

## 研究简报

ZrWO<sub>4</sub>F<sub>2</sub> 的前驱物法合成和表征吴 燕<sup>1</sup> 赵新华<sup>\*1</sup> 马 辉<sup>2</sup><sup>(1)</sup> 北京师范大学化学系, 北京 100875)<sup>(2)</sup> 北京师范大学分析测试中心, 北京 100875)关键词: 锆钨氟氧化合物 ZrWO<sub>4</sub>F<sub>2</sub> 前驱物法合成

分类号: O614.41\*2 O614.61\*3 O613.41

ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 是一个具有独特的结构类型和具有负膨胀系数的化合物。由于它在 0K ~ 1050K 和 1380 ~ 1530K 如此宽的温度范围内表现的各向同性的热收缩性质, 近几年引起人们的极大重视<sup>[1, 2]</sup>。由于 ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 在技术领域的重要性, 目前已有包括共沉淀法, 溶胶-凝胶法, 水热法, 自燃烧法, 前驱物热分解法和直接法等多种合成方法<sup>[3]</sup>。Mo 掺杂形成的固溶体, 可以改善热收缩材料的性质。我们在成功地用水合前驱物热分解法制备了 ZrW<sub>2-x</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>8</sub> 之后<sup>[4]</sup>, 又试图用过氧络合物的前驱物方法制备 Ti 掺杂的钨酸锆化合物。我们以氢氟酸和氟化铵为氟源作为阴离子电荷补偿杂质, 经过反复实验, 没有得到预期化合物, 却最终以氢氟酸为氟源制备了锆钨氟氧化合物的纯相。

由于氟原子与氧原子的相似性, 过渡金属的氟氧化合物在结构上与过渡金属的氧化物有一定的相关性。P. Hagenmuller<sup>[5]</sup> 综述了过渡金属氟氧化合物的结构和性质。Ismailzade 和 Ravez 报道了 Bi<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>F<sub>2</sub><sup>[6]</sup> 的晶体结构。钨和钼形成通式为 A<sub>3</sub>MO<sub>3</sub>F<sub>6-x</sub> (A = IA 元素, M = V, Ti, Nb, W, Mo) 的化合物<sup>[7]</sup> 也有报道。本文首次报道了 ZrWO<sub>4</sub>F<sub>2</sub> 氟氧化合物的制备并初步地对它进行了元素组成测定和 X 光粉末衍射结构分析。

## 1 实验部分

## 1.1 试剂及仪器

H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> 为化学纯; ZrOCl<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O, 40% 氢氟酸和 30% 双氧水均为分析纯。30% 双氧水使用前在真空条件下, 置于 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 干燥剂的保干器中浓缩, 并使用容量分析方法测定其浓度。主要分析测试仪器为: 日本理学 Dmax-3A X-射线多晶粉末衍射仪; Cu Kα 辐射, Ni 滤波片。法国 Jyultima 电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP)。Vg Escalab Mk-II 多功能光电子能谱仪, Mg Kα 激发源。美国 TA2100 热分析仪, 空气气氛, 升温速度 10℃ · min<sup>-1</sup>。

1.2 ZrWO<sub>4</sub>F<sub>2</sub> 的合成

## 1.2.1 以氢氟酸为氟源

取 1.68g H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> 溶于 20mL 31.6% 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液中, 60℃ 油浴, 搅拌, 加热 6h, 抽滤除去不溶物。ICP 法测定溶液中 W 的物质的量为 4 × 10<sup>-3</sup>mol。取相等物质的量的 ZrOCl<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O 1.29g 溶于 8mL H<sub>2</sub>O 中, 溶解后加入 1.5mL 30% 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 1.5mL 氢氟酸。将上述两溶液按照 W 物质的量: Zr 物质的量 = 1:1 混合, 得到过氧络合物的浅黄色前驱物溶液。溶液的氢氟酸浓度为 1.5 ~ 1.6mol · L<sup>-1</sup>。将溶液自然晾干后, 得到橙黄色固体前驱物 (1)。将固体前驱物 (1) 研细后, 在 580℃ 灼烧 20min, 得到白色粉末状 ZrWO<sub>4</sub>F<sub>2</sub>。

