

从 P-Mo(V)杂多化合物合成多形貌 Al_{13} 基钼酸盐晶体

张渊明* 杨发达 李 红 唐 渝 杨 骏

(暨南大学化学系, 广州 510632)

摘要: 以 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 3 种杂多化合物为钼源, 采用直接混合后陈化的方法合成了多形貌 Al_{13} 基钼酸盐晶体, 相应 Al_{13} 基钼酸盐晶体的形貌和尺寸分别是斜方三棱柱形($80 \mu\text{m} \times 30 \mu\text{m}$)、星形($30 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$)和叶片形($500 \mu\text{m} \times 150 \mu\text{m}$)。粉末 X 射线衍射结果表明这 3 种多形貌 Al_{13} 基钼酸盐晶体结晶较好, 在 2θ 为 6.65° 、 8.00° 和 14.16° 处都有强而尖锐的衍射峰。而以 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为钼源时只能制得无定形簇合物。根据 ICP、FTIR 和 TG/DTG 结果给出多形貌的 Al_{13} 基钼酸盐晶体的化学简式为 $\text{Na}[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}][\text{MoO}_4]_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 。初步探讨了 Al_{13} 基钼酸盐晶体的形成机理。

关键词: Al_{13} 聚离子; 杂多化合物; 钼酸盐晶体; 晶体生长

中图分类号: O614.3¹; O614.61²

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)05-0626-07

Al_{13} Based Molybdate Crystals with Multimorphologies Synthesized from P-Mo(V) Heteropoly Compounds

ZHANG Yuan-Ming* YANG Fa-Da LI Hong TANG Yu YANG Jun

(Department of Chemistry, Ji'nan University, Guangzhou 510632)

Abstract: The Al_{13} based molybdate crystals with multimorphologies were synthesized via a direct mixing and aging method. The heteropoly compounds of $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (abbr. P-Mo(V) heteropoly compounds) were employed as the molybdate sources. The corresponding morphology and size of the molybdate crystals is trimetrical-prismy like ($80 \mu\text{m} \times 30 \mu\text{m}$), star-like ($30 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$) and leaf-like ($500 \mu\text{m} \times 150 \mu\text{m}$). XRD patterns show that the Al_{13} based molybdates with multimorphologies are of high crystallinity, and have strong and sharp peaks (2θ) at 6.65° , 8.00° and 14.16° . However, when $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was used, there were only amorphous clusters in a similar process. According to the results of ICP, FTIR and TG / DTG, the chemical formula of the Al_{13} based molybdate crystals is $\text{Na}[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}][\text{MoO}_4]_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. The probable crystal growth mechanism is proposed.

Key words: Al_{13} polyoxocations; heteropoly compounds; molybdate crystals; crystal growth

$[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ 聚离子 (Al_{13}) 是一种具有 Keggin 结构的同多聚离子, 在现代材料科学中有着重要的理论研究和实际应用价值^[1-12]。例如, 因具有高的正电荷特性和强的键合能力而广泛应用于水处理^[2,3]; Al_{13} 聚离子的空间结构与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的基本结构单元相同, 因此被作为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的理论研究模型^[4]以

及合成 Al_2O_3 材料^[5,6]; Al_{13} 聚离子直径达纳米级尺寸, 常被用作柱撑子合成插层材料^[7-9]。最近, Al_{13} 聚离子被作为构筑块合成具有三维孔道结构的多孔晶体材料^[10-12]; 由于 Al_{13} 聚离子的高的正电荷特性和强的键合能力, 在此研究过程中也得到了一系列的纳米簇合物凝胶^[13-15]。研究人员还用 Ge、Ga 原子取代

收稿日期: 2004-07-08。收修改稿日期: 2005-01-23。

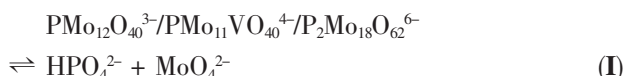
国家自然科学基金资助项目(No.29903004)。

*通讯联系人。E-mail: tzhangym@jnu.edu.cn

第一作者: 张渊明, 男, 40 岁, 教授; 研究方向: 多酸化学和绿色化学。

中心四面体 Al 原子来提高 Al₁₃ 聚离子的热稳定性^[16-18],将 Al₁₃ 聚离子进一步聚合而制得尺寸更大的 Al₃₀ 聚离子^[11,19,20],为 γ -Al₂O₃ 的理论研究提供了新的理论模型^[20]。此外,还合成了类 Al₁₃ 聚离子的无机-有机杂化的多孔晶体材料^[21]。Al₁₃ 及其衍生聚离子通常还以硫酸盐晶体^[6,16,17,19,22]、草酸盐沉淀^[6]以及硒酸盐晶体^[16,18]的形式存在。而以过渡金属的 MoO₄²⁻离子来进行沉淀并制得多形貌 Al₁₃ 基钼酸盐晶体还未见文献报道。

