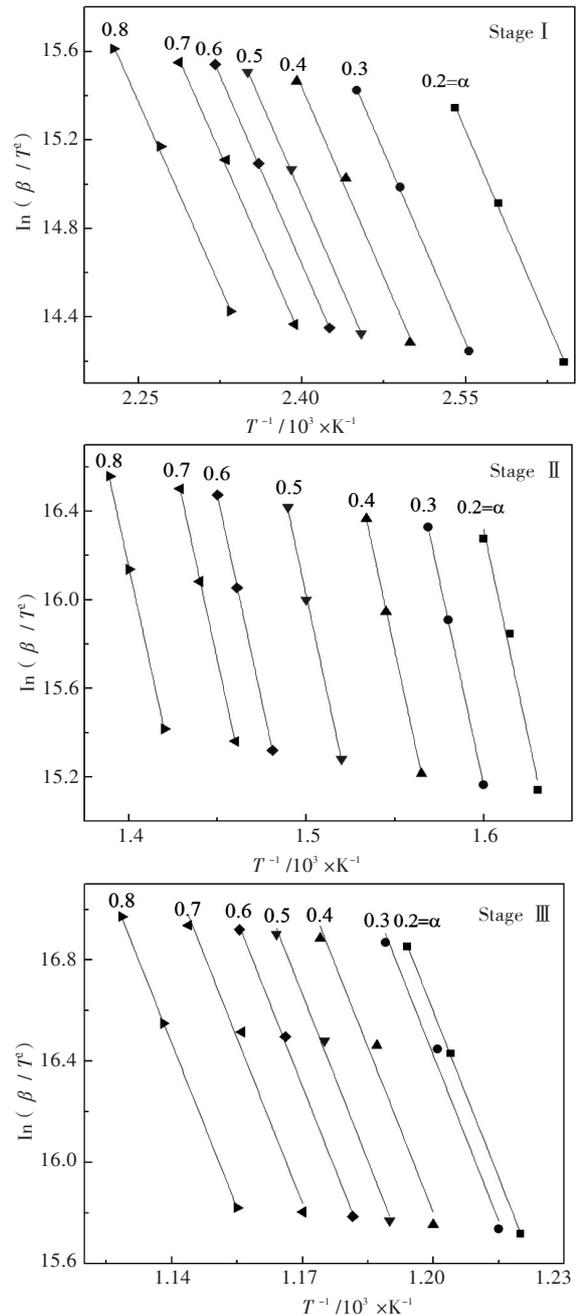


图 2 利用 KAS 法分析碱式碳酸锆的分解动力学
Fig. 2 Decomposition kinetic analysis of the basic zirconium (IV) carbonate by KAS method

2.2 非等温动力学研究

2.2.1 迭代法求反应活化能 根据非等温反应动力学理论,线性升温条件下的固态物质热分解动力学方程^[15]为:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \quad (1)$$

式中, α 为转化率(%), β 为加热速度 ($\beta = dT/dt$, $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$), E_a 为表观活化能($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), A 为指前因子, $f(\alpha)$ 为转化函数, R 为摩尔气体常数($R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T 为对应温度(K).

根据公式(1),经系列变形可得 Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) 方程^[16] 与 Flynn-Wall-Ozawa (FWO)方程^[16],分别为:

KAS方程
$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \ln \frac{AR}{g(\alpha)E_a} - \frac{E_a}{RT} \quad (2)$$

FWO方程

$$\ln \beta = \ln \frac{0.0048AE_a}{g(\alpha)R} - 1.0516 \frac{E_a}{RT} \quad (3)$$

为求得更接近实际值的表观活化能 E_a , 通常采用迭代法求解. KAS方程与FWO方程对应迭代方程^[17]分别表示为:

KAS迭代方程

$$\ln \frac{\beta}{h(x)T^2} = \ln \frac{AR}{g(\alpha)E_a} - \frac{E_a}{RT} \quad (4)$$

