

研究简报

六聚钒酸铵热分解过程研究

李国良 李家莉 陈 鉴
(成都科技大学化学系)

六聚钒酸铵是用铵盐法制取五氧化二钒的重要中间化合物^[1,2], 研究其热分解过程至为重要。本文报导了用热谱法、X-射线衍射法、电子衍射法和化学分析法研究六聚钒酸铵热分解过程的结果。

(一) 实验部份

X-射线衍射分析用日本理学3014X-射线衍射分析仪。实验条件: 铜靶, 镍单色, 35千伏, 20毫安, 扫描速度4°/分, 走纸速度40毫米/分, 满刻度记数2000记数/秒, 时间常数0.5秒。

热谱分析用匈牙利微分热分析仪。条件为: 升温速度10°C/分, 走纸速度2毫米/分, 温度范围~1000°C, 满刻度1毫伏。

六聚钒酸铵热分解动力学和温度对产物组成的影响在带DWT-702温度控制器的RJK-2-10管式炉中进行, 以空气和氩气为载体。气体流速 1.0 ± 0.4 升/分。

化学分析, 高价钒(V)用莫尔法, 低价钒用高锰酸钾法。

(二) 实验结果和讨论

1. 六聚钒酸铵的热分解过程

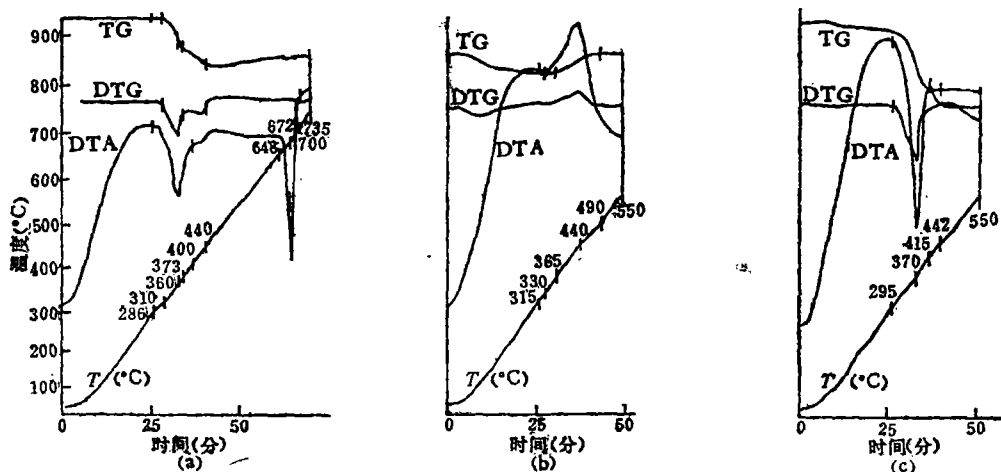


图1 六聚钒酸铵和七氧化三钒的热谱图

a. $(\text{NH}_4)_6\text{V}_6\text{O}_{19}$ 在氮气中; b. V_2O_5 在空气中; c. $(\text{NH}_4)_6\text{V}_6\text{O}_{19}$ 在空气中;

六聚钒酸铵的热分解实验表明,在氮气流中 286°C 开始分解并吸热,至 360°C 达到峰值。此后由于产物的熔化,在 672°C 出现第二个吸热峰(图 1a)。在空气中吸热效应为 295—370°C(图 1c),且在 370°C 的吸热峰之后,于 415°C 处出现一个放热峰。M. Taniguchi *et al.*[3] 及 T. M. Cac *et al.*[4] 在研究 NH_4VO_3 的热分解过程中都涉及到六聚钒酸铵的热分解,兹将结果列于表 1 中。由表 1 和图 1(a 和 c) 可见,在氮气流中本实验结果和文献[4] 吻合,而文献[3] 的结果则向低温移动,且在 375°C 出现放热峰,在空气中的结果和文献[3] 接近。本实验证实 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ 分解为吸热,因此在空气中和氮气中都有一个吸热峰。分解的中间化合物 V_3O_7 氧化时放热,在氮气中 V_3O_7 不被氧化,故未出现放热峰;在空气中 V_3O_7 被氧化,所以在吸热峰之后又出现一个放热峰。这个结论证实了 V_3O_7 在空气中放热(图 1.b)。

表 1 六聚钒酸铵热分解峰值

条 件	本 实 验 结 果	M. Taniguchi 结果[3]	T. M. Cac 结果[4]
氮 气 流 中	360°C 有一个吸热峰	325°C 有一个吸热峰 375°C 有一个放热峰	240—370°C 有一个吸热效应
空 气 流 中	370°C 有一个吸热峰 415°C 有一个放热峰	氧气流中 310°C 有吸热峰 325°C 有一个放热峰	270—350°C 有一个放热效应