杂多化合物是一类具有可调变组成与多样性结构的无机含氧簇合物,在高效催化材料、电磁材料等领域中有着广泛的研究与应用^[23-26]。杂多阴离子通常是由简单酸根离子缩合而成,但这个过程是可逆的,在适当条件下杂多阴离子又可分解为简单酸根离子^[23]。具有 Keggin 和 Dawson 结构的 PMo₁₂O₄₀³⁻、PMo₁₁VO₄₀⁴⁻和 P₂Mo₁₈O₆₂⁶⁻杂多阴离子与其简单酸根离子的对应关系是:



本文利用杂多阴离子与其简单酸根离子的可逆关系,以 H₃PMo₁₂O₄₀·nH₂O、H₄PMo₁₁VO₄₀·nH₂O 和 (NH₄)₆P₂Mo₁₈O₆₂·nH₂O 3 种杂多化合物(简称 P-Mo(V)杂多化合物)为钼源,采用直接混合后陈化的简便方法合成了多形貌 Al₁₃ 基钼酸盐晶体。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

AlCl₃·6H₂O、NaOH、H₃PO₄ (85%)、HCl、NH₄Cl、Na₂MoO₄·2H₂O、H₃PMo₁₂O₄₀·nH₂O 均为分析纯试剂,NaVO₃(96%,Alfa Aesar)。日本 JEOL JSM-T300 场发射扫描电镜,10 kV;北京 MSAL XD-2 X 射线衍射仪,8°·min⁻¹(2 θ);德国 EQUINOX 55 傅立叶变换红

外光谱仪,KBr 压片;NETZSCH TG-209 热重分析仪,N₂ 气氛,10 °C·min⁻¹;美国 Optima 2000 元素分析仪。

1.2 多形貌 Al₁₃ 基钼酸盐晶体的合成

H₄PMo₁₁VO₄₀·nH₂O 和 (NH₄)₆P₂Mo₁₈O₆₂·nH₂O 按照文献合成^[25,26]。称取 1.00 g (NH₄)₆P₂Mo₁₈O₆₂·nH₂O 配制成 60.0 mL 溶液。参考文献^[6,10,16,22]合成 Al₁₃ 溶液,量取 30.0 mL AlCl₃ 溶液(0.20 mol·L⁻¹)于自制的可控温反应器中,用超级恒温槽调节反应温度为 60 °C,搅拌。将 65.0 mL NaOH 溶液(0.20 mol·L⁻¹)以 1.5~2.0 mL·min⁻¹ 的速度缓慢加入 AlCl₃ 溶液中,两者的物质的量之比 $n_{\text{OH}^-}/n_{\text{Al}^{3+}}=2.20$,当 NaOH 溶液滴加完后继续反应 20 min,所得澄清溶液用冰水浴冷却处理 8~10 h,备用。

叶片形 Al₁₃ 基钼酸盐晶体的合成:将备用 Al₁₃ 溶液先用冰水浴冷却 10 min,然后在 60 °C 的水浴中加热 20 min,再将 25 °C 下的 P₂Mo₁₈O₆₂⁶⁻溶液直接加入处理过的 Al₁₃ 溶液(Al₁₃ 溶液与 P₂Mo₁₈O₆₂⁶⁻溶液的体积比为 1.6:1.0),混合均匀,然后将所得悬浊液转入水热反应釜中,密封,25 °C 下陈化 24 h。反应后有大量无色透明的叶片形晶体生成,过滤洗涤,所得晶体置于装有浓 H₂SO₄ 的干燥器中室温干燥。

斜方三棱柱形和星形的 Al₁₃ 基钼酸盐晶体的合成过程同上,不同的是分别使用 H₃PMo₁₂O₄₀·nH₂O 和 H₄PMo₁₁VO₄₀·nH₂O 替代(NH₄)₆P₂Mo₁₈O₆₂·nH₂O。表 1 列出了相应合成条件及晶体形貌。同时进行了以 Na₂MoO₄·2H₂O 为钼源的对比实验,即用 1.51 g Na₂MoO₄·2H₂O 取代 1.00 g (NH₄)₆P₂Mo₁₈O₆₂·nH₂O(两者含有等物质的量的 MoO₄²⁻),反应条件和结果也见表 1。Na₂MoO₄ 溶液直接加入 Al₁₃ 溶液,瞬间就产生混浊,陈化 24 h 后只得到无定形簇合物。

表 1 多形貌 Al₁₃ 基钼酸盐的合成条件与形貌

Table 1 Synthetic conditions and corresponding multimorphologies of the Al₁₃ based molybdates

No.	Reactants	Dosage / g	Temperature / °C	Morphologies
a	H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ ·nH ₂ O	1.02	25	Trimetrical-prismy like
b	H ₄ PMo ₁₁ VO ₄₀ ·nH ₂ O	0.70	60	Star-like
c	(NH ₄) ₆ P ₂ Mo ₁₈ O ₆₂ ·nH ₂ O	1.00	25	Leaf-like
d	Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	1.51	25	Sphere

