

ZrW_{0.8}Mo_{1.2}O₈ 立方相和正交相的微波合成及其表征

刘克文¹ 黄 令² 赵新华^{*2}

(¹ 太原师范学院化学系, 太原 030001)

(² 北京师范大学化学系, 北京 100875)

关键词: 微波合成 热致收缩化合物 β -ZrW_{0.8}Mo_{1.2}O₈ 正交相
分类号: O611.4

目前合成具有十分优异的热致收缩(NET: Negative Thermal Expansion)性质的立方 ZrM₂O₈^[1,2](M: W, Mo), 以及它们的 Mo(W)取代物 ZrW_{2-x}Mo_xO₈(0 < x < 2)的方法有高温固相直接合成方法和水合前驱物热分解法。前者的合成温度在 1 100 °C 以上, 因此容易造成组分(WO₃, MoO₃)的升华, 导致组成偏离化学计量比, 甚至出现杂相^[3,4]。后者首先通过溶液反应, 得到符合化学计量比的前驱物, 然后在相对低的温度下(873 K)煅烧, 得到介稳态的立方 ZrW₂O₈ 相。这种方法能够较好地防止 WO₃ 或 MoO₃ 的升华^[2,3,5,6], 对制备立方 ZrMo₂O₈ 和 ZrW_{2-x}Mo_xO₈ 是一种较好的选择。在前驱物热分解法中, 热分解过程是一个较复杂的分步分解过程^[2], 水合前驱物加热脱水首先得到低温正交相, 然后在较高温度下煅烧得到立方相。Evans 等^[7]用 X 射线衍射和中子衍射技术解析了低温 ZrMo₂O₈(LT-ZrMo₂O₈)的晶体结构, 赵新华等^[8]对低温下 ZrW_{1.6}Mo_{0.4}O₈ 的晶体结构用正交结构类型进行了表征。正交 ZrMo₂O₈ 是 ZrMo₂O₈ 化合物新的低温相, 其与高温立方 ZrM₂O₈(M: Mo, W)同样具有热致收缩的性质。

微波法合成 ZrW₂O₈ 及其 Mo 取代物是近年来发展起来的新手段, 微波加热用于合成的特点是在不同深度同时产生热, 这种“体加热”不仅升温快, 而且更均匀, 从而大大缩短了处理材料所需时间, 而且抑制了固相反应中的组分偏析和部分组分升华, 从而提高了材料的均匀性和纯净度^[9]。孔向阳等以

SiC 为微波吸收介质, 用微波辐射加热复合氧化物前驱物的方法制备了 α -ZrW₂O₈(S.G.: P2₁3)^[10]。

根据化学物质在微波场中吸收微波能力的差别^[9]以及微波加热的特点, 选择不同的微波吸收介质将能够控制反应进度, 获得纯净的介稳态化合物。本工作选择不同的吸收介质采用水合前驱物-微波加热法成功地制备了 β -ZrW_{0.8}Mo_{1.2}O₈ 结构类型的高温立方相和介稳的正交相, 并采用 X 射线衍射(XRD)和透射电镜(TEM)技术对其进行了表征。

1 实验部分

1.1 水合前驱物的制备

将 ZrOCl₂·8H₂O (A.R.)、Na₂WO₄·2H₂O (A.R.) 和 Na₂MoO₄·2H₂O (A.R.) 按文献^[6]提供的方法合成水合前驱物, 所得沉淀陈化过夜。用 1.5 mol·L⁻¹ HCl 多次洗涤, 再用蒸馏水洗涤, 离心分离除去 Na⁺和 Cl⁻。沉淀在 105 °C 空气中烘干, 得到纯净的水合前驱物粉末。

1.2 水合前驱物-微波加热法制备 ZrW_{0.8}Mo_{1.2}O₈ 的高温相和低温介稳相

将水合前驱物置于 1 kW、2 450 MHz 多膜腔微波炉内, 采用 MnO₂ 为微波吸收介质, 加热 12 min 后, 自然冷却, 得到了高温相。改用 V₂O₅ 为微波吸收介质, 加热 10 min, 取出并将样品迅速置于保干器中干燥, 得到了低温介稳相。