2. 温度对分解产物的影响

实验在氩气中进行。采用常温入炉指定温度保温和指定温度入炉保温两种方式焙烧。分析分解试样的化学成分,并作 X-射线衍射和电子衍射,结果列于图 2 和表 2。表明,分解温度在 350—500°C 范围产物低价钒含量波动小,高于 500°C 时低价钒含量升高;在 ~550°C 分解产物主要是 V_3O_7 并有 V_2O_5 相存在;高于 600°C 时则由 V_2O_5 等多种钒氧化物组成。

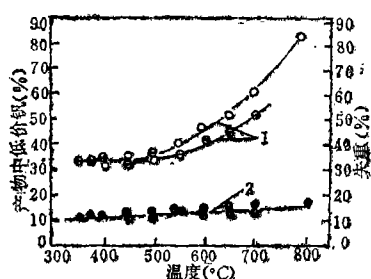


图 2 在氩气中 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ 分解与温度的关系

1. 低价钒(以 VO_2 % 计); 2. 失重曲线;
●: 低温入炉样品, ○: 高温入炉样品。

表 2 在氩气中 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ 分解产物的 X-射线衍射数据

Ar-13(550°C)		Ar-24(400°C)		Ar-23(800°C)		V_3O_7 ASTM ₂₀₋₁₃₇₈	
$d(\text{Å})$	I/I_0	$d(\text{Å})$	I/I_0	$d(\text{Å})$	I/I_0	$d(\text{Å})$	I/I_0
11.107	20	11.051	20	11.135	20	11.1	10
4.5753	25	4.3916	90	5.2584	50	4.51	25
4.3959	85	3.6508	40	4.5894	10	4.09	60
3.6538	80	3.5871	55	3.6479	10	3.65	55
3.5871	90	3.5284	100	3.4373	100	3.58	100
3.5284	100	3.4192	60	3.3167	65	3.51	25
3.0582	30	3.0582	20	3.0623	10	3.05	40
2.9535	25	2.9535	25	2.4947	20	2.950	20
1.8448	60	1.8427	35	2.0333	40	1.839	50

3. 六聚钒酸铵的热分解动力学

实验在管式炉中通空气进行。试样于瓷舟中在指定温度入炉保温,根据失重计算分解率,结果列于图 3。表明 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ 分解率与保温时间成直线关系,说明其分解为零级反应。将图 3 结果绘成 $\lg K \sim 1/T$ 图(图 4)。由 Arrhenius 公式求得表观活

化能 $E = 53,618$ 千焦·摩⁻¹, 并得到 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ 分解温度与分解速度常数经验公式:

$$\lg K = -2801T^{-1} + 4.80$$

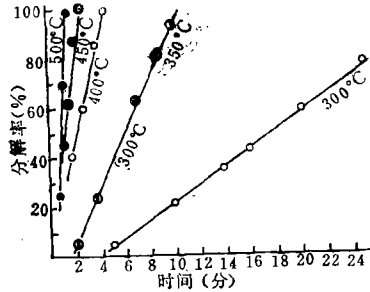


图 3 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ 分解动力学曲线

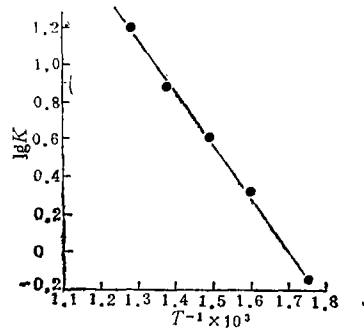


图 4 Arrhenius 图

参 考 文 献

- [1] 王铁汉, 国外钒钛, 1, 40 (1982).
- [2] 李国良, 陈鉴, 国外钒钛, 2, 51 (1982).
- [3] Taniguchi M, et al., *Canad. J. Chem.*, 42 (11), 2467 (1964).
- [4] Cac T. M. И ДР., ЖХХ, 23 (12), 3254 (1978).

A STUDY ON THERMO-DECOMPOSITION AND KINETICS OF HEXAPOLYVANADATE

Li Guoliang, Li Jiali and Chen Jian

(Department of Chemistry, Chengdu University of Science and Technology, Chengdu)

ABSTRACT

This paper deals with thermo-decomposition kinetics of thermo-decomposition and the influence of temperature on the products of thermo-decomposition of Hexapolyvanadate by differential thermal analysis, x-rays diffraction analysis, electronic diffraction analysis and chemical analysis. It indicated that the thermo-decomposition of Hexapolyvanadate in air is zero-order. Apparent activation energy equals to $53,618 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. The thermo-decomposition indicated that Hexapolyvanadate has one endothermal peak and one exothermal peak at 370°C and 415°C in air respectively. There is only one endothermal peak at 360°C in nitrogen. Its decomposition is endothermal reaction. It produced V_3O_7 intermediate compound. Oxidation of V_3O_7 to V_2O_5 is endothermal reaction. When Hexapolyvanadate decomposed in inert gas, the temperature rose and the content of low valence Vanadium in the products increased.