2 结果与讨论

2.1 形貌表征(SEM)

图 1 是在表 1 条件下制得的 Al₁₃ 基钼酸盐的

SEM 图。从图可知:当以 H₃PMo₁₂O₄₀·nH₂O 为钼源时,晶体形貌如图 1a 所示,图示表明此盐晶体呈斜方三棱柱形,长宽约为 80 μm × 30 μm 。当以 H₄PMo₁₁VO₄₀·nH₂O 为钼源时,相应盐晶体为星形(图

1b), 此星状结构含有多个辐射分枝, 每个分枝呈斜方三棱柱形, 长宽约 $30\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ 。而当以 $(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 为钼源时, 得到的盐晶体呈叶片形 (图 1c), 每个叶片状结构由 4 个分枝构成, 每个分枝又由一些亚分枝的片状晶体组成, 这些亚分枝的片状晶体表面光洁, 边缘呈锯齿状, 4 个大分枝晶体长宽的尺寸约 $500\ \mu\text{m} \times 150\ \mu\text{m}$ 。而以 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为钼源时只能得到球形的无定形簇合物^[13-15]。

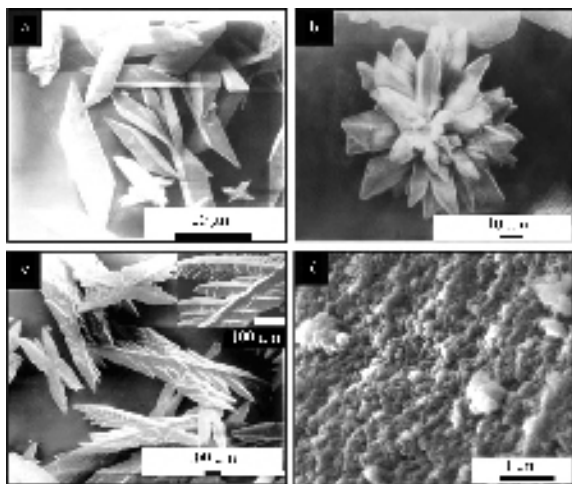


图 1 多形貌 Al_{13} 基钼酸盐的 SEM 图

Fig.1 SEM images of the Al_{13} based molybdates with multimorphologies

2.2 结构与组成表征(XRD, FTIR, TG/DTG, ICP)

图 2 是 4 种 Al_{13} 基钼酸盐的 XRD 图。整体上看可以看出样品 a~c 具有强而尖锐的衍射峰, 而样品 d 却只有馒头峰, 表明样品 a~c 结晶度高, 属于晶体, 而样品 d 则为无定形沉淀; 值得注意的是 3 种晶体盐的 XRD 衍射峰的区间范围相似, 初步表明这 3 种 Al_{13} 基钼酸盐在组成结构上的相似性。对于斜方三棱柱形 Al_{13} 基钼酸盐晶体 (图 2a) 来说, 三强线对应的位置 (2θ)、相对强度和 d 值依次是 6.65° (70.6%, 1.348 nm)、 8.00° (100%, 1.115 nm) 和 14.06° (43.8%, 0.629 nm)。对于星形 Al_{13} 基钼酸盐晶体 (图 2b) 来说, 与图 2a 相比, 三强线的对应位置相同, 对应强度和 d 值依次是 100% (1.328 nm)、28.6% (1.104 nm) 和 30.0% (0.625 nm), 其中 6.65° 的衍射峰为最强峰, 同时衍射峰的数目增多。叶片形 Al_{13} 基钼酸盐晶体 (图 2c) 的三强线与图 2a 相同, 衍射峰的数目也增多。多形貌的 Al_{13} 基钼酸盐晶体的衍射峰数目的变化可能与 Al_{13} 基钼酸盐晶体的形貌不同有关。总之, 这些多形貌 Al_{13} 基钼酸盐晶体的 XRD 图谱虽有差别, 但它们的特征三强线位置和相应 d 值均一致, 表明它们

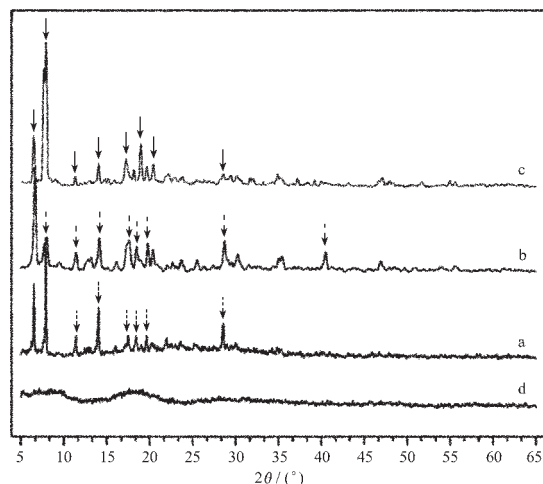


图 2 多形貌 Al_{13} 基钼酸盐的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of the Al_{13} based molybdates with multimorphologies

