

Dawson 结构 $(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 纳米粉体的室温固相合成及形成机理

周立群^{1,2} 孙聚堂^{*,1} 王驰伟¹ 王 峥²

(¹ 武汉大学化学与分子科学学院, 武汉 430072)

(² 湖北大学化学与材料科学学院, 武汉 430062)

摘要: 以 $\text{H}_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62} \cdot 23\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为原料, 首次采用室温固相反应合成出 $(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 纳米粉体, 并运用元素分析、FTIR、XRD、TEM、TG-DTA 和 BET 等技术对其组成、结构和性能进行了表征。发现 $(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 纳米粉体平均粒径为 40 nm, 保留着杂多阴离子的 Dawson 结构, 具有 Dawson 结构的特征衍射峰, 比表面积为 $143.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 在 445 °C 以下杂多阴离子有良好的热稳定性。在该固相反应中, 研磨和放热反应热能可加速反应物分子的扩散速率和生成物分子的成核速率, 使产物粒径减小; 反应物含有结晶水和生成物 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 对形成小粒径的 $(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 纳米粉体起关键作用。

关键词: 纳米 $(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; Dawson 结构; 室温固相反应; 性能; 机理

中图分类号: O613.62; O614.61+2; O643.13+3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)02-0207-05

Preparation and Formation Mechanism of Dawson Structure $(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ Nano-powders by Solid State Reaction at Room Temperature

ZHOU Li-Qun^{1,2} SUN Ju-Tang^{*,1} WANG Chi-Wei¹ WANG Zheng²

(¹ College of Chemistry and Molecular Science, Wuhan University, Wuhan 430072)

(² Faculty of Chemistry and Material Science, Hubei University, Wuhan 430062)

Abstract: $(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ nano-powders were prepared by the solid state reaction of $\text{H}_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62} \cdot 23\text{H}_2\text{O}$ with $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ at room temperature. The nano-powders were characterized by elemental analysis, FTIR, XRD, TEM, TG-DTA and BET techniques. The experimental results indicate that the nano-powders were found still to exhibit Dawson structure and had the mean grain size of 40 nm and BET specific surface area of $143.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. The heteropolyanion had a higher thermal stability at a temperature below 445 °C. In this solid state reaction, grinding and reaction thermal energy could accelerate the speed of reactant molecular diffusion and product molecular nucleation while decreasing the particle's size, water of crystallization of reactants and product $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ played a key role in forming the small size $(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ nano-powders.

Key words: nano $(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; Dawson structure; solid state reaction at room temperature; properties; mechanism

多金属氧酸盐具有奇异的笼形结构和特殊的化学、物理性质, 在催化、生物、药物和材料科学等领域引起广泛关注^[1-4], 对这类纳米材料的合成, 近年来

受到研究者的重视^[5], 但文献报道较少, 而对反应机理的探讨则更少。在众多的纳米材料合成方法中, 室温固相合成法能一步合成各种纳米粉体, 具有不使

收稿日期: 2004-08-03。收修改稿日期: 2004-11-18。

国家自然科学基金项目(No.20471044)、湖北省教育厅重点项目(No.2003A009)资助。

*通讯联系人。E-mail: jtsun@whu.edu.cn

第一作者: 周立群, 男, 38 岁, 博士研究生, 副教授; 研究方向: 无机材料化学。

用溶剂、不污染环境、节省能源、操作简便、选择性好、产率高等优点,显示出巨大潜力^[6,7]。

Dawson结构的杂多化合物具有选择性高、催化性能好、再生速度快等特点^[8],其中钼杂多化合物是氧化性最强的一类化合物,其氧化性源于多阴离子中最高氧化态的 Mo 配位原子。作为多电子受体,钼杂多化合物在催化氧化、高选择性的反应中具有十分重要的意义,其还原态可被分子态 O₂ 可逆的氧化到氧化态并保持其结构骨架不变。杂多酸铵盐因粒子小,比表面积和孔径大,酸强度高,质子能均匀分布于催化剂表面,有较多的表面酸中心,且不溶于水,是一种理想的固体酸催化材料^[9]。具有纳米级 Dawson结构的 (NH₄)₆P₂Mo₁₈O₆₂ 则呈现出更高的催化活性和选择性。但至今还未见到 (NH₄)₆P₂Mo₁₈O₆₂ 纳米粒子的合成报导。本文采用 H₆P₂Mo₁₈O₆₂·23H₂O 和 (NH₄)₂C₂O₄·H₂O 为原料,室温固相反应合成出 (NH₄)₆P₂Mo₁₈O₆₂·12H₂O 纳米粉体,对其组成、结构和性能进行了表征,并讨论了化学反应过程和机制。

