

酸蒸气水热前驱物热分解法制备立方 ZrW_2O_8 类型化合物

邓学彬 赵新华* 韩京萨
(北京师范大学化学系, 北京 100875)

关键词: 酸蒸气水热合成; 热收缩化合物; $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH}, \text{Cl})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; ZrW_2O_8

中图分类号: O611.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2005)09-1357-06

Synthesis of Cubic ZrW_2O_8 and Its Isomorphs by Acidic Steam Hydrothermal and Precursor Decomposing Method

DENG Xue-Bin ZHAO Xin-Hua* HAN Jing-Sa
(Department of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875)

Abstract: $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH}, \text{Cl})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and its isomorphs were prepared by Acidic Steam Hydrothermal (ASH) method and the pure cubic ZrW_2O_8 was synthesized by dehydration of $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH}, \text{Cl})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. The control factors of ASH method, such as the type, concentration and volume of the acidic steam source, temperature and time of the reaction, were studied in detail. The results showed that HCl was a better volatile acidic steam source and the concentration of HCl determined the product. At lower concentration of HCl, the main product was $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ rather than $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH}, \text{Cl})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. When the concentration was higher than $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, the products in turn became sodium tungstates with the structure types of pyrochlore, hexagonal tungsten bronze and finally were transformed to $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH}, \text{Cl})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ precursors.

Key words: acidic steam hydrothermal; NTE compound; $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH}, \text{Cl})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; ZrW_2O_8

热收缩化合物对于调节复合材料的膨胀系数, 改善材料的结构性能具有重要意义。自 1996 年 Mary 等报道: 立方相 ZrW_2O_8 在 $-272.85 \sim 776.85 \text{ }^\circ\text{C}$ 都表现出优异的各向同性热收缩性质^[1]以来, 立方相 ZrW_2O_8 已衍生成一系列热收缩化合物 $\text{Zr}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Mo}_{2-y}\text{W}_y\text{O}_8$ ^[2-5]。

立方相 ZrW_2O_8 类型化合物主要有高温固相合成法及前驱物热分解法两类制备方法。高温固相合成法通常都是将含钨和锆的原料在立方相 ZrW_2O_8 的热力学稳定区间 ($1\ 105 \sim 1\ 257 \text{ }^\circ\text{C}$) 煅烧而得到立方 ZrW_2O_8 ^[6-9]。为了防止 WO_3 在高温挥发以及避免

ZrW_2O_8 在降温过程中的分解, Closmann 等报道了首先在溶液中合成出 $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 作为 ZrW_2O_8 的前驱物, 再将此前驱物在大约 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧脱水而得到立方相的 ZrW_2O_8 的前驱物热分解法^[10]。

目前, 制备前驱物 $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的方法主要有以 $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ ^[6,10] 或 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[11] 和 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 在适量的 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 中回流的溶胶-凝胶法^[6,10,11] 和将上述反应物转移到水热反应器中于 $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 反应 15 h 的水热合成法^[6]。

Dadachov 等以 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 采用 Zr 过量的投料方式综合运用溶胶-凝

收稿日期: 2005-01-17。收修稿日期: 2005-05-11。

国家自然科学基金资助项目 (No.20471010) 和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: 邓学彬, 男, 28 岁, 硕士研究生; 研究方向: 无机固体化学。

胶法及水热法制备了 $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH}, \text{Cl})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[12], 并且测定了其晶体结构。Lind 等也采用 Zr 过量的投料方式制备了 $\text{ZrMo}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 前驱物, 再用前驱物热分解法在狭窄的温度范围内, 避免了三方 ZrMo_2O_8 的竞争反应, 合成出了纯净的立方相 ZrMo_2O_8 , 充分体现了低温前驱物分解法的特点^[3]。