FWO迭代方程

$$\ln \frac{\beta}{H(x)} = \ln \frac{0.0048AE_a}{g(\alpha)R} - 1.0516 \frac{E_a}{RT} \quad (5)$$

式中 $x = E_a/RT$, $g(a)$ 为最可机函数积分式. 其中 $h(x)$ 、 $H(x)$ 表达式^[17]为:

$$h(x) = \frac{x^4 + 18x^3 + 88x^2 + 96x}{x^4 + 20x^3 + 120x^2 + 240x + 120} \quad (6)$$

$$H(x) = \frac{\exp(-x)h(x)/x^2}{0.0048 \exp(-1.0516x)} \quad (7)$$

迭代的步骤为:(i) 假定 $h(x)=1$ 或 $H(x)=1$, 判断活化能初始值 E_{a1} ; (ii) 利用 E_{a1} , 根据 $\ln[\beta/H(x)] \sim 1/T$ 或者 $\ln[\beta/(h(x)T^2)] \sim 1/T$ 关系计算活化能初始值 E_{a2} ; (iii) 重复步骤(ii), 利用 E_{a2} 代替 E_{a1} , 直到满足 $|E_{ai} - E_{a(i-1)}| \leq 0.01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 为止, E_{ai} 就是固相热分解表观活化能的准确数值; 由于表观活化能的估值无需选择特定动力学模型[即特定 $g(\alpha)$ 函数], 故迭代法求得的表观活化能 E_a 较传统等转化率法更可信.

根据公式(2)与公式(3), $\text{ZrCO}_3(\text{OH})_2 \cdot \text{ZrO}_2$ 非等温热分解各阶段不同转化率 α 对应 $\ln \beta \sim 1000/T$ (FWO法)、 $\ln[\beta/T^2] \sim 1000/T$ (KAS法)关系见图2

与图3所示. 利用最小二乘法线性回归分析得 $\text{ZrCO}_3(\text{OH})_2 \cdot \text{ZrO}_2$ 非等温热分解各阶段、不同转化率 α 条件下活化能 E_a^1 (FWO法)、 E_a^2 (KAS法). 再分别以 E_a^1 、 E_a^2 为初始值, 利用公式(4)与公式(5), 采用迭代法求得相应转化率 α 条件下活化能 E_a^3 (FWO迭代法)、 E_a^4 (KAS迭代法), 所求 E_a^1 、 E_a^2 、 E_a^3 、 E_a^4 结果见表1所示. 利用不同计算方法得到的 $\text{ZrCO}_3(\text{OH})_2 \cdot \text{ZrO}_2$ 非等温热分解各阶段不同转化率 α 条件下活化能的相对误差 RE_a^i (%) 见表1所示. 由表1结果可以看出, FWO法计算所得活