的晶体结构很可能是一致的。

反应物 P-Mo(V) 杂多化合物和 4 种 Al_{13} 基钼酸盐产物的 FTIR 图谱如图 3 所示。由图可知, 在 P-Mo(V) 杂多化合物中, $750 \sim 1\,100\ \text{cm}^{-1}$ 范围内出现了 Keggin 和 Dawson 结构的特征峰^[24-26]。对 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 杂多化合物来说, $1\,065\ \text{cm}^{-1}$ 对应是内氧 $\text{P}-\text{O}_i$ 特征振动峰, $794\ \text{cm}^{-1}$ 是三聚体中桥氧 $\text{Mo}-\text{O}_e-\text{Mo}$ 特征振动峰, $870\ \text{cm}^{-1}$ 是四聚体中桥氧 $\text{Mo}-\text{O}_e-\text{Mo}$ 特征振动峰, $965\ \text{cm}^{-1}$ 是端氧 $\text{Mo}-\text{O}_t$ 特征振动峰; 而 Dawson 结构的 $(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的内氧 $\text{P}-\text{O}_i$ 、端氧 $\text{Mo}-\text{O}_t$ 和三聚体桥氧 $\text{Mo}-\text{O}_e-\text{Mo}$ 的特征振动峰与 Keggin 结构的相一致, 发生变化的是四聚体桥氧 $\text{Mo}-\text{O}_e-\text{Mo}$ 特征振动峰, 对应波数是 $833\ \text{cm}^{-1}$ 和 $908\ \text{cm}^{-1}$ 。4 种 Al_{13} 基钼酸盐的 FTIR 中的特征峰的范围和形状整体上一致, 除吸收峰的强度有一定差别以外。 Al_{13} 基钼酸盐在 $400 \sim 750\ \text{cm}^{-1}$ 范围内出现了 Al_{13} 聚离子的特征峰^[13,14,16], 分别是 $727\ \text{cm}^{-1}$ ($\text{Al}-\text{O}$)_{Td}, $639\ \text{cm}^{-1}$ ($\text{Al}-\text{OH}$)_{Oh}, $552\ \text{cm}^{-1}$ ($\text{Al}-\text{O}$)_{Oh}, $497\ \text{cm}^{-1}$ ($\text{Al}-\text{OH}_2$)_{Oh}; 在 $900 \sim 1\,000\ \text{cm}^{-1}$ 范围内出现了 MoO_4^{2-} 离子的特征峰^[16], 具体波数是 $898\ \text{cm}^{-1}$, $934\ \text{cm}^{-1}$ 和 $999\ \text{cm}^{-1}$ 。通过产物和 P-Mo(V) 反应物在 $750 \sim 1\,100\ \text{cm}^{-1}$ 范围的 IR 比较, 可知两者之间存在显著差异。由于产物中没有出现 P-Mo(V) 杂多化合物的内氧 $\text{P}-\text{O}_i$ 和三聚体桥氧 $\text{Mo}-\text{O}_e-\text{Mo}$ 的特征峰, 表明产物中不含有杂多阴离子。产物在 $900 \sim 1\,000\ \text{cm}^{-1}$ 范围内的吸收峰与反应物的端氧 $\text{Mo}-\text{O}_t$ 和四聚体桥氧 $\text{Mo}-\text{O}_e-\text{Mo}$ 相比也有较大差异, 进一步说明产物不含有杂多阴离子。因此 $900 \sim 1\,000\ \text{cm}^{-1}$

范围内的吸收峰应归属于 MoO_4^{2-} 离子。通过以 Na_2MoO_4 为钼源制得的无定形簇合物的 FTIR 的比较,其进一步证明多形貌的 Al_{13} 基钼酸盐晶体是由 Al_{13} 和 MoO_4^{2-} 离子组成并保留了 Al_{13} 聚离子的 Keggin 结构。

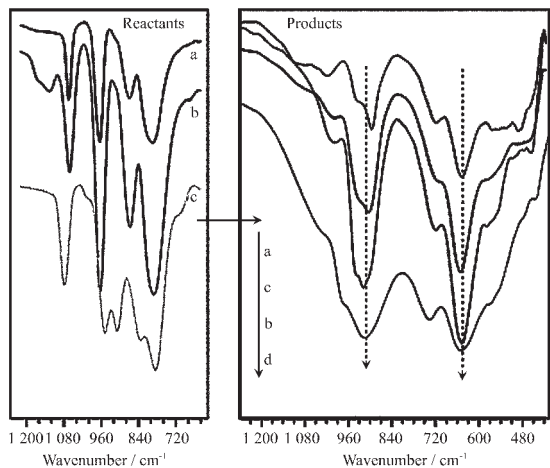


图3 P-Mo(V)杂多化合物与 Al_{13} 基钼酸盐的 FTIR 谱图

Fig.3 FTIR spectra of the P-Mo(V) heteropoly compounds and the Al_{13} based molybdates