本工作对已有制备 $\text{Zr}(\text{W}/\text{Mo})_2\text{O}_7(\text{OH}, \text{Cl})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 前驱物的方法进行了改进, 将固体反应物与酸溶液分离, 提出了酸蒸气水热法(Acidic Steam Hydrothermal, ASH) 法。用此方法成功制备了立方相 ZrW_2O_8 的前驱物 $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH}, \text{Cl})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 并将此前驱物脱水制备了立方相的 ZrW_2O_8 。本工作还探讨了影响 ASH 合成方法的主要因素和生成 $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH}, \text{Cl})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 前驱物的反应途径。

1 实验部分

1.1 试剂、仪器和使用的程序

$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 北京化工厂 A.R.级, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 天津市博迪化工有限公司 A.R.级, 水合晶体的含水量通过重量分析方法确定。 HCl 、 HNO_3 及 CH_3COOH 都是北京化工厂生产的 A.R.级试剂。

粉末 X 射线衍射 (XRD) 图是在 Philips X' Pert MPD 粉末衍射仪上记录, 使用 Cu 靶, $K\alpha$ 辐射($\lambda = 0.154\,1874\text{ nm}$), Ni 滤波片滤波, 管压 40 kV, 管流 40 mA。XRD 图的衍射峰都用 PowderX^[13] 程序进行指标化, 晶胞参数使用 Unitcell^[14] 程序计算。法国产 JYULTIMA 电感耦合等离子体光谱仪(ICP)测定溶液中金属元素的浓度。Nicolet Avatar 360 红外光谱仪, KBr 压片测定红外光谱。

1.2 $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH}, \text{Cl})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 前驱物和立方相 ZrW_2O_8 的合成

按化学计量比($\text{Zr}:\text{W}=1:2$)各称取 0.04 mol 的钨酸钠和 0.02 mol 的氧氯化锆, 分别溶于 40 mL 蒸馏水。在搅拌的同时, 将两种溶液同时滴入 30 mL 蒸馏水中, 此时有白色沉淀产生, 待滴加完毕后, 继续搅拌 2 h, 得到白色的浆状物。将此白色浆状物在搅拌的情况下, 加热蒸干, 得到白色固体 A。固体 A 研细后取约 2 g 装入一个底部有孔的圆型反应盒中作为 ASH 制备的反应物。在水热反应釜的聚四氟乙烯内胆(容积 25 mL)中先装入 8 mL $6\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸作为气源溶液, 再将装有固体 A 的反应盒置于内胆中, 用一特制的支架将反应盒支撑于气源溶液的液面之上, 确保气源溶液不浸泡到粉末。将装有反应物

的内胆密封于不锈钢反应釜内, 在 200 °C 下反应 8 h。反应结束, 将反应釜在空气中冷却到室温, 产物用蒸馏水过滤洗涤数次, 105 °C 干燥, 得到白色或紫色固体前驱物。将前驱物在空气气氛中 600 °C 煅烧 10 h, 即得到白色的立方 ZrW_2O_8 。

在研究 ASH 法的影响因素时, 合成步骤同合成前驱物一样, 只是改变了气源溶液的种类、浓度、体积, 反应温度和反应时间等条件。

2 结果与讨论

2.1 $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH}, \text{Cl})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 前驱物和立方相 ZrW_2O_8 的表征

用 ICP 方法检测反应后气源溶液中 W 和 Zr 元素的浓度。对一组加入 8 mL $6\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 气源溶液, 在 200 °C 条件下分别反应 1 h、3 h、5 h、7 h、9 h 的反应体系的测定和计算结果表明: 损失在气源溶液中的 W、Zr 元素的量都小于 0.02%, 证明前驱物 $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH}, \text{Cl})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中的 $\text{Zr}:\text{W}=1:2$ 。将洗涤、干燥过的前驱物 (7 h 和 9 h) 与 NaOH 溶液反应后, 用 AgNO_3 溶液检验, 表明前驱物中含有 Cl 元素。

图 1 是一个典型的 ASH 法制得的前驱物 $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH}, \text{Cl})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的 XRD 图, 其结晶良好, 全部衍射峰都可用四方晶系指标化。晶胞参数 $a=1.144\,68(6)\text{ nm}$, $c=1.248\,8(2)\text{ nm}$, $V=1.636\,3(2)\text{ nm}^3$, 与文献值^[12] 吻合。