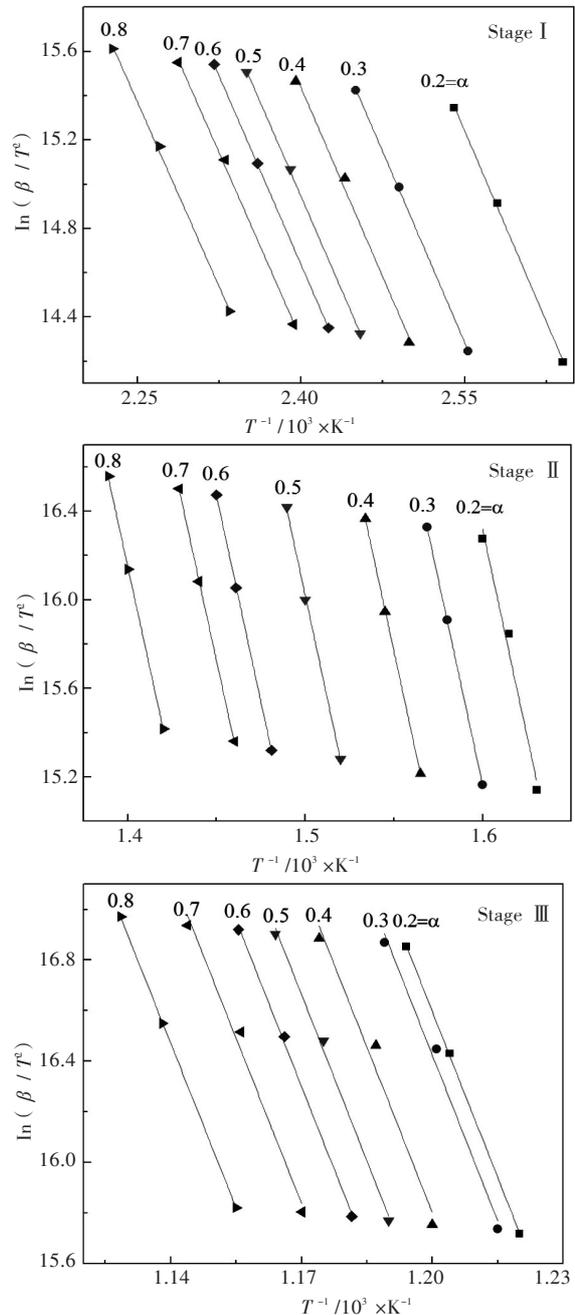


图2 利用KAS法分析碱式碳酸锆的分解动力学
Fig. 2 Decomposition kinetic analysis of the basic zirconium (IV) carbonate by KAS method

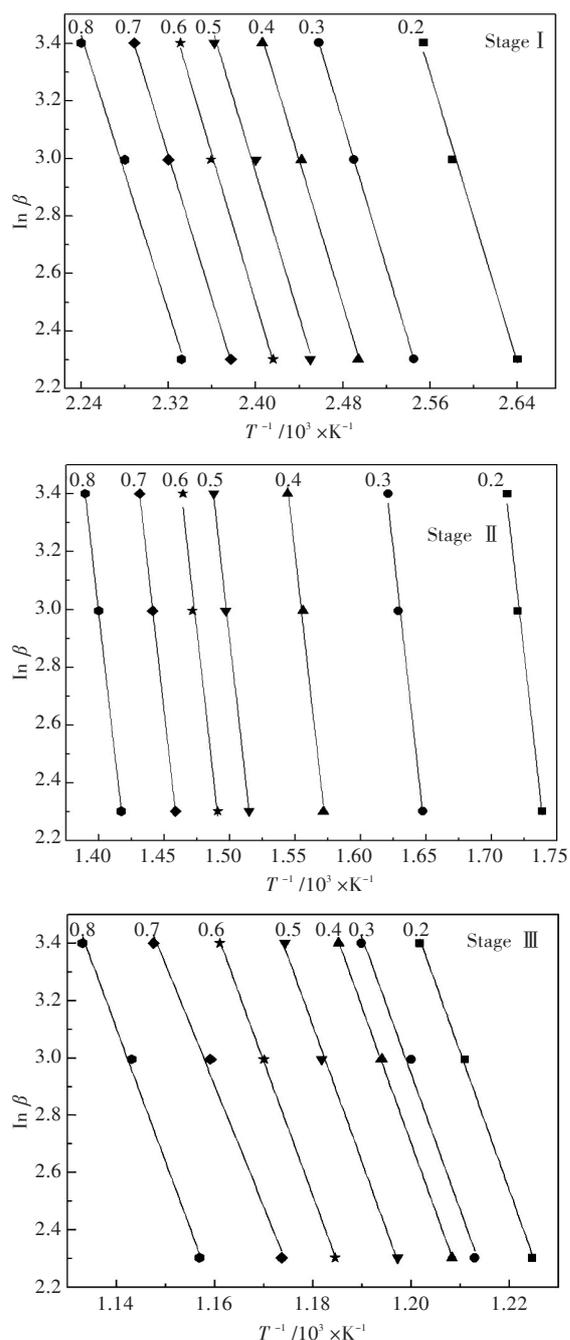


图3 利用FWO法分析碱式碳酸锆的分解动力学

Fig. 3 Decomposition kinetic analysis of the basic zirconium (IV) carbonate by FWO method