1 实验部分

1.1 纳米(NH₄)₆P₂Mo₁₈O₆₂·12H₂O 的合成及分析

取原料 H₆P₂Mo₁₈O₆₂·23H₂O^[10](稍过量)和 (NH₄)₂C₂O₄·H₂O(均为分析纯),按物质的量之比 1.1:3,置于玛瑙研钵中充分混匀研磨,约 6 min 左右,粉末转为橙黄色粘稠状,研磨 30 min 后逐渐变干,将混合物转移至高速离心试管中,无水乙醇作溶剂,反复洗涤至无杂质离子。在混合物中,除纳米粒子不溶于无水乙醇以外,其他化合物均能溶解,因此洗涤后产物纯净。在干燥剂下真空干燥数小时,得到橙黄色纳米 (NH₄)₆P₂Mo₁₈O₆₂·12H₂O 粉体,产率为 61%。由 ICP-AES 测定纳米粉体中 P、Mo 含量;甲醛法测定 NH₄⁺ 含量;TG-DTA 确定结晶水含量。分别得到实测值(%):P,2.06;Mo,55.34;NH₄⁺,3.56;H₂O,7.03;按 (NH₄)₆P₂Mo₁₈O₆₂·12H₂O 计算的理论值(%):P,2.00;Mo,55.62;NH₄⁺,3.48;H₂O,6.96。实测值与理论值相吻合。

1.2 (NH₄)₆P₂Mo₁₈O₆₂ 常规粉体制备

用去离子水分别配制浓度为 0.5 mol·L⁻¹ 的 H₆P₂Mo₁₈O₆₂ 溶液和 0.5 mol·L⁻¹ 的 NH₄Cl 溶液,按体积比 1:3 混合,搅拌,立即有橙黄色沉淀生成。无水乙醇洗涤,真空干燥,得到常规粉体 (NH₄)₆P₂Mo₁₈O₆₂。

1.3 表征技术

FTIR 分析:用 PE 公司 Spectrum One 型傅里叶

变换红外光谱仪(KBr 压片)测定杂多阴离子的结构。

XRD 分析:用日本理学公司 D/max-3C 型 X 射线衍射仪,测定纳米粉体和常规粉体的晶体结构。铜靶, Cu Kα(λ=0.154 06 nm),石墨弯晶单色器,工作电压 40 kV,电流 20 mA,量程为 2.0 K,扫描速度 2°·min⁻¹。

TEM 形貌分析:采用日本日立公司 H-7000FA 透射电子显微镜,测试粒子的形貌和平均粒径。加速电压为 75 kV,铜网(0.049 mm)。

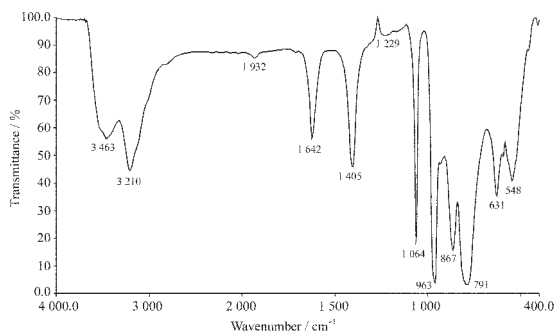
TG-DTA 分析:用美国 PE 公司 TGA-7 型热分析仪(N₂ 气氛,升温速率为 10 °C·min⁻¹)确定纳米粉体的结晶水含量和热稳定性。

BET 比表面积分析:由美国麦克公司 Gemini 2360 V5.00 型全自动快速比表面分析仪,测试纳米粉体的比表面积。低温(77 K)N₂ 吸附,根据相对压力(P/P₀) 在 0.05~0.3 之间的吸附数据计算比表面积,测定前,样品在真空下于 373 K 处理 3 h。