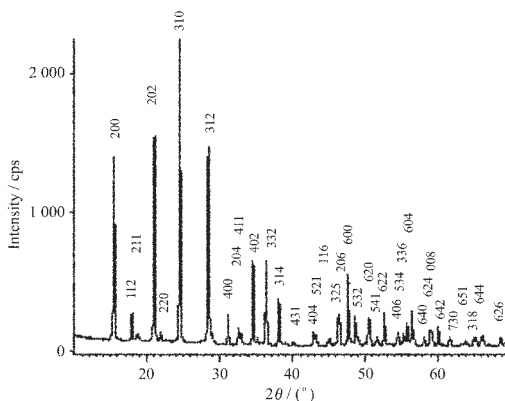


图 1 ASH 法制备的 $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH}, \text{Cl})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 前驱物的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH}, \text{Cl})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ precursor prepared by ASH method

前驱物脱水热分解, 产物为纯立方相 ZrW_2O_8 , 无 WO_3 和 ZrO_2 的物相存在。该产物结晶良好, 所有 XRD 衍射峰都可用立方晶系指标化(见图 2), 晶胞参数 $a=0.915\,24(1)\text{ nm}$, 与文献值 $a=0.915\,4\text{ nm}$ (JCPDS

83-1005)基本一致。

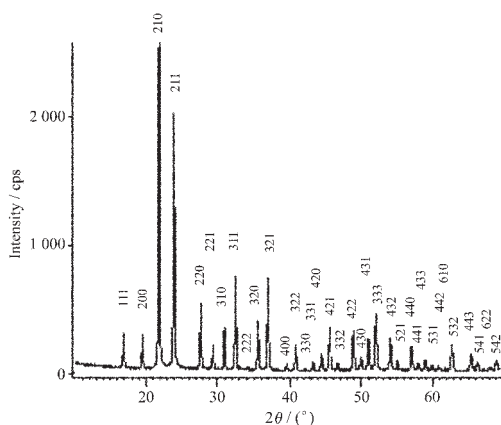


图2 ASH前驱物热分解法制备的立方相 ZrW_2O_8 的XRD图

Fig.2 XRD pattern of cubic ZrW_2O_8 prepared by decomposition of the precursor from ASH method

图3是所制备的立方 ZrW_2O_8 常温下的红外图谱,根据文献^[4],我们可以将各吸收峰指认如下:位于 995.40 cm^{-1} , 907.12 cm^{-1} 和 872.09 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 WO_4 四面体的对称伸缩振动,位于 803.90 cm^{-1} , 764.14 cm^{-1} 和 739.24 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 WO_4 四面体的不对称伸缩振动。在 600 cm^{-1} 和 400 cm^{-1} 之间的吸收峰则归属于 WO_4 四面体的不对称弯曲振动和 ZrO_6 的伸缩振动。

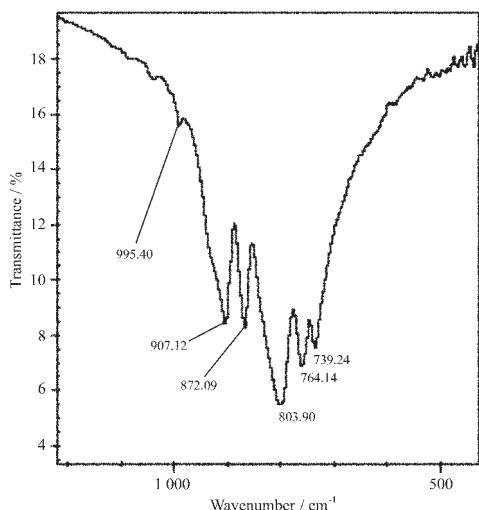


图3 ASH前驱物热分解法制备的立方相 ZrW_2O_8 的红外图谱

Fig.3 IR spectrum of cubic ZrW_2O_8 prepared by decomposition of the precursor from ASH method