斜方三棱柱形 Al_{13} 基钼酸盐晶体的 TG/DTG 曲线如图 4 所示。在 TG/DTG 曲线中有 3 个失重台阶,对应的最快失重速度的温度是 60.9°C , 105.4°C 和 314.1°C ,分别对应于物理吸附水、结晶水和结构水的失去。 $500\sim 800^\circ\text{C}$ 范围里基本上不再失重。当温度升高到 800°C 以上时,因 MoO_3 组分的挥发而出现失重^[10]。叶片形 Al_{13} 基钼酸盐晶体具有类似的 TG 曲

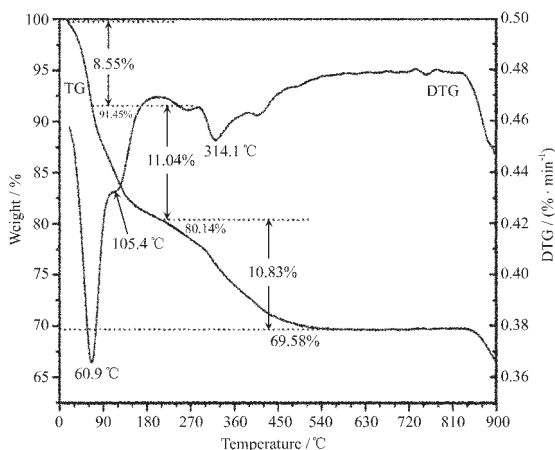


图4 斜方三棱柱形 Al_{13} 基钼酸盐晶体的 TG/DTG 曲线

Fig.4 TG/DTG curves of the Al_{13} based molybdates with trimetrical-prismy like morphology

线,表明两者在组成上具有一致性。根据第一台阶的失重比例,可以计算出 Al_{13} 基钼酸盐晶体的物理吸附水数目为 8;而第二、三台阶的失重比例相近,分别对应 $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ 聚离子的 12 个结晶水和 12 个结构水的失去。

为了确定 Al_{13} 基钼酸盐晶体的组成元素含量,对上述两种形貌的 Al_{13} 基钼酸盐晶体做了 ICP 元素分析。结果测得 Al 与 Mo 的原子个数比分别是 13.00:3.88 和 13.00:3.98,两个比值很相近,揭示了两者组成的一致。结合 FTIR 和 TG/DTG 分析结果,可以给出 Al_{13} 基钼酸盐晶体的化学简式为 $\text{Na}[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}][\text{MoO}_4]_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$,其中 Na^+ 是为了满足电荷平衡^[10,12],此式与 Al_{13} 及衍生聚离子的硫酸盐晶体和硒酸盐晶体的化学简式相类似^[6,16]。根据给出的化学简式,相应物理吸附水、结晶水和结构水的理论计算百分含量分别是 7.81%、11.71%和 11.71%,该理论计算值与 TG/DTG 的实验结果很相近(图 4),进一步验证了给出的化学简式的合理性。

2.3 影响 Al_{13} 基钼酸盐晶体生长的几种因素

为了进一步认识多形貌 Al_{13} 基钼酸盐晶体的形成过程,本文选择以叶片形 Al_{13} 基钼酸盐晶体作为研究对象,从 $(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 用量、反应陈化温度和反应陈化时间三方面进行了探讨。

在 25°C 下探讨了 $(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 用量对此 Al_{13} 基钼酸盐晶体的影响,如图 5 所示。总体结果表明随着杂多化合物用量的增加,晶体尺寸逐渐变

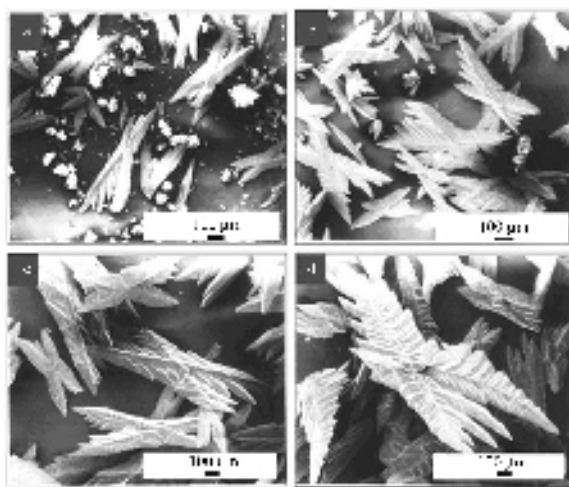


图5 不同 $(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 用量下的 Al_{13} 基钼酸盐的 SEM 图

