

利用溶液前体物组合化学方法研究固相体系相关系

杨子良 秦瑞雯 田曙坚 别利剑 林建华*

(稀土材料化学与应用国家重点实验室, 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871)

利用溶液前体物组合化学方法研究了 La-Ca-Mn-O 的相关系。这种合成方法可以完全重现常规固相反应得到的相关系, 表明溶液前体物组合化学是一种研究固态相关系的可靠方法。组合化学方法对于提高寻找新型化合物和研究相关系研究效率方面具有重要意义。

关键词: 组合化学方法 相关系
分类号: O61

组合化学方法是最近发展起来的重要化学实验方法。组合化学方法在有机合成和药物筛选方面的应用, 大大地提高了研究工作效率。近些年, 组合化学方法被应用于无机材料的筛选, 在新型发光材料、超导材料、巨磁阻材料等^[1-3]功能材料的系统筛选中, 显示出了巨大潜力。体系的相关系是固体化学的基础, 也是寻找新型材料的基本依据。目前, 固态体系相关系的研究仍依赖实验, 一个三元相图一般需要合成几十个实验样品, 常需要几个月才能完成。因此, 尽管经过了近百年的积累, 人们只是完成了大部分二元相图和少量三元相图, 更多组分的相关系几乎是空白。

组合化学方法对新材料的筛选十分有效, 但将组合化学方法应用于相关系研究仍有一些困难有待克服, 其中两方面问题非常重要: 合适的合成方法和高效的物相鉴定手段。专门用于组合化学方法的 X-射线衍射仪已经有商品, Bruker 公司的生产的 D8-discover 衍射仪是一种实用、高效检测设备。与药物和材料筛选不同, 相关系研究不需要数目巨大的实验数据。一般情况下, 几十个数据点就可以较完整地描述三元相图, 几百个点就可以描述四元相图。但相关系研究对实验点化学成份的可靠性和反应平衡要求较高。气相沉积法^[2-5]可以用于构建材料数据库, 由于实验点的组成不确定, 并不适用于相关系研究。因此, 需要研究和发展能够较准确描述

体系化学组成的合成方法。我们在本文中选用溶液热解法^[6, 7]合成了 La-Ca-Mn-O 体系样品库, 并利用 X-射线衍射对体系中物相分布进行了研究。我们曾经利用常规方法研究了 La-Ca-Mn-O 的相关系^[8]。这是一个比较复杂的体系, 存在有多种二元化合物和一个三元化合物 $\text{La}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_7$, 是验证组合化学方法可靠性的合适体系。

1 实验部分

反应器设计: 反应器由两块刚玉板构成, 一块为布满长方形小孔的刚玉板, 如图 1 所示, 在多孔板上排列着多个构成矩阵的长方形的小孔, 一块为无孔刚玉板。在实验中, 将多孔板放置在表面光滑平整的无孔板上面, 构成微区反应器。

样品制备: 在 54 个标定重量的 1.5mL 塑料离心管中, 按照图 2 中所示的成份, 分别加入一定体积的 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 与 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液 ($2 \sim 4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。混合均匀后, 称量管内溶液的重量, 并依次加入质量百分比为 30% 的聚乙二醇, 以防止样品间的溅射污染。超声混匀后, 用微量进样器量取适当的体积 (目标产物约 10mg) 加入到反应器中, 在 600℃ 的马弗炉中热解。冷却并压实后, 除去多孔板, 将样品在 900℃ 下恒温 48h, 取出冷却至室温。样品用 D8 discover 衍射仪进行物相分析。由于大多数钙钛矿型氧化物的主要衍射峰集中在 $30^\circ \sim 40^\circ$ 附近, 所以我