2.2 影响ASH方法的因素

用于进行ASH反应的白色固体A的XRD图见图4。该衍射图中的晶相可以被识别为NaCl(JCPDS 78-0751)和一种与 $\text{Na}_3\text{MoO}_4\text{Cl}$ (JCPDS 41-0526)晶体结构相同的未知晶相。由于W与Mo在化学性质和原子半径上的相似性,结合反应物的化学组成,我们认为这种未知晶相为 $\text{Na}_3\text{WO}_4\text{Cl}$ 。因此白色固体A由 $\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 无定形固体和晶相NaCl, $\text{Na}_3\text{WO}_4\text{Cl}$ 组成。

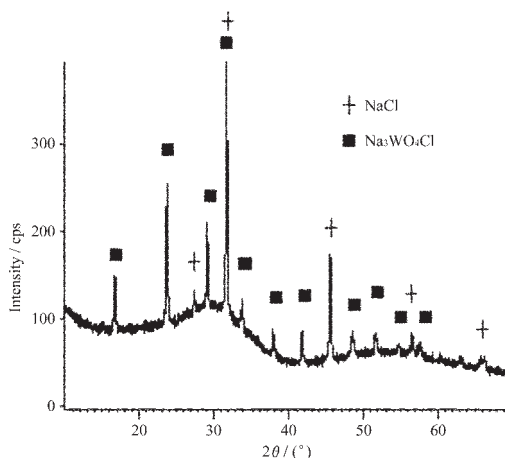


图4 白色固体A的XRD图

Fig.4 XRD pattern of the white solid A

2.2.1 气源溶液的浓度和种类对实验结果的影响

在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下,用 8 mL 不同浓度的HCl作为气源溶液,经过 12 h ASH反应,所得产物的XRD图见图5。从图5可知,当气源溶液的浓度为 $1.33\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,经过 12 h 的反应,得不到前驱物 $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH},\text{Cl})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶相。产物中有大量的无定形固体和混合结晶产物,主要晶相为 $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$, 晶胞参数 $a=0.606(4)\text{ nm}$, $b=0.718\ 3(4)\text{ nm}$, $c=0.864(1)\text{ nm}$, $\alpha=108.17(9)^\circ$, $\beta=96.03(8)^\circ$, $\gamma=103.9(2)^\circ$ 与文献值(JCPDS 88-1525)相符。其余衍射峰可以归属为立方相的 $\text{Na}_2\text{ZrW}_3\text{O}_{12}$, 当气源溶液的浓度分别为 $1.33\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,产物的晶胞参数分别为: $a=1.035\ 8(5)\text{ nm}$ 和 $a=1.036\ 1(5)\text{ nm}$, 与文献值 $a=1.036\ 15\text{ nm}$ (JCPDS 40-0356)相符。当气源溶液的浓度上升到 $3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的衍射峰相对强度明显减弱,主要晶相转变为 $\text{WO}_3(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ (JCPDS 84-1851), 晶胞参数 $a=1.030\ 5(3)\text{ nm}$, 与文献值 $a=1.030\ 5\text{ nm}$ 一致。气源溶液的浓度为 $1.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的反应产物经过洗涤后分别与足量

KOH溶液反应,用 ICP 方法测定反应后各自溶液中的 Na 元素的含量,确证了固体中 Na 元素的存在。当汽源溶液的浓度上升到 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,经过 12 h 的反应,可以得到晶化良好的前驱物。