化能值 E_a^1 稍高,而 KAS 法计算所得活化能值 E_a^2 与迭代结果比较接近. 同时可知,对于同一转化率 α 、以不同活化能初始值 E_a^1 或 E_a^2 ,利用 $\ln[\beta/H(x)] \sim 1/T$ 或者 $\ln[\beta/(h(x)T^2)] \sim 1/T$ 迭代求得活化能 E_a^3 、 E_a^4 是相等的. 说明 KAS 法及迭代法计算得活化能值更具可靠性. 故, $0.2 \leq \alpha \leq 0.8$ 条

件下, $ZrCO_3(OH)_2 \cdot ZrO_2$ 非等温热分解各阶段活化能为 $94.963 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (第一阶段)、 $309.781 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (第二阶段)、 $362.591 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (第三阶段).

E_a^1 由 FWO 方程求得. E_a^2 由 KAS 方程求得. E_a^3 由 FWO 方程所得迭代结果. E_a^4 由 KAS 方程所得迭代结果. $RE_a^i = 100 * (E_a^i - E_a^4) / E_a^4$. B^{KAS} 由公式(4)所得截距. B^{FWO} 由公式(5)所得截距. $\ln A^{KAS}$ 由公式(4)所得指前因子. $\ln A^{FWO}$ 由公式(5)所得指前因子.

3.2.2 最可机函数判定 通过方程(8)^[18]判定 $ZrCO_3(OH)_2 \cdot ZrO_2$ 热分解动力学的最可机函数 $g(\alpha)$:

$$\ln g(\alpha) = [\ln \frac{AE_a}{R} + \ln \frac{e^{-x}}{x^2} + \ln h(x)] - \ln \beta \quad (8)$$

将各升温速率 β 下,对应同一温度的转化率 α 带入方程(8),30种机理函数 $g(\alpha)$ 代数表达式参见文献^[18]. 作 $\ln g(\alpha) \sim \ln \beta$ 关系图,利用最小二乘法线性回归,如反应机制符合某一特定 $g(\alpha)$ 函数,则直线斜率应趋近等于 -1.0000 ,同时其线性相关系数 R^2 较高. $ZrCO_3(OH)_2 \cdot ZrO_2$ 非等温热分解加热速度 $\beta = 20 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 时各阶段以 $\ln g(\alpha) \sim \ln \beta$ 关系线性回归求得的截距 B 、斜率 k 及相关系数 R^2 见表2所示.

由表2可知, $ZrCO_3(OH)_2 \cdot ZrO_2$ 非等温热分解各阶段所对应最可机理函数分别为:第 I 阶段,室温 $\sim 229 \text{ } ^\circ\text{C}$,最可机理函数为 No.27, $g(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^3$, Avrami-Erofeev 方程,随机成核和随后生长机制;第 II 阶段, $229 \text{ } ^\circ\text{C} \sim 503 \text{ } ^\circ\text{C}$,最可机理函数为 No.28, $g(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^4$, Avrami-Erofeev 方程,随机成核和随后生长机制;第 III 阶段, $503 \text{ } ^\circ\text{C} \sim 642 \text{ } ^\circ\text{C}$,最可机理函数为 No.21, $g(\alpha) = (1-\alpha)^{-1} - 1$, 化学反应机制.