收稿日期: 2004-03-22。收修改稿日期: 2004-05-23。

国家自然科学基金资助项目(No.29871006), 北京市无机化学重点学科资助项目。

* 通讯联系人。E-mail: xinhua@bnu.edu.cn

第一作者: 刘克文, 男, 53 岁, 副教授; 研究方向: 热致收缩化合物。

1.3 水合前驱物-热分解法制备 $\text{ZrW}_{0.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_8$ 的高温相和低温介稳相

采用文献^[5]提供的方法合成前驱物,将前驱物粉末置于马弗炉内在 450 °C 加热 24 h 以上,炉内退火可得到 β -立方相。在 420 °C 下加热 24 h,取出并将样品迅速置于保干器内干燥,得到了低温介稳相。

1.4 仪器与测试条件

理学 D/max-3A X-ray 多晶粉末衍射仪测定粉末样品的物相,Cu 靶 $K\alpha$ 辐射;Ni 做滤波片,步进扫描,扫描步长 $0.02^\circ(2\theta)$,每步保持时间为 4 s,工作电压 40 kV,工作电流 30 mA。日本产日立 H-600 透射电镜(TEM)观察样品的形貌(加速电压 100 kV, $\lambda=0.0037\text{ nm}$)。法国产 JYULTIMA 电感耦合等离子光谱仪(ICP)。上海产 TG-DTA 连用热分析仪, Al_2O_3 坩埚,空气气氛,升温速度: $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 水合前驱物的表征

ICP 方法测定合成前驱物母液中 Zr、W、Mo 三种元素的浓度 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ (见表 1)。合成前驱物母液中 Zr、W、Mo 三种金属元素的浓度均小于反应物浓度的 2%,从而验证了前驱物中三种金属元素的物质的量之比与投料比为 1.0:0.8:1.2,热重分析峰顶温度为 180.3 °C。失重质量分数 8.9%与热分解反应 $\text{ZrW}_{0.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_7(\text{OH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZrW}_{0.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_8 + 3\text{H}_2\text{O}$ 中失水的质量(10.0%)基本相符。用 PowderX 程序^[11]对水合前驱物的 X 射线衍射数据指标化,结果为四方晶系,晶胞参数: $a_i=1.144\,05(8)\text{ nm}$, $c_i=1.247\,01(2)\text{ nm}$, $M_{20}=11$, $F_{20}=10$;空间群为 $I4_1cd$ 。这个结果与文献值 $a_i=1.145\,63(4)\text{ nm}$, $c_i=1.249\,79(6)\text{ nm}$ ^[6]基本符合。因此水合前驱物的化学式为 $\text{ZrW}_{0.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_7(\text{OH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

表 1 $\text{ZrW}_{0.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_7(\text{OH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 组成的测定

Table 1 Ratio of Metal Elements in $\text{ZrW}_{0.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_7(\text{OH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

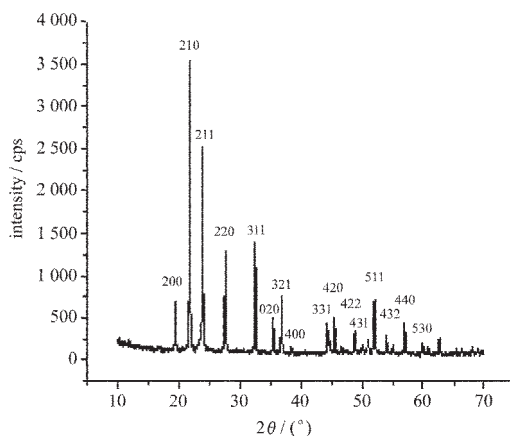
	Zr	W	Mo
amount of substance / mol	0.025	0.020	0.030
concentration of mother liquid / ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	35.09	89.32	64.40
ratios of the metal elements	1.00	0.798	1.197

2.2 $\text{ZrW}_{0.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_8$ 的物相分析