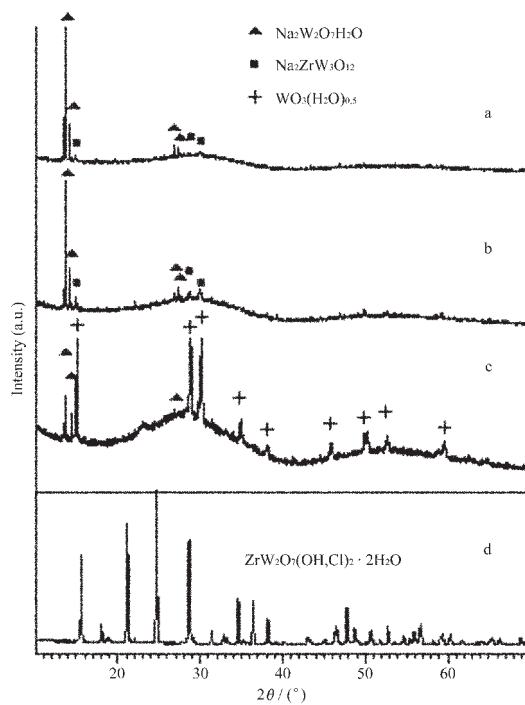


图 5 用 8 mL 不同浓度的 HCl 作为气源溶液在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 反应 12 h 所得产物的 XRD 图

Fig.5 XRD patterns of the products prepared at $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 12 h with 8 mL different concentrations of HCl acting as acidic steam sources
(a) $1.33 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; (b) $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
(c) $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; (d) $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

在气源溶液的浓度为 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的低浓度下即使反应 30 h 也得不到前驱物,但将低浓度条件下得到的产物在 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的浓度下重新水热仍可以得到晶化良好的前驱物。综上可知,前驱物必须在气源溶液具备较高浓度的条件下才能合成。

使用 8 mL 1:1 的 CH_3COOH 溶液作气源溶液在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下即使反应 6 d 也得不到前驱物。用 HNO_3 作气源溶液的体系可以得到晶化良好的前驱物,煅烧后也能得到晶化良好的立方相 ZrW_2O_8 。

2.2.2 填充度、温度和时间对实验结果的影响

图 6~图 8 是用白色固体 A 作起始反应物,以 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 作为气源溶液,在不同的填充度,不同的反应时间和不同的反应温度下进行 ASH 反应所得产物的 XRD 图。

从图 7(a)和图 8(a)可知,当反应时间过短或反应

温度过低时,没有观察到晶相产生。随着反应条件的逐渐加强,发生了连续的反应过程。图 6(a)、图 7(b)、图 7(c)、图 8(b)这四个不同条件下所得产物的 X 衍射物相分析列于表 1。图 6(a)中六方钨青铜结构钨酸钠的晶胞参数为: $a=0.732\,2(6) \text{ nm}$, $c=0.788(5) \text{ nm}$ 。

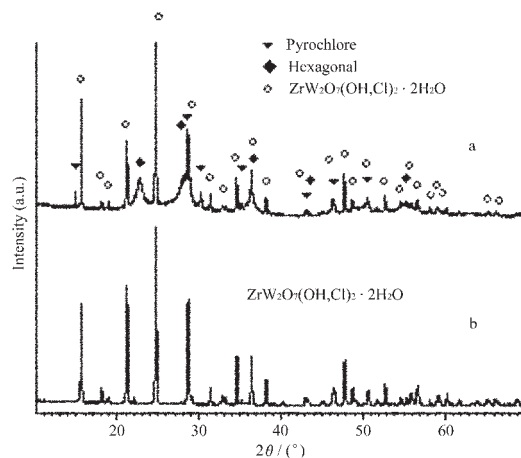


图 6 用不同体积的 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 作为气源溶液在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 反应 12 h 的产物的 XRD 图

Fig.6 XRD patterns of the products prepared at $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 12 h with different volumes of $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl acting as acidic steam sources (a) 2 mL; (b) 5 mL

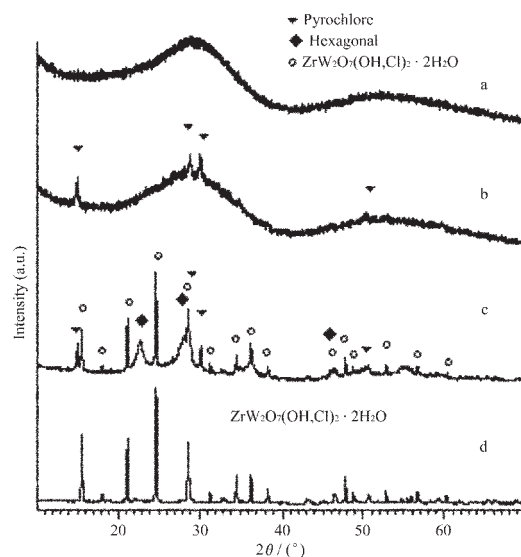


图 7 在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 用 8 mL $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 作为气源溶液,反应不同时间的产物的 XRD 图