2.2.3 求解指前因子 A 将 2.2.2 求得最可机理函数 $g(\alpha)$ 分别带入公式(4)、公式(5),根据 $\ln[\beta/H(x)] \sim 1/T$ 或 $\ln[\beta/(h(x)T^2)] \sim 1/T$ 直线截距 B 计算指前因子 A ,见表1所示. 由表1可知, $ZrCO_3(OH)_2 \cdot ZrO_2$ 非等温热分解各阶段所对应指前因子分别为:第一阶段, $\ln A = 27.4076 \sim 27.8641$; 第二阶段, $\ln A = 57.7304 \sim 58.8736$; 第三阶段, $\ln A = 53.2688 \sim 55.0346$.

表1 在不同计算方法下得到的碱式碳酸锆非等温热分解各阶段的活化能,相对误差,截距和指前因子
 Tab.1 Activation energies, relative errors, intercept, and pre-exponential factors of thermal decomposition of basic zirconium(IV) carbonate at different stages of conversion by different calculation methods

阶段 stage	转化率 conversion	活化能 activation energy / (kJ/mol)				相对误差 relative error / %				截距 intercept		指前因子 pre-exponential factor	
		E_a^1	E_a^2	E_a^3	E_a^4	RE_a^1	RE_a^2	RE_a^3	RE_a^4	B^{KAS}	B^{FWO}	$\ln A^{KAS}$	$\ln A^{FWO}$
I	0.2	99.285	95.764	95.249	95.249	4.237 3	0.540 7	0	0	19.672	35.732	24.518 5	27.225 0
	0.3	99.791	95.371	96.192	96.192	3.741 5	-0.853 5	0	0	20.357	33.288	26.620 4	26.178 2
	0.4	99.151	94.867	95.610	95.610	3.703 6	-0.777 1	0	0	19.231	32.484	26.566 0	26.457 9
	0.5	99.237	94.674	95.034	95.034	4.422 6	-0.378 8	0	0	18.912	32.689	27.156 5	27.584 6
	0.6	101.274	94.426	94.531	94.531	7.133 1	-0.111 1	0	0	19.367	33.856	28.443 5	29.594 1
	0.7	98.361	93.237	94.461	94.461	4.128 7	-1.295 8	0	0	18.764	31.900	28.658 9	28.458 0
	0.8	94.923	92.538	93.666	93.666	1.342 0	-1.204 3	0	0	19.132	32.114	29.889 2	29.551 2
	average	98.860	94.411	94.963	94.963	4.103 7	-0.581 3	0	0	19.348	33.152	27.407 6	27.864 1
II	0.2	316.891	309.980	313.473	313.473	1.090 4	-1.114 3	0	0	51.731	69.671	56.268 8	58.472 9
	0.3	319.507	308.632	309.636	309.636	3.187 9	-0.324 2	0	0	49.654	67.493	56.055 5	58.183 2
	0.4	319.383	307.961	310.652	310.652	2.810 5	-0.866 2	0	0	49.942	67.521	57.783 6	59.644 7
	0.5	319.156	310.584	310.498	310.498	2.788 4	0.027 7	0	0	47.589	63.362	56.650 9	56.707 1
	0.6	318.279	308.728	307.863	307.863	3.383 3	0.281 0	0	0	48.721	64.594	58.890 8	59.064 0
	0.7	318.041	305.028	307.991	307.991	3.263 1	-0.962 0	0	0	47.389	64.321	58.651 4	59.882 8
	0.8	314.102	305.346	308.351	308.351	1.865 1	-0.974 5	0	0	47.387	63.439	59.811 6	60.160 6
	average	317.908	308.037	309.781	309.781	2.623 5	-0.563 0	0	0	48.916	65.772	57.730 4	58.873 6
III	0.2	379.249	363.619	363.257	363.257	4.402 4	0.099 7	0	0	44.364	60.542	53.662 6	53.809 9
	0.3	376.263	363.602	363.985	363.985	3.373 2	-0.105 2	0	0	42.991	61.999	52.830 6	55.803 9
	0.4	376.920	362.051	362.443	362.443	3.994 3	-0.108 2	0	0	43.489	60.362	53.766 2	54.613 0
	0.5	375.511	363.985	363.994	363.994	3.164 1	-0.002 5	0	0	41.963	60.452	52.650 0	55.104 2
	0.6	370.301	363.646	362.069	362.069	2.273 6	0.435 5	0	0	40.856	59.691	51.943 1	54.754 0
	0.7	370.273	362.523	362.140	362.140	2.245 8	0.105 8	0	0	40.975	59.683	52.504 1	55.187 6
	0.8	366.876	360.512	360.251	360.251	1.839 0	0.072 4	0	0	43.462	59.921	55.524 9	55.969 8
	average	373.628	362.848	362.591	362.591	3.043 9	0.070 9	0	0	42.586	60.379	53.268 8	55.034 6