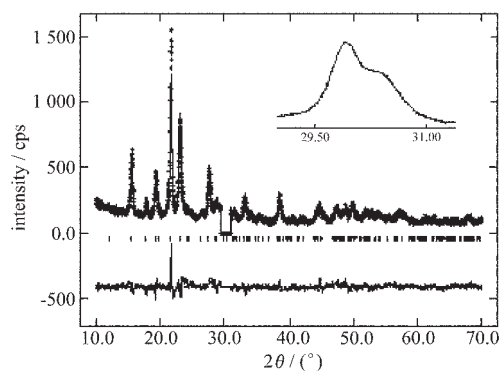
图 1(a)是水合前驱物微波加热制得的高温 $\text{ZrW}_{0.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_8$ 的 XRD 指标化谱图,以立方 $\beta\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ 为结构模型,用 SOS II 程序^[12]将其指标化,计算出

立方相的晶胞参数为: $a_c=0.912\,9(8)\text{ nm}$, $V_c=0.760\,7\text{ nm}^3$ 。与文献报道 $\beta\text{-ZrW}_{0.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_8$ 的晶胞参数^[6]($a_c=0.913\,02(4)\text{ nm}$ (293 K), $V_c=0.761\,099\text{ nm}^3$)一致。

我们用 PowderX^[11]程序对正交相 $\text{ZrW}_{0.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_8$ 进行了指标化,结果为正交晶系, $a=0.912\,6\text{ nm}$, $b=0.732\,2\text{ nm}$, $c=0.585\,8\text{ nm}$; $V=0.391\,4\text{ nm}^3$, $M_{20}=12$, $F_{20}=11$ 。Evans 等^[7]解析了 LT- ZrMo_2O_8 的晶体结构,其空间群为 $Pmn2_1$,晶胞参数为 $a=0.587\,9\text{ nm}$, $b=0.731\,6\text{ nm}$, $c=0.913\,9\text{ nm}$; $V=0.393\,1\text{ nm}^3$ 。赵新华等^[8]对正交 $\text{ZrW}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_8$ 相进行了分析,其空间群与 LT- ZrMo_2O_8 相同,晶胞参数为 $a=0.591\,7\text{ nm}$, $b=0.727\,3\text{ nm}$, $c=0.914\,8\text{ nm}$; $V=0.393\,6\text{ nm}^3$ 。由于我们注意到正交相 $\text{ZrW}_{0.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_8$ 的 XRD 谱图与 LT- ZrMo_2O_8 和正交 $\text{ZrW}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_8$ 的 XRD 谱图相似,因此我们以 LT- ZrMo_2O_8 ^[7]为结构参考模型,用 GSAS 程序^[13]的 Rietveld 方法拟合 $\text{ZrW}_{0.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_8$ 正交相的 XRD 数据。拟合谱图见图 1(b)。在制备过程中,我们发现正交相 $\text{ZrW}_{0.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_8$ 在空气中放置,极易吸收空气中的水分而产生 $\delta'\text{-ZrW}_{0.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_8$ ^[14],表现在 $29.5^\circ\sim 31.0^\circ(2\theta)$ 间的单峰有所展宽(见图 1(b)中的插图)。因此在使用 GSAS 程序拟合时,为保证计算结果的准确性,扣除 $29.5^\circ\sim 31.0^\circ$ 之间的数据。在起始结构模型中,Mo 原子的晶体结构位置由 W/Mo 按照化合物的化学计量系数比例 0.4/0.6 随机占据。所拟合的结构参数包括金属原子的原子位置和温度因子,其中占据相同位置的 W 和 Mo 的各向同性温度因子和原子位置分别加以限制条件。同时拟合的峰形参数包括晶胞参数,背景参数,零点,和峰形函数参数。精化的结果是:残差因子 $R_p\%=9.37$; $wR_p\%=11.81$;空间群: $Pmn2_1$ 。正交相晶胞参数为 $a_o=0.597\,1(9)\text{ nm}$, $b_o=$



(a) indexed results of $\beta\text{-ZrW}_{0.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_8$



(b) observed (+) calculated (full line) and difference curves (lower trace) for orthorhombic phase.