## 1.2.2 以氟化铵为氟源

收稿日期: 2002-07-04。收修改稿日期: 2002-08-23。

国家自然科学基金资助项目 (No. 29871006)。

\* 通讯联系人。E-mail: xinhua@bnu.edu.cn

第一作者: 吴 燕, 女, 24 岁, 硕士研究生; 研究方向: 固体无机化学。

取 4.75g  $\text{H}_2\text{WO}_4$  溶于 40mL  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液中。取 2.87g  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  溶于 50mL  $\text{H}_2\text{O}$  中, 再在  $\text{ZrOCl}_2$  溶液中加入 2.5mL 30% 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  和 2.22g  $\text{NH}_4\text{F}$ 。其它操作与 (1) 相同。将上述两溶液按照 W 物质的量: Zr 物质的量 = 2:1 混合, 将溶液自然晾干后, 得到橙黄色固体前驱物 (2)。将固体前驱物 (2) 研细后, 进行热分析和相分析。

在上述溶液中都混有 0.4mol% 的  $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{O}_2$  溶液。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{ZrWO}_4\text{F}_2$ 的组成分析

将 0.0120g  $\text{ZrWO}_4\text{F}_2$  在 420℃ 与 0.108g NaOH 熔融。熔融的样品依次用  $\text{H}_2\text{O}$ , 浓  $\text{HNO}_3$ , 和浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  浸取, 最后熔融物全部溶解, 得到浸取液 a, b, c。用 ICP 方法分别测定浸取液 a, b, c 中金属离子浓度, XPS 方法测定  $\text{ZrWO}_4\text{F}_2$  固体样品的非金属元素的组

成。XPS 和 ICP 分析表明,  $\text{ZrWO}_4\text{F}_2$  中不含氯元素和钛元素。这可能是由于制备加热过程中氯元素和钛元素挥发。综合上述分析结果, 确定目标产物的化学式为  $\text{ZrWO}_4\text{F}_2$  (分析结果列于表 1)。

### 2.2 $\text{ZrWO}_4\text{F}_2$ 的结构表征

$\text{ZrWO}_4\text{F}_2$  中掺入  $\text{SiO}_2$  做内标, 测定其 XRD 图谱。将 50° 以前的 21 个衍射角度 ( $2\theta/^\circ$ ) 值用 SOS1 程序校正后全部输入 TREOR 程序<sup>[8]</sup>中进行拟合计算, 全部衍射线实现了指标化, 品质因子  $M(21) = 3$ ,  $F(21) = 4$ 。按照拟合结果建议的正交晶系和指标化的系统消光规律, 初步判断晶体空间群为  $D_2^2 = P2_12_2$ 。根据指标化的拟合结果和  $D_2^2 - P2_12_2$  空间群, 进一步用 SOS2 程序对衍射图的全部衍射线进行拟合和精修, 所得晶胞参数为  $a = 15.32(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 13.877(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 8.42(2) \text{ \AA}$ , 指标化结果见表 2。

表 1  $\text{ZrWO}_4\text{F}_2$  组成分析  
Table 1 Composition of  $\text{ZrWO}_4\text{F}_2$

| metal quantities of ZrWO <sub>4</sub> F <sub>2</sub> determined by ICP                               |                  |                   |                             |                           |               |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|-------------------|-----------------------------|---------------------------|---------------|
|                                                                                                      | metal            | concentration/ppm | mass/g                      | quantity of substance/mol |               |
| solution (a)                                                                                         | W                | 115               | 5.75 × 10 <sup>-3</sup>     | 3.14 × 10 <sup>-5</sup>   |               |
|                                                                                                      | Zr               | 0.11              | 5.5 × 10 <sup>-6</sup>      | 6.0 × 10 <sup>-8</sup>    |               |
| solution (b)                                                                                         | W                | 0.548             | 27.4 × 10 <sup>-6</sup>     | 1.49 × 10 <sup>-7</sup>   |               |
|                                                                                                      | Zr               | 59.1              | 2.95 × 10 <sup>-3</sup>     | 3.24 × 10 <sup>-5</sup>   |               |
| solution (c)                                                                                         | W                | 0.101             | 5.05 × 10 <sup>-5</sup>     | 2.74 × 10 <sup>-8</sup>   |               |
|                                                                                                      | Zr               | 0.785             | 39.3 × 10 <sup>-6</sup>     | 4.30 × 10 <sup>-7</sup>   |               |
| ratio of non-metal elements of ZrWO <sub>4</sub> F <sub>2</sub> by XPS                               |                  |                   |                             |                           |               |
|                                                                                                      | peak position/eV | intensity         | sensitivity factor of atoms | ratio of atoms            | ratio of mass |
| O <sup>2-</sup>                                                                                      | 532              | 15720             | 0.670                       | 7                         | 2             |
| F <sup>-</sup>                                                                                       | 685.5            | 9876              | 1.000                       | 3                         | 1             |
| composition of ZrWO <sub>4</sub> F <sub>2</sub> combining the results from ICP and XPS (theoretical) |                  |                   |                             |                           |               |
|                                                                                                      | W                | Zr                | O                           | F                         |               |
| mass/ × 10 <sup>-3</sup> g                                                                           | 5.78(5.86)       | 2.99(2.90)        | 2.15(2.04)                  | 1.08(1.21)                |               |