表2 机理函数表达式及碱式碳酸锆热分解在加热速度为20 °C/min时前三阶段的机理方程线性回归所得结果
 Tab. 2 Algebraic expressions of functions and results of thirty types of mechanism functions for thermal decomposition of basic zirconium(IV) carbonate (20 °C/min)

序号 No.	代数公式 $g(\alpha)$ algebraic formula $g(\alpha)$	第一阶段 stage I ($t=150\text{ }^{\circ}\text{C}$)			第二阶段 stage II ($t=350\text{ }^{\circ}\text{C}$)			第三阶段 stage III ($t=554\text{ }^{\circ}\text{C}$)		
		截距 intercept B	斜率 slope k	相关性 correlation R^2	截距 intercept B	斜率 slop k	相关性 correlation R^2	截距 intercept B	斜率 slop k	相关性 correlation R^2
		1	α^2	-1.182 0	-0.637 8	0.999 6	-0.475 9	-0.360 7	0.980 4	1.039 7
2	$\alpha+(1-\alpha)\ln(1-\alpha)$	-1.712 5	-0.666 2	0.999 6	-0.855 8	-0.403 4	0.982 1	1.063 2	-0.802 9	0.975 1
3	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$	-3.046 5	-0.696 3	0.999 7	-2.011 5	-0.453 2	0.984 0	0.460 5	-0.985 6	0.984 1
4	$(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$	-3.159 9	-0.676 2	0.999 7	-2.244 0	-0.419 9	0.982 8	-0.143 8	-0.866 2	0.978 7
5	$[(1+\alpha)^{1/3}-1]^2$	-3.634 0	-0.597 0	0.999 3	-3.061 4	-0.318 9	0.979 2	-1.791 0	-0.562 3	0.962 5
6	$[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^2$	-2.698 5	-0.758 4	0.999 9	-1.275 2	-0.561 0	0.986 8	2.501 0	-1.444 9	0.993 9
7	$-\ln(1-\alpha)$	-0.338 6	-0.363 4	0.999 8	0.272 2	-0.252 6	0.985 5	1.812 0	-0.602 9	0.989 9
8	$[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$	-0.225 7	-0.242 3	0.999 8	0.181 5	-0.168 4	0.985 5	1.208 0	-0.401 2	0.989 9
9	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	-0.169 3	-0.181 7	0.999 8	0.136 1	-0.126 3	0.985 5	0.906 0	-0.301 5	0.989 9
10	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	-0.112 9	-0.121 1	0.999 8	0.090 7	-0.084 2	0.985 5	0.604 0	-0.201 0	0.989 9
11	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$	-0.084 7	-0.090 8	0.999 8	0.068 1	-0.063 1	0.985 5	0.453 0	-0.150 7	0.989 9
12	$1-(1-\alpha)^{1/4}$	-1.789 6	-0.351 9	0.999 8	-1.249 5	-0.232 9	0.984 4	0.058 3	-0.522 8	0.985 7
13	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	-1.523 3	-0.348 1	0.999 8	-1.005 8	-0.226 6	0.984 0	0.230 2	-0.497 8	0.984 1
14	$1-(1-\alpha)^{1/2}$	-1.160 0	-0.340 6	0.999 7	-0.686 5	-0.214 3	0.983 1	0.414 2	-0.450 6	0.980 5