收稿日期: 2002-07-15。收修改稿日期: 2002-10-23。

国家自然科学基金资助项目 (No. 20131010)。

* 通讯联系人。E-mail: jhlin@chem.pku.edu.cn

第一作者: 杨子良, 男, 22 岁, 本科生; 研究方向: 固体化学。

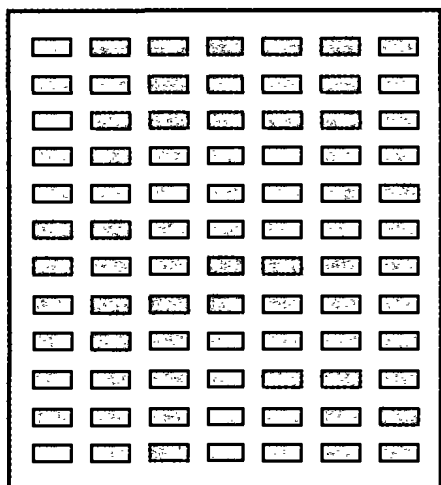


图 1 组合化学反应容器示意图

Fig. 1 Schematic view of the container for the combinatorial chemistry reaction

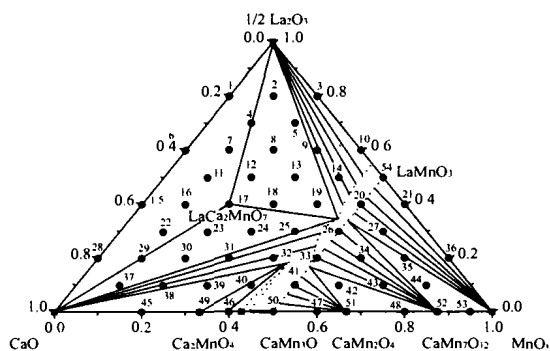
图 2 La-Ca-Mn-O 三元体系中样品点的分布(黑点表示), 图中给出了 900℃ 的相区分布^[8]

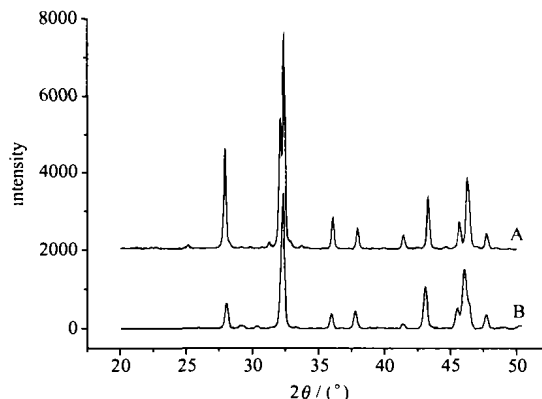
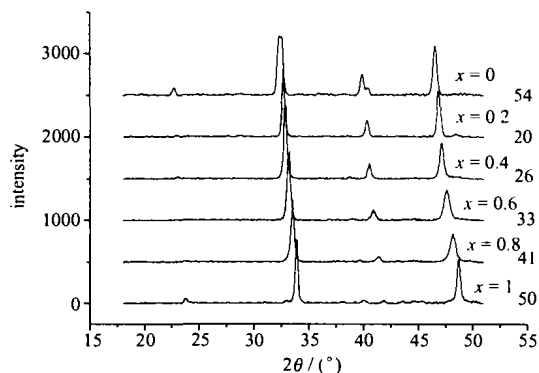
Fig. 2 Distribution of the tested samples in different regions of the La-Ca-Mn-O system (● represents the tested sample). The phase section at 900℃, obtained by the conventional method is included.

们将扫描范围定为 20° ~ 50°。

2 结果与讨论

单相区: 图 3 给出了三元化合物 $\text{La}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_7$ 的 X-射线衍射图。为便于比较, 图中给出了用常规方法合成的 $\text{La}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_7$ 的衍射图。可以看到, 组合化学方法可以很好地重现体系中的三元化合物。图 4 是 LaMnO_3 - CaMnO_3 固溶区样品的 X-射线衍射图。随体系组成改变, 衍射峰位置呈有规律变化, 这与常规方法得到的结果是一致的^[8]。

两相区: 图 5 分别给出了 La-Ca-Mn-O 体系部分

图 3 三元化合物 $\text{La}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_7$ 的 X-射线粉末衍射谱图Fig. 3 Powder XRD patterns of the ternary compound $\text{La}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_7$ (A) synthesized by the conventional method and (B) by the combinatorial technique
两相区中实验样品的衍射图。在所有样品中, 都存在图 4 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 固溶体体系的 X-射线衍射图Fig. 4 Powder XRD patterns of the sample in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ solid solution

相应的两种物相, 而且, 衍射峰的相对强度也能够大致反映了样品中物相的相对比例, 与相图中的组成点吻合很好。

三相区: 图 6 给出 La_2O_3 - CaO - $\text{La}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_7$, La_2O_3 -(LaCa) MnO_3 - $\text{La}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_7$ 和 $\text{La}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_7$ -(LaCa) MnO_3 - CaO 三个三相区中部分样品的 X-射线衍射图。在所有样品中, 都存在相应的三种物相, 与用常规方法得到的相区完全一致。