2 结果与讨论

2.1 纳米粉体的结构、形貌及晶粒尺寸研究

Dawson 结构的 P₂Mo₁₈O₆₂⁶⁻ 杂多阴离子,可看作是由 Keggin 结构的杂多阴离子 PMo₁₂O₄₀³⁻ 衍生而来。典型的 Keggin 结构 PMo₁₂O₄₀³⁻ 是由 1 个 PO₄ 四面体和 4 个 Mo₃O₁₃ 环绕而成,其中 Mo₃O₁₃ 三聚体是由 3 个共边的 MoO₆ 八面体所组成。当从 3 个 Mo₃O₁₃ 中分别移去 1 个 MoO₆ 八面体时,得到 1 个 Dawson 结构的半单元 PMo₉O₃₄,2 个半单元通过共用 6 个氧原子组合而成 1 个 2:18 系列的 Dawson 结构 P₂Mo₁₈O₆₂⁶⁻。所有原子结合成笼形结构,骨架以共价键相连,因此在化学反应过程中,杂多阴离子结构(一级结构)较稳定,一般不易改变。而二级结构(即结晶水)稳定性较差,易受外界条件的影响发生变化。体积较大的抗衡离子(NH₄⁺)形成的杂多酸盐二级结构相对较为稳定^[11]。图 1 给出了 (NH₄)₆P₂Mo₁₈O₆₂·12H₂O 纳米粉体的 FTIR 图谱,在指纹区 700~1 100 cm⁻¹ 范围内有明显的 Dawson 结构杂多阴离子的 4 个特征吸收峰:ν_{as}(P-O_a):1 064 cm⁻¹、ν_{as}(Mo=O_d):963 cm⁻¹、ν_{as}(Mo-O_b-Mo):867 cm⁻¹、ν_{as}(Mo-O_c-Mo):791 cm⁻¹。此外,在 1 405 cm⁻¹ 和 3 210 cm⁻¹ 处有 NH₄⁺ 的 N-H 伸缩振动峰。在 1 624 cm⁻¹ 和 3 463 cm⁻¹ 处有结晶水分子的 HOH 弯曲振动峰及 O-H 对称和反对称伸缩振动峰。这表明反应后获得的纳米粉体仍然保留着 Dawson 型杂多阴离子的基本结构,为铵盐,并含有

图1 纳米 $(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 的 FTIR 图谱Fig.1 FTIR spectra of $(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ nano-powders

结晶水。

图2为纳米 $(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 的 XRD 图谱。与水相沉淀法制得的常规粉体图谱对照,两者衍射角(2θ)和晶面间距(d)均吻合,表明纳米粉体的物相与常规粉体物相一致,固相化学反应完全。比较半峰宽 (width) 值,发现纳米粉体的衍射峰均有一定程度的宽化,这种展宽现象是由于晶粒尺寸减小到纳米尺度时,衍射晶面数目有限的缘故^[12]。应用 Scherrer 公式: $D = K\lambda / (\beta \cdot \cos\theta)$, 由衍射峰半高宽计算晶粒尺寸,得到平均粒径为 40.3 nm。

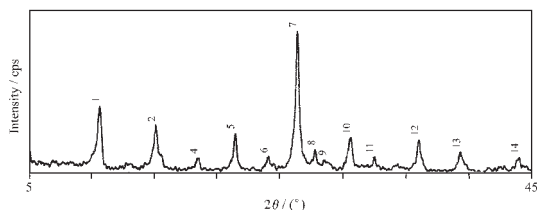
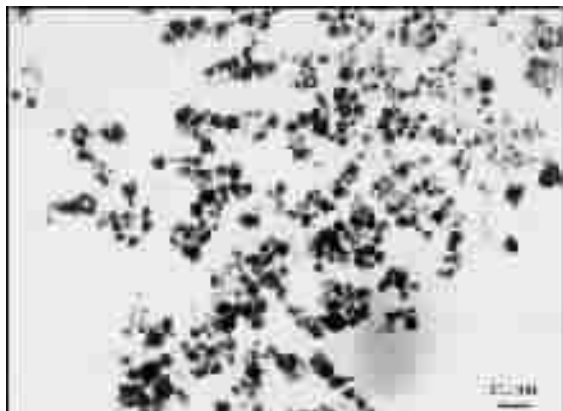
图2 纳米 $(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}$ 的 XRD 图谱Fig.2 XRD pattern of $(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}$ nano-powders