15	α	-0.591 0	-0.318 9	0.999 5	-0.237 9	-0.180 3	0.980 4	0.519 8	-0.329 5	0.965 8
16	$\alpha^{3/2}$	-0.886 5	-0.478 3	0.999 5	-0.356 9	-0.270 5	0.980 4	0.779 7	-0.494 2	0.965 8
17	$\alpha^{1/2}$	-0.295 5	-0.159 4	0.999 5	-0.118 9	-0.090 2	0.980 4	0.259 9	-0.164 7	0.965 8
18	$\alpha^{1/3}$	-0.197 0	-0.106 3	0.999 5	-0.079 3	-0.060 1	0.980 4	0.173 3	-0.109 8	0.965 8
19	$\alpha^{1/4}$	-0.147 7	-0.079 7	0.999 5	-0.059 5	-0.045 1	0.980 4	0.129 9	-0.082 4	0.965 8
20	$(1-\alpha)^{-1/2}-1$	-0.899 1	-0.387 3	0.999 9	-0.134 3	-0.295 2	0.987 4	1.944 6	-0.787 5	0.995 3
21	$(1-\alpha)^{-1}-1$	-0.069 1	-0.412 0	0.999 9	0.866 4	-0.342 1	0.989 1	3.580 6	-1.003 3	0.998 2
22	$(1-\alpha)^{-2}-1$	1.0438 7	-0.186 2	0.996 4	2.208 8	-0.323 5	0.995 8	6.121 6	-1.347 7	0.999 2
23	$1-(1-\alpha)^2$	-0.133 3	-0.278 4	0.998 9	0.026 3	-0.124 6	0.973 3	0.342 8	-0.167 0	0.916 6
24	$1-(1-\alpha)^3$	0.053 5	-0.241 7	0.998 0	0.076 5	-0.083 6	0.963 9	0.180 2	-0.080 5	0.841 3
25	$1-(1-\alpha)^4$	0.138 6	-0.208 9	0.996 8	0.072 3	-0.054 6	0.952 1	0.088 0	-0.037 8	0.749 6
26	$[-\ln(1-\alpha)]^2$	-0.677 1	-0.726 9	0.999 8	0.544 5	-0.505 2	0.985 5	3.624 0	-1.205 8	0.989 9
27	$[-\ln(1-\alpha)]^3$	-1.015 7	-1.090 4	0.999 8	0.816 7	-0.757 7	0.985 5	5.436 0	-1.808 8	0.989 9
28	$[-\ln(1-\alpha)]^4$	-1.354 3	-1.453 9	0.999 8	1.088 9	-1.010 3	0.985 5	7.248 0	-2.411 7	0.989 9
29	$[1-(1-\alpha)^{1/2}]^{1/2}$	-0.580 0	-0.170 3	0.999 7	-0.343 2	-0.107 1	0.983 1	0.207 1	-0.225 3	0.980 5
30	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{1/2}$	-0.761 6	-0.174 1	0.999 8	-0.502 9	-0.113 3	0.983 9	0.115 12	-0.248 9	0.984 1

3 结 语

采用热分析详细研究了碱式碳酸锆在空气中的热分解非等温动力学。ZrCO₃(OH)₂·ZrO₂非等温热分解分为4阶段。第I阶段表观活化能 $E_a=94.963\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\ln A=27.407\ 6\sim 27.864\ 1$,最可机理函数 $g(\alpha)=[-\ln(1-\alpha)]^3$,随机成核和随后生长机制;第II阶段表观活化能 $E_a=309.781\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\ln A=57.730\ 4\sim 58.873\ 6$,最可机理函数 $g(\alpha)=[-\ln(1-\alpha)]^4$,随机成核和随后生长机制;第III阶段表观活化能 $E_a=362.591\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\ln A=53.268\ 8\sim 55.034\ 6$,最可机理函数 $g(\alpha)=(1-\alpha)^{-1}-1$,化学反应机制。