利用溶液前体物组合化学合成方法可以非常好地反映 La-Ca-Mn-O 体系的相关系。表明我们设计的反应器有效地防止了样品点之间的扩散, 使每个实验点都有确定的组成。当然, 由于所用的样品量很少, 实验点组成的误差要大于常规固相反应方法, 这使单相区中的样品常含有少量的杂相。与传统相关

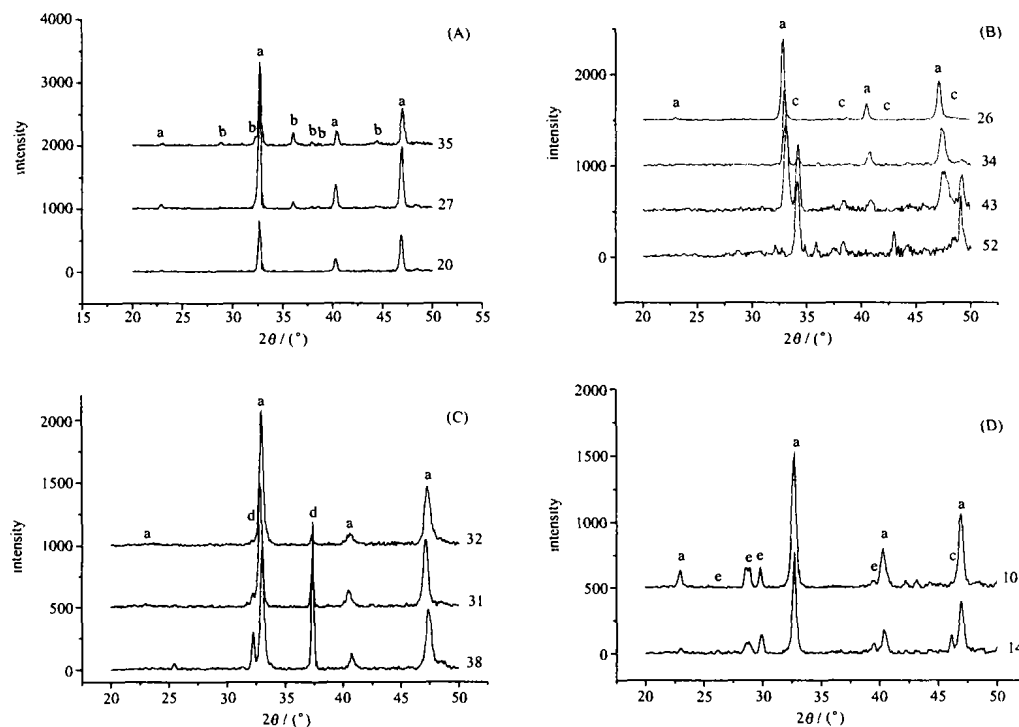


图 5 La-Ca-Mn-O 体系中部分两相区样品的 X-射线衍射图

Fig. 5 Powder XRD patterns of selected samples in two-phase regions of La-Ca-Mn-O system

(A) $(\text{LaCa})\text{MnO}_3\text{-MnO}_3$, (B) $(\text{LaCa})\text{MnO}_3\text{-CaMn}_7\text{O}_{12}$, (C) $\text{CaO}-(\text{LaCa})\text{MnO}_3$,
 (D) $\text{La}_2\text{O}_3-(\text{LaCa})\text{MnO}_3$, The reflection peaks are attributed to (a) $(\text{LaCa})\text{MnO}_3$, (b) Mn_3O_4 ,
 (c) $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$, (d) CaO and (e) La_2O_3 .