Fig.7 XRD patterns of the products prepared by 8 mL of $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl acting as acidic steam sources at $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ for different time
(a) 0.5 h; (b) 2 h; (c) 5 h; (d) 7 h

图 5 的实验结果表明,当气源溶液 HCl 的浓度小于 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,反应物 A 表面吸附的 HCl 蒸气

表 1 用 $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 作为气源溶液,在不同条件下反应所得产物的相分析结果

Table 1 Results of phase analysis by XRD for the products prepared at different conditions using $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl as acidic steam sources

Fig. No reaction condition	Phases	Crystal parameter of pyrochlore ¹ / nm
Fig.7(b) 8 mL, 200 °C, 2 h	Pyrochlore ¹ + amorphous mixture	$a=1.026\ 0(4)$
Fig.7(c) 8 mL, 200 °C, 5 h	Pyrochlore ¹ + Hexa ² + amorphous	$a=1.024\ 9(2)$
Fig.6(a) 2 mL, 200 °C, 12 h	The same as above	$a=1.026\ 2(8)$
Fig.8(b) 8 mL, 160 °C, 12 h	The same as above	$a=1.026\ 2(6)$

¹ Sodium tungstate with the pyrochlore structure, lattice parameters are from 1.022 7 nm to 1.033 3 nm^[15];
² Sodium tungstate with the hexagonal tungsten bronze structure , lattice parameters are from $a=0.730\ 6\text{ nm}$ to $0.732\ 7\text{ nm}$ and $c=0.776\ 7\text{ nm}$ to $0.777\ 9\text{ nm}$ ^[15].

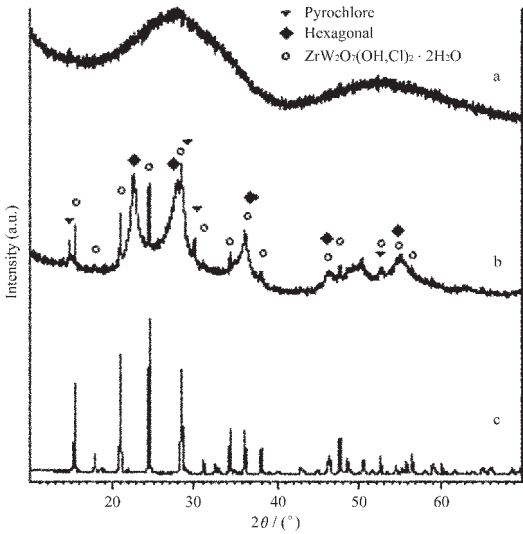


图 8 用 8 mL $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 作为汽源溶液,在不同温度下反应 12 h 所得产物的 XRD 图

Fig.8 XRD patterns of the products prepared by 8 mL of $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl acting as acidic steam sources for 12 h at different temperatures
(a) 110 °C; (b) 160 °C; (c) 200 °C

图 6~图 8 结果表明,以 $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 作为气源溶液能够提供足够浓度的盐酸蒸气,因此延长反应时间,增加填充度以及提高反应温度都能逐渐地提高反应体系中酸的浓度,最终得到前驱物 $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH},\text{Cl})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。据文献^[15,16]报道,在水热条件下,当溶液的 pH 值不同时(如表 2 所示),钨酸钠将分别形成立方烧绿石结构和六方钨青铜结构钨酸钠。