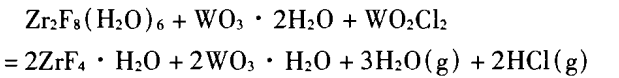
表 2  $\text{ZrWO}_4\text{F}_2$  的指标化结果  
Table 2 Index Result of XRD Pattern of  $\text{ZrWO}_4\text{F}_2$

| <i>hkl</i> | $2\theta/^\circ$ (det.) | $2\theta/^\circ$ (calc.) | $d/\text{\AA}$ (det.) | $d/\text{\AA}$ (calc.) | $I/I_0$ | <i>hkl</i> | $2\theta/^\circ$ (det.) | $2\theta/^\circ$ (calc.) | $d/\text{\AA}$ (det.) | $d/\text{\AA}$ (calc.) | $I/I_0$ |
|------------|-------------------------|--------------------------|-----------------------|------------------------|---------|------------|-------------------------|--------------------------|-----------------------|------------------------|---------|
| 200        | 11.56                   | 11.55                    | 7.66                  | 7.66                   | 7       | 050        | 32.21                   | 32.23                    | 2.78                  | 2.78                   | 6       |
| 120        | 14.00                   | 14.00                    | 6.32                  | 6.32                   | 15      | 422        | 34.23                   | 34.17                    | 2.62                  | 2.61                   | 14      |
| 220        | 17.25                   | 17.23                    | 5.14                  | 5.14                   | 21      | 440        | 34.91                   | 34.87                    | 2.57                  | 2.57                   | 17      |
| 012        | 22.03                   | 22.06                    | 4.03                  | 4.03                   | 70      | 251        | 36.04                   | 36.01                    | 2.49                  | 2.49                   | 11      |
| 400        | 23.18                   | 23.21                    | 3.83                  | 3.83                   | 9       | 502        | 36.20                   | 36.24                    | 2.48                  | 2.48                   | 16      |
| 212        | 24.91                   | 24.96                    | 3.57                  | 3.57                   | 4       | 360        | 42.88                   | 42.89                    | 2.11                  | 2.11                   | 19      |
| 330        | 25.93                   | 25.97                    | 3.43                  | 3.43                   | 100     | 542        | 44.94                   | 44.93                    | 2.01                  | 2.01                   | 12      |
| 140        | 26.27                   | 26.32                    | 3.39                  | 3.38                   | 5       | 071        | 47.03                   | 47.06                    | 1.93                  | 1.93                   | 8       |
| 240        | 28.21                   | 28.22                    | 3.16                  | 3.16                   | 60      | 270        | 47.37                   | 47.33                    | 1.92                  | 1.92                   | 27      |
| 141        | 28.39                   | 28.41                    | 3.14                  | 3.14                   | 57      | 603        | 48.16                   | 48.16                    | 1.89                  | 1.89                   | 15      |
| 402        | 31.63                   | 31.57                    | 2.83                  | 2.83                   | 6       |            |                         |                          |                       |                        |         |

2.3 固体前驱物的热分解过程与  $\text{ZrWO}_4\text{F}_2$  的制备条件

XRD 相分析表明, 固体前驱物 (1) 的衍射峰明显宽化, 主要衍射峰可以归属于  $\text{Zr}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_6$ ,  $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{WO}_2\text{Cl}_2$ 。因此固体前驱物 (1) 是由超细的上述三种化合物混合组成 (见表 3)。