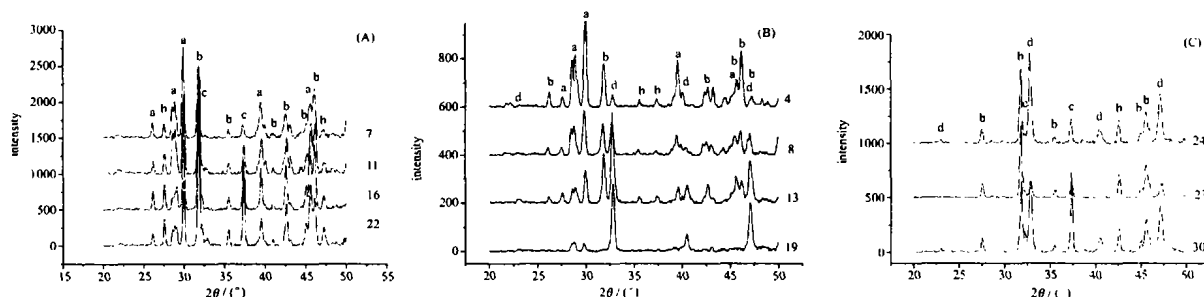


图 6 La-Ca-Mn-O 体系部分三相区中样品的 X 射线衍射图

Fig. 6 Powder XRD patterns of selected samples in the three-phase regions of La-Ca-Mn-O system

(A) $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CaO-La}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_7$, (B) $\text{La}_2\text{O}_3-(\text{LaCa})\text{MnO}_3\text{-La}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_7$, (C) $\text{La}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_7-(\text{LaCa})\text{MnO}_3\text{-CaO}$,
 The reflection peaks are attributed to (a) La_2O_3 , (b) $\text{La}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_7$, (c) CaO and (d) $(\text{LaCa})\text{MnO}_3$.

系研究方法相比, 利用溶液前体物组合化学得到的样品成份的准确度差一些, 但从上述结果看, 溶液前体物组合化学方法已经可以很好地反映相图中的物相和相区分布。而组合化学方法在减少试剂用量和提高工作效率方面的优势是常规方法所无法比拟的。在实际工作中, 可以先利用组合化学方法研究体系中的物相分布, 然后用常规方法重新合成其中

的新化合物, 并进行结构和性质方面的研究。在一般情况下, 溶液前体物组合化学方法所用的样品量约为 10mg, 考虑配样损失, 总量可以控制在几十毫克以内。这对于研究贵重和稀有金属体系非常有利, 应当注意的是利用 D8-discover 衍射仪得到的衍射图与常规衍射图有些差别。常规衍射使用点探测器, 数据是在一条很窄的线上进行积分得到的。

D8-discover 衍射数据是在一定角度的面上进行积分得到的, 因此, 衍射峰的相对强度不同, 在与常规衍射数据进行比较时, 应当注意这个问题。

3 结 论

我们的研究表明, 溶液前体物组合化学方法可以用于固相体系相关关系的研究。这种方法所需设备简单, 试剂消耗少, 应用范围广。这种方法还可以用于快速材料筛选工作, 相信这种方法将在固体化学和材料化学的研究中发挥重要作用。

参 考 文 献

- [1] Akporiaye D. E., Dahl I. M., Karlsson A., Wendelbo R. *Angew. Chem. Int. ED.*, **1998**, **37**, 609.
- [2] Briceno G., Chang H. Y., Sun X. D., Schultz P. C., Xiang X. D. *Science*, **1995**, **270**, 273.
- [3] Danielson E., Devenney M., Giaquinta D. M., Golden J. H., Haushalter R. C., Mcfarland E. W., Poojary D. M., Reaves C. M., Weinberg W. H., Wu X. D. *Science*, **1998**, **279**, 837.
- [4] Xiang X. D., Sun X. D., Briceno G. et al *Science*, **1995**, **268**, 1738.
- [5] Danielson E., Golden J. H., Mc Earland F. et al *Nature*, **1997**, **389**, 944.
- [6] Reddington E., Sapienza A., Gurau B. et al *Science*, **1998**, **280**, 1735.
- [7] Senkan S. M. *Nature*, **1998**, **394**, 350.
- [8] Wang Y. X., Du Y., Qin R. W., Han B., Du J., Lin J. H. *J. Solid. State. Chem.*, **2001**, **237**, 241.

Study on Phase Relationship Through a Combinatorial Chemistry-Method using Solution Precursor

YANG Zi-Liang QIN Rui-Wen TIAN Shu-Jian BIE Li-Jian LIN Jian-Hua*

(College of Chemistry, State Key Laboratory of Rare Earth Material Chemistry and Applications, Peking University, Beijing 100871)

The phase relationship of La-Ca-Mn-O system has been studied by combinatorial chemistry-technique using solution as the precursor. It has been shown that the samples prepared with this method represent the phase-relationship nicely, which demonstrates that the solution precursor method is a reliable method for the phase-diagram study. This technique may have great potential in automated high-throughput screening for new solid state compounds and in establishing for more complex phase diagrams.

Keywords: combinational chemistry-method phase relationship