Fig.5 SEM images of the Al_{13} based molybdates at the $(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ different dosages
a. 0.40 g, b. 0.60 g, c. 1.00 g, d. 1.60 g

大。当用量为 0.40 g 时,在图 5a 中同时出现了叶片形 Al_{13} 基钼酸盐晶体和较多的无定形沉淀;而当用量为 0.60 g 时只有少量的无定形沉淀生成,叶片形 Al_{13} 基钼酸盐晶体是主产物(图 5b);用量为 1.00 g 时基本上生成叶片形 Al_{13} 基钼酸盐晶体;1.60 g 用量时则制得了尺寸增大的叶片形 Al_{13} 基钼酸盐晶体。因此,杂多化合物用量的增加有利于形成尺寸较大的 Al_{13} 基钼酸盐晶体。

图 6 是在不同陈化温度下制得的 Al_{13} 基钼酸盐的 XRD 图。从图可知,随着陈化温度的升高, Al_{13} 基钼酸盐的晶体结构从晶态向无定形态转变:在 0~25 °C 范围里,相应 Al_{13} 基钼酸盐的 XRD 图谱中出现了强而尖锐的衍射峰,且这些衍射峰位置相一致;当陈化温度升高到 35 °C 以上时却只有馒头峰,表明为无定形沉淀。通过 XRD 的分析,可知陈化温度在 ≤ 25 °C 时有利于结晶度高的 Al_{13} 基钼酸盐晶体生成,而陈化温度较高时只能得到无定形沉淀。

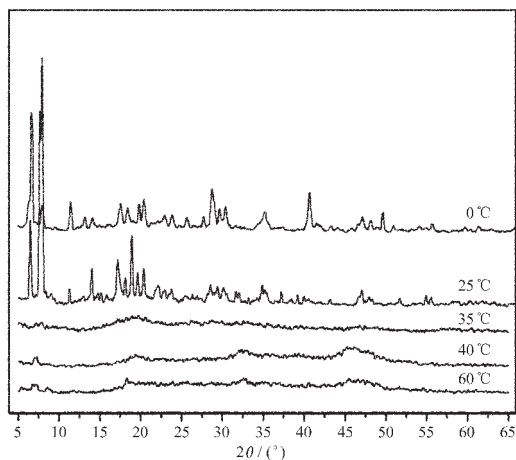


图 6 不同陈化温度下的 Al_{13} 基钼酸盐的 XRD 图

Fig.6 XRD patterns of the Al_{13} based molybdates at different aging temperatures

图 7 是不同陈化时间的 Al_{13} 基钼酸盐的 FTIR 和 XRD 图。通过图 3 中的 P-Mo(V)反应物和产物的 FTIR 分析,已经确定了 Al_{13} 基钼酸盐晶体的组成,而图 7a 则显示了不同陈化时间里的盐沉淀的组成变化:在陈化 15 min 后的盐沉淀里出现了 Al_{13} 聚离子与 $\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$ 杂多阴离子的特征峰,只是杂多阴离子的特征峰强度与起始反应物的强度相比明显减弱(图 3),表明 Al_{13} 聚离子与杂多阴离子发生了键合作用,并对杂多阴离子的结构有着强烈的影响;经过 6 h 陈化后相应盐沉淀里只保留了 Al_{13} 的特征峰,而杂多阴离子的特征峰强度明显减弱甚至消失,与此

同时出现了 MoO_4^{2-} 离子的特征峰;当陈化时间为 12 h 或更长时间(24 h 和 42 h)时,相应得到的盐沉淀的 IR 图变得非常接近,主要是 Al_{13} 和 MoO_4^{2-} 离子的特征峰。因此图 7a IR 变化趋势揭示了 Al_{13} 基钼酸盐的组成随陈化时间变化趋势。图 7b 则揭示了 Al_{13} 基钼酸盐的晶体结构随陈化时间的变化。由图可知,陈化 15 min 后的盐沉淀是无定形沉淀,6 h 后的盐沉淀虽然在组成上发生了变化(图 7a),但是仍属于无定形沉淀。12 h 后出现了 X 射线衍射峰,表明有晶体形成。24 h 后的盐沉淀的结晶度明显提高。42 h 后的盐沉淀与 24 h 后的 XRD 相比虽有差异,但两者衍射峰区间范围没有改变,42 h 的盐晶体在更高的衍射角度的衍射峰强度增大。因此 XRD 结果揭示了 Al_{13} 基钼酸盐晶体的形成经历了从无定形簇合物到结晶度高的晶体的转变过程。Son 等^[10]也报道了相类似的晶体生长结果。