综合对固体前驱物 (1) 由室温至  $200^\circ\text{C}$  的一段温度区间反应热分析谱图 (见图 1) 的分析和  $200^\circ\text{C}$  保温样品的 XRD 相分析为  $\text{ZrF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (JCPDS: 9-118) 和  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (JCPDS: 20-1324) 的结论表明 (见图 2),  $150^\circ\text{C}$  以前温度区间的连续失重 (3.4% + 7.8%) 和对应于  $113^\circ\text{C}$  强烈的吸热过程使前驱物 (1) 连续地发生了如下反应 (理论失重量为 12.7%):



热分析表明在  $150^\circ\text{C} \sim 610^\circ\text{C}$  之间样品的连续失重 (失重 13.9%) 及对应于此温度区间的

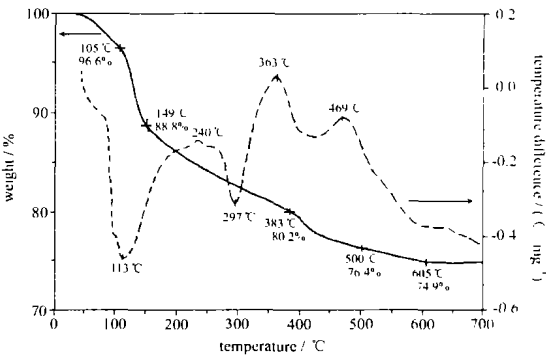


图 1 固体前驱物 (1) 的 DTA (---) 和 TGA (—) 图谱  
Fig. 1 DTA and TGA curves of precursor (1)

热峰 ( $297^\circ\text{C}$ ) 和三个放热峰 ( $240^\circ\text{C}$ ,  $363^\circ\text{C}$ ,  $469^\circ\text{C}$ ) 反映了在这个温度区间发生了剧烈的新的化合物的生成与分解的复杂过程。最终在  $605^\circ\text{C}$  生成了  $\text{ZrWO}_4\text{F}_2$  (理论失重量为 13.3%):

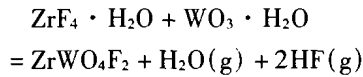


表 3 固体前驱物 (1) 的相分析结果

Table 3 Result of Phase Analysis of the XRD Pattern of Solid Precursor (1)