Allowed reflections are indicated by lower marks. The angle range from 29.5° to 31.0° is excluded from being refined because of peak broadening just as the inserted figure.

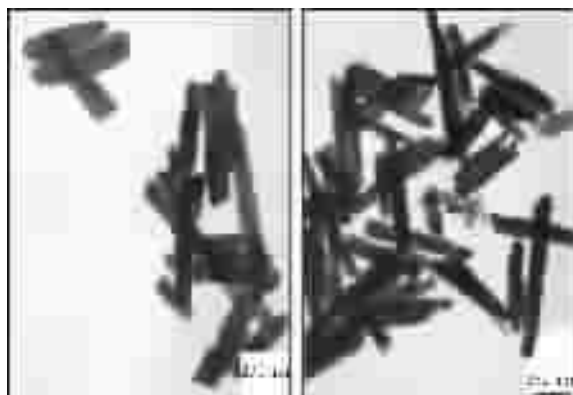
图 1 前驱物-微波加热法制备的 $\text{ZrW}_{0.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_8$ 的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of $\text{ZrW}_{0.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_8$ prepared by precursor-microwave route

$0.730\,6(1)\,\text{nm}$, $c_o=0.912\,7(1)\,\text{nm}$, $V_o=0.398\,2\,\text{nm}^3$; $d_x=4.016\,\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

2.3 TEM 形貌分析

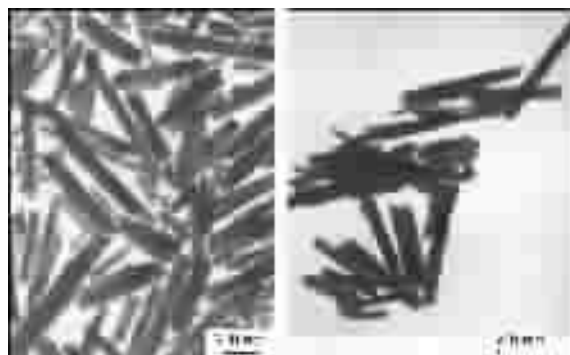
图 2、图 3 分别是微波和常规 (马弗炉) 合成的 β -立方相和正交相的 TEM 照片, 从照片可看出两种方法合成的样品都是由细长的棒状结晶团聚而成。微波合成样品的棒状结晶长约为 300~500 nm, 宽约为 60~70 nm。常规合成样品的棒状结晶长约 400~700 nm, 宽约为 70~80 nm。



(a) $\beta\text{-ZrW}_{0.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_8$ (b) orthorhombic phase

图 2 前驱物-微波加热制备的 $\text{ZrW}_{0.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_8$ 透射电镜照片

Fig.2 TEM images of $\text{ZrW}_{0.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_8$ prepared by precursor-microwave route



(a) $\beta\text{-ZrW}_{0.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_8$ (b) orthorhombic phase

图 3 前驱物-微波加热制备的 $\text{ZrW}_{0.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_8$ 透射电镜照片

Fig.3 TEM images of $\text{ZrW}_{0.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_8$ prepared by precursor-heated route

3 结 论

水合前驱物微波加热分解法制备 Mo 取代的 ZrW_2O_8 保持了前驱物合成法的优点, 使反应物在分子水平上充分、均匀混合, 具有相当高反应活性和较低的反应活化能。后期微波“体加热”, 加热均匀, 大大缩短了合成时间。有利于克服 W、Mo 两组分氧化物升华温度差别较大, 反应过程中容易偏离化学计量比的问题。微波加热升温快, 有利于反应过程中的介稳相, 正交 $\text{ZrW}_{0.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_8$ 的晶体稳定形成, 提高了介稳相的纯度, 是一种制备中间相固体纯化合物的方法。