参考文献:

- [1] CHRASKA T, KING A H, BERNDT C C, et al. On the size-dependent phase transformation in nanoparticulate zirconia[J]. *Materials Science and Engineering*, 2000, 286:169-178.
- [2] GUO G Y, CHEN Y L. A nearly pure monoclinic nanocrystalline zirconia [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2005, 178:1675-1682.
- [3] DOBSON K D, MCQUILLAN A J. An infrared spectroscopic study of carbonate adsorption to zirconium dioxide sol-gel films from aqueous solutions [J]. *Langmuir*, 1997, 13:3392-3396.
- [4] KAYA C, HE J Y, GU X, et al. Nanostructured ceramic powders by hydrothermal synthesis and their applications [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2002, 54(1):37-49.
- [5] ROOSEN A, HAUSNER H. Influence of ethanol washing of the hydrous precursor on the textural and structural properties of zirconia[J]. *Ceramic Powders*, 1983, 35:773-782.
- [6] BOURELL D L, KAYSSER W. Sol-Gel synthesis of nanophase yttria-stabilized tetragonal zirconia and densification behavior below 1600 K [J]. *Journal of American Ceramic Society*, 1993, 76(3):705-711.
- [7] DUDNIK E V. Modern methods for hydrothermal synthesis of ZrO₂-based nanocrystalline powders [J]. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 2009, 48(3/4):238-248.
- [8] ARIAS A M, GARCIA M F, BALLESTEROS V, et al. Characterization of high surface area Zr-Ce (1:1) mixed oxide prepared by a microemulsion method [J]. *Langmuir*, 1999, 15(14):4796-4802.
- [9] SLIEM M A, SCHMIDT D A, BÉTARD A, et al. Surfactant-induced nonhydrolytic synthesis of phase-pure ZrO₂ nanoparticles from metal-organic and oxocluster precursors [J]. *Chemistry of Materials*, 2012, 24(22):4274-4282.
- [10] LIANG J H, DENG Z X, JIANG X, et al. Photoluminescence of tetragonal ZrO₂ nanoparticles synthesized by microwave irradiation [J]. *Inorganic Chemistry*, 2002, 41(14):3602-3604.
- [11] CAU C, GUARI Y, CHAVE T, et al. Sonochemical synthesis of nanostructured (Ce, Zr) O₂ mixed oxides with enhanced catalytic performance [J]. *Physical Chemistry*, 2013, 117(44):22827-22833.
- [12] SOYEZ G, EASTMAN J A, THOMPSON L J, et al. Grain-size-dependent thermal conductivity of nanocrystalline yttria-stabilized zirconia films grown by metal-organic chemical vapor deposition [J]. *Applied Physics Letters*, 2000, 77(8):1155-1157.
- [13] ZHANG C, LI C X, YANG J, et al. Tunable luminescence in monodisperse zirconia spheres [J]. *Langmuir Article*, 2009, 25(12):7078-7083.
- [14] GARVIE R C. Stabilization of the tetragonal structure in zirconia microcrystals [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1978, 82(2):218-224.
- [15] VYAZOVKIN S, BURNHAM A K, CRIADO J M, et al. Ictac kinetics committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data [J]. *Thermochimica Acta*, 2011, 520(1):1-19.
- [16] JANKOVIC B, MENTUS S, JELIC D. A kinetic study of non-isothermal decomposition process of anhydrous nickel nitrate under air atmosphere [J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2009, 404(16):2263-2269.
- [17] GENIEVA S D, VLAEV L T, ATANASSOV A N. Study of the thermooxidative degradation kinetics of poly (tetrafluoroethene) using iso-conversional calculation procedure [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2010, 99(2):551-561.
- [18] LI L Q, DONG H C. Application of iso-temperature method of multiple rate to kinetic analysis dehydration for calcium oxalate monohydrate [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2004, 78(1):283-293.

本文编辑:张 瑞