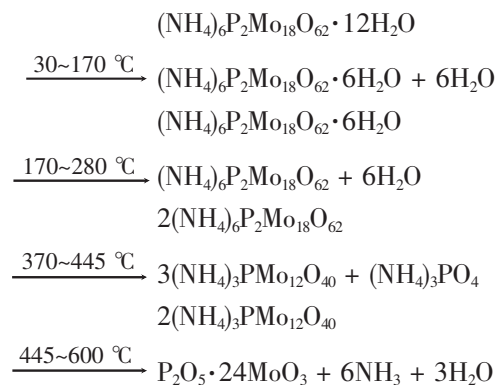
图3为纳米 $(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 的透射电镜照片。可以看出粒子类球形,颗粒分布均匀,分散性

图3 纳米 $(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}$ 的透射电镜照片Fig.3 TEM photograph of $(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}$ nanoparticles

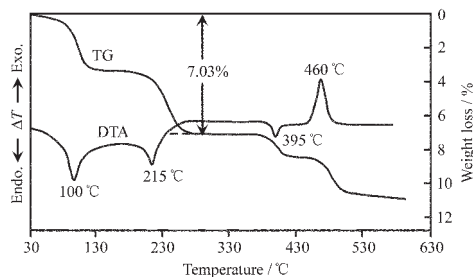
较好,粒径分布范围在 30~80 nm,用统计方法求得平均粒径约 50 nm。这与 XRD 计算结果基本吻合。 $(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 的粒径之所以很小,是与该反应的实验条件,如反应物含有结晶水、反应开始研磨、反应为放热反应且反应速度快、生成物 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 能抑制晶核的生长和团聚等因素有关。

2.2 纳米粉体的 TG-DTA 分析

图4给出了纳米 $(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 在氮气气氛中的 TG 和 DTA 曲线。其热分解反应明显分为 4 个阶段。在 DTA 曲线上,位于 100 °C 和 215 °C 处有明显的失去结晶水的吸热峰(不是失去 NH_3 , 因为将固体加热至 280 °C 时仍不能使湿润的红色石蕊试纸变蓝,证实无 NH_3 逸出),对应 TG 曲线第 1 和第 2 阶段的失重为 7.03%,是失去 12 个水分子(计算值 6.96%)。在 395 °C 处还有一个吸热峰,该峰归于 Dawson 结构转化为 Keggin 结构的吸热峰^[10]。在 TG 曲线上位于 370~445 °C 范围内失重 2.39%(计算值 2.40%),相当于 2 个 Dawson 结构的 $(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}$ 失去 1 个 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 分子,生成 Keggin 结构的 $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 。在 460 °C 处的放热峰是杂多阴离子分解所致,对应 TG 曲线第 4 个失重阶段。其分解反应可表示如下:



以上结果表明 Dawson 结构的 $(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}$ 有

图4 $(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 纳米粉体的 TG-DTA 谱图Fig.4 TG-DTA curves of $(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ nano-powders

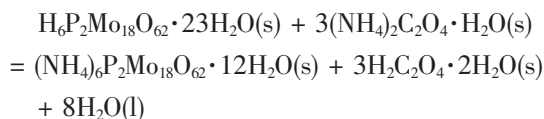
较高的热稳定性。

2.3 BET 比表面积

本实验对 $(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 纳米粉体采用 BET 氮吸附法测其比表面积。测定前先将产物在真空以及 373 K 条件下脱气处理 3 h, 以清除固体表面上原有的吸附物, 用低温(-196 °C) N_2 吸附, 在 P/P_0 为 0.05~0.3 之间, 测得单分子层饱和吸附体积 V_m 为 $33.07 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, 根据比表面积计算公式: $S_g = 4.353 V_m$, 求得纳米粉体的 BET 比表面积为 $143.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 此结果与常规粒子多酸盐比表面积($1 \sim 10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)^[9]相比, 纳米粒子因粒径小, 比表面积比常规颗粒高出 10 倍左右。

2.4 反应历程

产物的生成反应可表示为



室温下, 由于反应物含有结晶水, 开始研磨时结晶水先脱去, 起到介质作用, 使反应容易发生。生成产物后部分结晶水被结合。当两固体反应物充分研磨时, 一方面使固体颗粒直径减小, 增大了反应物分子间的接触面积和碰撞次数; 另一方面为反应开始提供了一定的热能, 使产物分子层生成。