参 考 文 献

- [1] Mary T. A., Evans J. S. O., Vogt T. et al. *Science*, **1996**, **272**, 90.
- [2] Lind C., Wilkinson A. P., Rawn C. J. et al. *J. Mater. Chem.*, **2001**, **11**, 3354.
- [3] Kameswari U., Sleight A. W., Evans J. S. O. *Int. J. Inorg. Mater.*, **2000**, **2**, 333.
- [4] Auary M., Quarton M., Leblanc M. *Acta Cryst.*, **1995**, **c51**, 2210.
- [5] Closmann C., Sleight A. W. *J. Solid State Chem.*, **1998**, **139**, 424.
- [6] ZHANG Shan-Ying(张山鹰), ZHAO Xin-Hua(赵新华), MA Hui(马 辉) et al. *Zhongguo Huaxue(Chin. J. Chem.)*, **2000**, **18**(4), 571.
- [7] Allen S., Warmingham N. R., Gover R. K. B. et al. *Chem. Mater.*, **2003**, **18**, 3406.
- [8] ZHAO Xin-Hua(赵新华), HUANG Ling(黄 令), LIU Peng-

- Hui(刘鹏辉) et al. *Zhongguo Huaxue(Chin. J. Chem.)*, **2003**, **21**,1529.
- [9] JIN Qin-Han(金钦汉) et al. *Microwave Chemistry*(微波化学), Beijing: Science Press, **1999**,p13~20.
- [10] KONG Xiang-Yang(孔向阳), WU Jian-Sheng(吴建生), ZENG Zhen-Peng(曾振鹏) *Guisuanyan Xuebao(J. Chinese Ceramic Society)*, **1999**,**27**,265.
- [11] Dong C. J. *Appl. Crystallogr.*, **1999**,**32**,838.
- [12] Soose J., Meyer G. *SOS: Programm zur Auswertung von Guinier-Aufnahmen*, Giessen: Justus-Liebig-University, **1980**.
- [13] Larson A. C., Dreele V., Lance R. B. *Los Alamos National Lab*, Los Alamos, NM, **1994**.
- [14] ZHAO Xin-Hua, WANG Qi, MA Hui *Chem. Res. Chinese U.*, **2002**,**18**(3),233.

Microwave Synthesis and Characterization of Both Cubic and Orthorhombic $\text{ZrW}_{0.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_8$

LIU Ke-Wen¹ HUANG Ling² ZHAO Xin-Hua^{*2}

(¹Department of Chemistry, Taiyuan Teachers' College, Taiyuan 030001)

(²Department of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875)

Both the cubic and orthorhombic $\text{ZrW}_{0.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_8$ were prepared by precursor-microwave route. The cubic phase belonged to $\beta\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ structure type and the orthorhombic phase was refined with the structural model of $\text{LT-ZrMo}_2\text{O}_8$ by the Rietveld method. The orthorhombic phase belonged to $Pmn2_1$ space group and the cell parameters were $a_o=0.597\ 1(9)$ nm, $b_o=0.730\ 6(1)$ nm, $c_o=0.912\ 7(1)$ nm, $R_p\%=9.37$; $wR_p\%=11.81$. The TEM images were also given. The comparison was made between precursor-heated and precursor-microwave routes. Metastable polymorphic phase was favorably formed by the latter method.

Keywords: microwave route NTE compound $\beta\text{-ZrW}_{0.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_8$ orthorhombic phase

欢迎订阅 2005 年《无机化学学报》

《无机化学学报》是中国化学会主办的学术期刊,以研究论文、研究快报、研究简报和综述等栏目报导我国无机化学及其相关领域的最新研究成果和国内外最新研究动态。

本刊所刊论文均为美国“科学引文索引”(SCI-E, CCI)、“化学文摘”(CA)和“中国学术期刊文摘”、“中国化学化工文摘”、“中国无机分析化学文摘”、“中国科学引文数据库”等国内外数据库和文摘刊物所摘引。

本刊 SCI 影响因子 0.494(2002 年)、0.535(2003 年),中国科技期刊影响因子 0.913(2002 年),居我国化学类期刊前列。

《无机化学学报》为月刊,大 16 开,正文 144 页。每期定价 20.00 元,全年定价 240.00 元。本刊由各地邮局征订,邮发代号:28-133。也可直接向编辑部订阅。

编辑部地址:南京大学化学楼,邮编:210093。

电话:025-83592307。

<http://wjhxxb.nju.edu.cn>

E-mail: wangjx@netra.nju.edu.cn