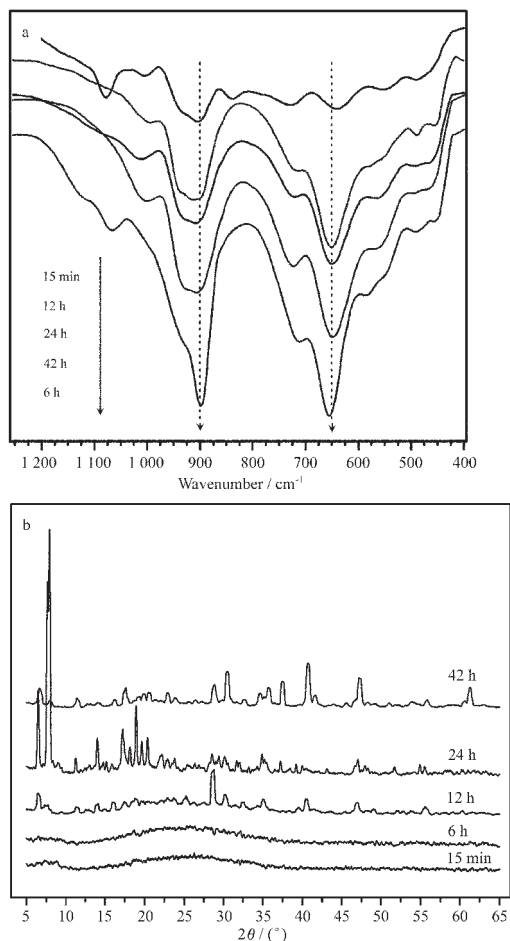


图 7 不同陈化时间的 Al_{13} 基钼酸盐的 FTIR(a)和 XRD(b)谱图

Fig.7 FTIR (a) spectra and XRD (b) patterns of the Al_{13} based molybdates with different aging time

2.4 Al₁₃ 基钼酸盐晶体形成机理的探讨

通过上述 3 个因素的探讨,可以初步推测多形貌 Al₁₃ 基钼酸盐晶体可能的形成机理:在直接混合的过程中,Al₁₃ 聚离子快速与 P₂Mo₁₈O₆₂⁶⁻杂多阴离子结合并形成簇合物^[13-15],该簇合物在 Al₁₃ 基钼酸盐晶体的生长过程中起模板剂作用^[27]。P₂Mo₁₈O₆₂⁶⁻杂多阴离子在 Al₁₃ 聚离子的强烈键合作用下发生诱导离解,从而缓慢释放出 MoO₄²⁻离子,被释放出来的 MoO₄²⁻离子与 Al₁₃ 聚离子原位结合并生长在以簇合物为模板的晶种表面上,最后逐渐形成多形貌的 Al₁₃ 基钼酸盐晶体。由于 MoO₄²⁻离子源源不断地从 P₂Mo₁₈O₆₂⁶⁻杂多阴离子中释放出来,故后者成为钼源,用以释放 MoO₄²⁻离子^[28]。而以 Na₂MoO₄·2H₂O 为钼源时,因在反应体系中存在大量 MoO₄²⁻离子,所以 Al₁₃ 聚离子在很短时间里就与所有 MoO₄²⁻离子结合,最后只能得到无定形簇合物。事实上,将 Na₂MoO₄ 溶液直接加入 Al₁₃ 溶液,瞬间就产生混浊,陈化 24 h 后仍没有明显变化。

实验条件的改变对该多形貌 Al₁₃ 基钼酸盐晶体的形成也有很大的影响,如升高温度可以加速 P₂Mo₁₈O₆₂⁶⁻杂多阴离子的离解,MoO₄²⁻离子的释放速度增大。就反应陈化温度来说,在 0~25 ℃ 范围内,MoO₄²⁻离子以适当的速度被释放出来,从而制得叶片形 Al₁₃ 基钼酸盐晶体;而当温度升高至 35~60 ℃ 时,MoO₄²⁻离子的释放速度加快,所以只能得到无定形沉淀。对(NH₄)₆P₂Mo₁₈O₆₂·nH₂O 用量来说,当浓度较低时,少量的 P₂Mo₁₈O₆₂⁶⁻杂多阴离子因受到大量 Al₁₃ 聚离子的强的键合作用,所以 MoO₄²⁻离子以较快的速度释放出来,结果导致了部分无定形沉淀的生成,而 Al₁₃ 基钼酸盐晶体的含量减少;当 P₂Mo₁₈O₆₂⁶⁻浓度较高时,它能有效调节 MoO₄²⁻离子的释放速度,所以控制生成了大量 Al₁₃ 基钼酸盐晶体。对陈化时间来说,由于 P₂Mo₁₈O₆₂⁶⁻杂多阴离子在离解过程中需要经历一定时间,因此从无定形簇合物到结晶度较高的 Al₁₃ 基钼酸盐晶体需要一个转化过程。从晶体生长的一般规律来看,这也是合理的。

根据 3 种杂多阴离子与 MoO₄²⁻离子之间的可逆关系(I)及形成的 Al₁₃ 基钼酸盐晶体的一致性可以推测:对于以 PMo₁₂O₄₀³⁻和 PMo₁₁VO₄₀⁴⁻为反应物的体系,相应 Al₁₃ 基钼酸盐晶体的形成机理也应如此。当然,基于实际反应体系的复杂性,能否用此简单机理来完全解释多形貌的 Al₁₃ 基钼酸盐晶体的形成目前还不很清楚。借助其他的研究手段,如分子动力学计