为了使反应继续进行, 反应物分子间以扩散方式跨越生成物界面进行物质运输, 而这种扩散对大多数固体是较慢的。要使产物成核, 必须满足反应物集积到一定程度和需要一定温度, 只有高于这一温度反应才能进行。这种固体反应物间的扩散及产物的成核过程均受到温度的显著影响, 温度越高, 扩散越快, 产物成核越快。在 $\text{H}_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}$ 与 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的反应中, 我们发现研磨 6 min 左右, 即由粉末变成橙黄色粘稠物, 同时伴随有较多热量放出, 研磨 30 min 后, 固相物变干。根据等温等压下热力学状态方程 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, 该固相反应中反应物为固相, 生成物为固相和少量液相水, 因此反应前后熵改变很小, ΔS 几乎为零。反应能自发进行的前提条件为 $\Delta G < 0$, 所以该反应焓变 $\Delta H < 0$, 是放热反应。这些热使得反应物分子间扩散和反应, 同时使产物成核、结晶, 并形成颗粒。这便是热能在固相反应中的贡献。

固相反应中, 成核速率大于核生长速率时, 才能获得纳米粒子。在 $\text{H}_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}$ 与 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的反应中, 能够获得 $(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}$ 纳米粒子与下列因素有关: 一方面由于反应物含有结晶水, 通过研磨和初始

反应, 便形成了无数微小的水池, 反应物在水池中溶解并反应, 生成了 $(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。由于该产物难溶于水, 便立即析出晶体, 由于水池的大小限制, 导致生成物晶粒为纳米级。另一方面, 由于 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶解度小, 随反应的进行, 水池中生成物 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 逐渐饱和, 析出 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体(由于 $(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}$ 为橙黄色, 反应过程中难以观察到 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 白色晶体析出), 在 $(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的表面形成阻隔层, 抑制纳米粒子的进一步生长和团聚。其结果使晶体成核速度远大于晶核生长速度, 导致产物晶粒很小, 可见结晶水和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在纳米 $(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 的形成过程中起关键作用。

3 结 论

(1) 室温固相法是一种合成纳米材料的有效方法。采用此法成功地制备出具有 Dawson 结构的 $(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 纳米粉体, 颗粒分布较均匀, 平均粒径为 40 nm, 比表面积大, 热稳定性高, 具有催化应用价值。

(2) 在该固相反应中, 研磨产生的热能, 使固体物发生初始反应, 反应放热可加快固体反应物分子扩散速率和产物分子成核速率, 使晶粒尺寸减小; 结晶水能形成无数微小的反应水池, 限制了产物粒子的晶粒尺寸大小, 同时生成物 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 抑制产物粒子的进一步生长和团聚, 两者对形成纳米 $(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 起关键作用。

参考文献:

- [1] Pope M T, Muller A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1991**, *30*: 34~48
- [2] Pope M T, Muller A. *Polyoxometalates: From Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity*. Kluwer Academic Publishers: Dordrecht. The Netherlands, **1994**.
- [3] Yamase T. *Chem. Rev.*, **1998**, *98*(1):307~325
- [4] Mizuno N, Misono M. *Chem. Rev.*, **1998**, *98*(1):199~217
- [5] YOU Wan-Sheng(由万胜), WANG Yi-Bo(王轶博), WANG En-Bo(王恩波), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chin. Univ.)*, **2000**, *21*(11):1636~1638
- [6] YU Jian-Qun(俞建群), JIA Dian-Zeng(贾殿赠), ZHENG Yu-Feng(郑毓峰). *Wuji Huaxue Xuebao (Chin. J. Inorg. Chem.)*, **1999**, *15*(1):95~98
- [7] ZHOU Yi-Ming(周益明), Xin Xin-Quan(忻新泉). *Wuji Huaxue Xuebao (Chin. J. Inorg. Chem.)*, **1999**, *15*(3):273~292

- [8] SHUM W P. *Eur. Pat. Appl.*, **1982**, Ep63:956A
- [9] WEN Lang-You (温朗友), MIN En-Ze (闵恩泽). *Shiyou Huagong (Petrochemical Technology)*, **2000**, 29(1):49~55
- [10] WU Tong-Hao (吴通好), LI Jian-Qing (李建庆), YANG Hong-Mao (杨洪茂), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chin. Univ.)*, **1991**, 12(10):1373~1377
- [11] HU Chang-Wen (胡长文), GAO Li-Juan (高丽娟), WANG En-Bo (王恩波). *Huaxue Yanjiu Yu Yingyong (Chem. Res. Appl.)*, **1995**, 7:341~350
- [12] Klug H P, Alexander L E. *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*. New York: John Wiley & Sons Press, **1974**. Chapter 9