| solid precursor (1) |                |         | $\text{Zr}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_6$ JCPDS: 32-1491 |         |          | $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ JCPDS: 18-1419 |         | $\text{WO}_2\text{Cl}_2$ JCPDS: 23-1450 |         |       |
|---------------------|----------------|---------|--------------------------------------------------------------|---------|----------|--------------------------------------------------------|---------|-----------------------------------------|---------|-------|
| $2\theta$           | $d/\text{\AA}$ | $I/I_0$ | $d/\text{\AA}$                                               | $I/I_0$ | $hkl$    | $d/\text{\AA}$                                         | $I/I_0$ | $d/\text{\AA}$                          | $I/I_0$ | $hkl$ |
| 12.70               | 6.96           | 79      |                                                              |         |          | 6.80                                                   | 100     | 6.95                                    | 35      | 020   |
| 14.60               | 6.06           | 74      | 6.030                                                        | 72      | 010      |                                                        |         |                                         |         |       |
| 16.40               | 5.40           | 70      | 5.378                                                        | 60      | 110      |                                                        |         |                                         |         |       |
| 17.54               | 5.05           | 86      | 5.038                                                        | 100     | 011      |                                                        |         |                                         |         |       |
| 18.23               | 4.85           | 60      | 4.833                                                        | 69      | 101      |                                                        |         |                                         |         |       |
| 20.57               | 4.32           | 30      | 4.304                                                        | 39      | 011      |                                                        |         |                                         |         |       |
| 22.25               | 3.99           | 10      | 3.976                                                        | 8       | 111      |                                                        |         |                                         |         |       |
| 23.90               | 3.72           | 93      |                                                              |         |          |                                                        |         | 3.70                                    | 100     | 011   |
| 24.56               | 3.62           | 63      | 3.618                                                        | 44      | 101      | 3.67                                                   | 80      |                                         |         |       |
| 25.71               | 3.46           | 59      | 3.456                                                        | 24      | 120, 102 | 3.37                                                   | 30      |                                         |         |       |
| 27.17               | 3.28           | 100     | 3.221                                                        | 2       | 111      | 3.21                                                   | 100     |                                         |         |       |
| 28.35               | 3.15           | 17      | 3.142                                                        | 6       | 110      |                                                        |         |                                         |         |       |
| 30.25               | 2.95           | 13      | 2.954                                                        | 8       | 021      | 3.00                                                   | 10      |                                         |         |       |
| 30.76               | 2.90           | 20      | 2.901                                                        | 22      | 012      |                                                        |         |                                         |         |       |
| 32.24               | 2.77           | 15      | 2.775                                                        | 11      | 112, 112 |                                                        |         | 2.733                                   | 20      | 101   |
| 33.29               | 2.69           | 22      | 2.687                                                        | 15      | 221, 220 |                                                        |         |                                         |         |       |
| 34.17               | 2.62           | 34      | 2.630                                                        | 5       | 111      | 2.58                                                   | 50      |                                         |         |       |
| 35.39               | 2.53           | 31      | 2.531                                                        | 9       | 122, 022 | 2.51                                                   | 30      |                                         |         |       |
| 36.69               | 2.45           | 17      | 2.440                                                        | 8       | 211      | 2.43                                                   | 20      |                                         |         |       |
| 37.91               | 2.37           | 6       | 2.377                                                        | 7       | 222, 221 |                                                        |         |                                         |         |       |
| 40.49               | 2.23           | 16      | 2.225                                                        | 14      | 131, 113 | 2.27                                                   | 10      |                                         |         |       |
| 41.95               | 2.15           | 8       | 2.149                                                        | 9       | 231, 120 |                                                        |         |                                         |         |       |
| 43.02               | 2.10           | 8       | 2.102                                                        | 6       | 112      | 2.07                                                   | 30      |                                         |         |       |
| 43.64               | 2.01           | 9       | 2.010                                                        | 1       | 030      |                                                        |         |                                         |         |       |
| 46.48               | 1.95           | 20      | 1.948                                                        | 14      | 103, 123 | 1.94                                                   | 70      | 1.921                                   | 10      | 002   |
| 48.11               | 1.89           | 17      |                                                              |         |          | 1.85                                                   | 10      |                                         |         |       |

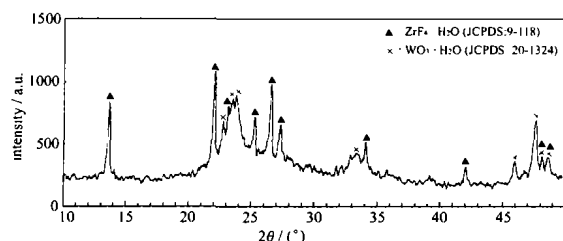


图 2 固体前驱物(1)在 200℃保温所得样品的 XRD 图谱  
Fig. 2 XRD pattern of the product that was obtained by annealing precursor (1) at 473K

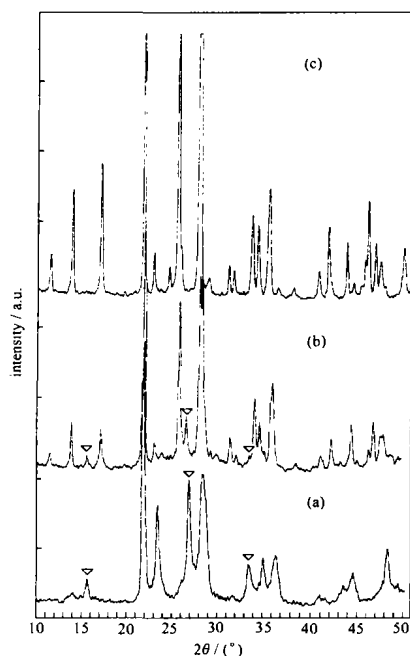


图 3 固体前驱物(2)在 753K (a)和 853K (b)保温的 XRD 图谱; (c)为固体前驱物(1)在 853K 保温 20min 的  $\text{ZrWO}_4\text{F}_2$  纯相的 XRD 图谱  
在(a)和(b)中的▽,表示未知相,其衍射峰强度随温度升高而减小