算等,或许能更清楚地认识反应物离子间的相互作用,以加深对这一机理的进一步认识。

3 结 论

采用直接混合后陈化的方法,以 H₃PMo₁₂O₄₀·nH₂O、H₄PMo₁₁VO₄₀·nH₂O 和 (NH₄)₆P₂Mo₁₈O₆₂·nH₂O 3 种杂多化合物为钼源合成了 3 种不同形貌 Al₁₃ 基钼酸盐晶体,分别是斜方三棱柱形、星形和叶片形,而以 Na₂MoO₄·2H₂O 为钼源时却只能制得无定形簇合物。通过对杂多化合物用量、反应陈化温度和反应陈化时间三个影响因素的探讨,发现杂多化合物用量是影响晶体尺寸大小的主要因素,陈化温度和陈化时间则对多形貌 Al₁₃ 基钼酸盐的晶体结构有着重要影响。对 Al₁₃ 基钼酸盐晶体的可能形成机理的初步探讨认为,Al₁₃ 聚离子与杂多阴离子结合形成的簇合物在晶体生长过程中起模板剂作用,杂多阴离子因能够可控释放 MoO₄²⁻离子而成为钼源。

参考文献:

- [1] Bi S P, Wang C Y, Cao Q, et al. *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, **248**:441~455
- [2] Mccurdy K, Carlson K, Gregory D. *Water Res.*, **2004**, **38**:486~494
- [3] Lu G J, Qu J H, Tang H X. *Water Res.*, **1999**, **33**:807~813
- [4] Phillips B L, Casey W H, Karlsson M. *Nature*, **2000**, **404**:379~382
- [5] Zhang Z R, Pinnavaia T J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, **124**:12294~12301
- [6] Wang M, Muhammed M. *NanoStruct. Mater.*, **1999**, **11**:1219~1229
- [7] Cheng S, Wang T C. *Inorg. Chem.*, **1989**, **28**:1283~1289
- [8] YAO Ming(姚 铭), LIU Zi-Yang(刘子阳), WANG Kai-Xiong(王凯雄), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2004**, **20**(8):889~894
- [9] YANG Juan(杨 娟), DING Jian-Fang(丁建芳), ZHANG Li-Li(张莉莉), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2004**, **20**(12):1459~1462
- [10] Son J H, Choi H, Kwon Y U. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, **122**:7432~7433
- [11] Son J H, Kwon Y U. *Inorg. Chem.*, **2003**, **42**:4153~4159
- [12] Son J H, Kwon Y U. *Inorg. Chem.*, **2004**, **43**:1929~1932
- [13] Choi H, Kwon Y U, Han O H. *Chem. Mater.*, **1999**, **11**:1641~1643
- [14] PENG Ge(彭 革), HU Chang-Wen(胡长文), CHEN Li-Dong(陈立东), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*

- (*Chem. J. Chin. Univ.*), **2001**,**22**:1629~1631
- [15]Son J H, Choi H, Kwon Y U, et al. *J. Non-Cryst. Solids*, **2003**,**318**:186~192
- [16]Bradley S M, Kydd R A, Fyfe C A. *Inorg. Chem.*, **1992**,**31**: 1181~1185
- [17]Parker W O, Millini R, Kiricsi I. *Inorg. Chem.*, **1997**,**36**:571~575
- [18]Lee A P, Phillips B L, Olmstead M M, et al. *Inorg. Chem.*, **2001**,**40**:4485~4487
- [19]Rowsell J, Nazar L F. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**,**122**:3777~3778
- [20]Phillips B L, Lee A, Casey W H. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2003**,**67**:2725-2733
- [21]Schmitt W, Baissa E, Mandel A, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**,**40**:3578~3581
- [22]LUO Ming-Biao(罗明标), WANG Cheng-Yi(王趁义), LIU Shu-Juan(刘淑娟), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2004**,**20**(1):69~73
- [23]Mizuno N, Misono M. *Chem. Rev.*, **1998**,**98**:199~217
- [24]ZHANG Jin(张进), TANG Ying(唐英), LUO Qian(罗茜), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2004**, **20**(8):935~940
- [25]ZHONG Li-Feng(钟立锋), TANG Yu(唐渝), ZHANG Yuan-Ming(张渊明). *Huaxue Yanjiu Yu Yingyong(Chem. Res. Appl.)*, **2003**,**15**:254~256
- [26]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**:1373~1377
- [27]Rautaray D, Sainkar S R, Sastry M. *Langmuir*, **2003**,**19**: 10095~10099
- [28]Zhang X J, Zhao Q R, Tian Y P, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2004**,**4**:355~359