Fig. 3 XRD Patterns of precursor (2) annealing at 753K (a), 853K (b), and the XRD pattern of phase pure  $\text{ZrWO}_4\text{F}_2$  (c) that was obtained by annealing the precursor (1) at 853K for 20min. ▽ in (a) and (b) denotes peaks of unknown phase which intensity was decreased when the temperature was increased

500℃ ~ 600℃ 之间, TGA 曲线下缓慢、均匀地失重, 表明反应趋于平稳。对固体前驱物(2)在 480℃ 和 580℃ 保温后相分析的结果表明, 在 480℃ 已经有  $\text{ZrWO}_4\text{F}_2$  相生成。并且随着温度的升高, 转化率提高。在 580℃  $\text{ZrWO}_4\text{F}_2$  已经成为主要物相(见图 3)。700℃ 的相分析表明, 该样品已分解为  $\text{WO}_3$ (JCPDS: 20-1324)和  $\text{ZrO}_2$ (JCPDS: 17-923; 37-1484)。根据上述反应过程的分析, 我们将合成保温的温度确定为 580℃。通过监测没有出现  $\text{WO}_3$ (JCPDS: 20-1324)的特征峰( $d = 3.85\text{\AA}$ 、 $3.69\text{\AA}$ 、 $3.75\text{\AA}$ )为标志, 确定保温时间为 20min(见图 3)。如果保温时间延长, 样品将逐渐分解为  $\text{WO}_3$  和  $\text{ZrO}_2$ 。因此  $\text{ZrWO}_4\text{F}_2$  为热力学介稳态, 制备纯相  $\text{ZrWO}_4\text{F}_2$  的关键是控制好灼烧温度和保温时间。温度过高和时间延长都导致  $\text{ZrWO}_4\text{F}_2$  分解为相应的稳定氧化物。

### 参 考 文 献

- [1] ZHAO Xin-Hua(赵新华) *Huaxue Tongbao (Chemistry)*, **1998**, **11**, 19.
- [2] Mary T. A., Evans J. S. O., Vogt T., Sleight A. W. *Science*, **1996**, **272**, 90.
- [3] Kameswan U., Sleight A. W., Evans J. S. O. *Inter. J. Inorg. Mater.*, **2000**, **2**, 333.
- [4] ZHANG Shan-Ying(张山鹰), ZHAO Xin-Hua(赵新华), MA Hui(马辉), WU Xin-You(吴辛友) *Chinese Journal of Chemistry*, **2000**, **4**, 571.
- [5] Hagenmuller P. *Inorganic Solid Fluorides*, Academic Press, **1985**, p205.
- [6] Ismailzade I. H., Ravez J. *Ferroelectrics*, **1978**, **21**, 423.
- [7] (a) Pausewang G., Dehnicke K. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1969**, **369**, 265;  
(b) Pausewang G., Rudorff W. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1969**, **364**, 69.
- [8] Werner P. E., Kriksson L., Wespahl M. *J. Apply. Crystallogr.*, **1985**, **18**, 367.

## The Precursor Route Synthesis and Characteristic of $\text{ZrWO}_4\text{F}_2$

WU Yan<sup>1</sup> ZHAO Xin-Hua<sup>\*·1</sup> MA Hui<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> Department of Chemistry, <sup>2</sup> Analyzing and Testing Center, Beijing Normal University, Beijing 100875)

Zirconium tungsten oxyfluoride,  $\text{ZrWO}_4\text{F}_2$ , was firstly synthesized with the precursor route. The composition of the compound was determined by combining the results of ICP and XPS. The indexed powder X-ray diffraction pattern of this compound indicates that it is a pure phase, orthorhombic crystal system, space group  $D_2^2 = P2_122$  and  $a = 15.32(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 13.877(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 8.42(2) \text{ \AA}$ . Combining the results of the DTA-TGA curves from room temperature to  $700^\circ\text{C}$  and XRD patterns in different temperatures the mechanism was revealed during the solid precursor (1) been heated to  $700^\circ\text{C}$ . The zirconium tungsten oxyfluoride was considered to be a metastable compound. The ascertaining of annealing time and temperature is the key of handling.

**Keywords:** zirconium tungsten oxyfluoride  $\text{ZrWO}_4\text{F}_2$  precursor route synthesis