图 6~图 8 以及表 2 的实验结果也表明,随着 ASH 反应的进行,反应物 A 经历了以下反应过程: $\text{A} \rightarrow$ 立方烧绿石结构钨酸钠 $\rightarrow$ 六方钨青铜结构钨酸钠 $\rightarrow$ 前驱物 $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH},\text{Cl})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。对上述反应过程中两种中间产物的 ICP 分析证实了 Na 元素的存在。这似乎表明 ASH 反应过程与钨酸钠酸水解过程有一定的相似性。当 HCl 溶液浓度大于 $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,随着 ASH 反应的进行,白色沉淀 A 表面的吸附层溶液的盐酸浓度逐渐提高,反应物依次转变成与前驱物 $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH},\text{Cl})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 有类似孔道结构的立方烧绿石结构钨酸钠以及六方钨青铜结构钨酸钠^[16]。六方结构钨酸钠具有一维孔道,有利于 Zr 原子与 Na 原子的交换反应发生,形成 $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH},\text{Cl})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 前驱物。

浓度不足以使反应体系处于强酸性条件,因此生成 $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7\cdot \text{H}_2\text{O}$ 多酸盐。

表 2 酸水解钨酸钠过程中,初始 pH 值对所形成结构的影响

Table 2 Effect of initial pH on structure formed on acid hydrolysis of sodium tungstate

	Tungstic acids	Hexagonal	Hexagonal + Pyrochlore	Pyrochlore	No precipitation
pH	< 1.5	1.5~2.0	2.0~3.5	3.5~4.5	> 4.5

3 结 论

本工作用酸蒸气水热法(ASH)制备了 $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH},\text{Cl})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 前驱物,进一步将前驱物脱水热分解制备了立方 ZrW_2O_8 纯相。讨论了 HCl 浓度,温度,填充度,时间等影响因素对 ASH 合成方法的影响。

研究表明挥发性酸蒸气源溶液的浓度决定了固体反应物吸附层溶液中酸的浓度,因而决定了反应产物。酸浓度较高条件下的六方钨青铜结构钨酸钠有利于前驱物的形成;反应温度、时间与填充度对挥发性酸蒸气在固体反应物和酸蒸气源之间达成平衡有重要影响,因此是影响反应速度的重要因素。我们用

ASH方法不仅成功地制备了 $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH}, \text{Cl})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 而且制备了 $\text{ZrMo}_2\text{O}_7(\text{OH}, \text{Cl})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{ZrW}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_7(\text{OH}, \text{Cl})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。在 ASH 合成方法中将化学计量比的反应物与挥发性酸蒸气源溶液分离, 可以有效地避免有些易溶的物质在溶液中的流失, 从而控制产物中元素的化学计量。因此 ASH 合成方法对在较低温度下制备立方热收缩化合物 $\text{Zr}(\text{W}/\text{Mo})_2\text{O}_8$, 又提供了一种简单有效的制备 $\text{Zr}(\text{W}/\text{Mo})_2\text{O}_7(\text{OH}, \text{Cl})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 前驱物的方法。

参考文献:

- [1] Mary T A, Evans J S O, Vogt T, et al. *Science.*, **1996**, **272**: 90~92
- [2] Evans J S O, Hu Z, Jorgensen J D, et al. *Science.*, **1997**, **275**: 61~65
- [3] Lind C, Wilkinson A P, Hu Z B, et al. *Chem. Mater.*, **1998**, **10**:2335~2337
- [4] Evans J S O, Mary T A, Vogt T, et al. *Chem. Mater.*, **1996**, **8**: 2809~2823
- [5] Lind C, Van Derveer D G, Wilkinson A P, et al. *Chem. Mater.*, **2001**, **13**:487~490
- [6] Kameswari U, Sleight A W, Evans J S O. *Int. J. Inorg. Mater.*, **2000**, **2**:333~337
- [7] KONG Xian-Yang(孔向阳), WU Jian-Sheng(吴建生), ZENG Zhen-Peng(曾振鹏). *Guisuanyan Xuebao(J. Chinese Ceramic Society)*, **1999**, **27**:265~269
- [8] Lind C, Wilkinson A P. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **2002**, **25**:51~56
- [9] Noailles L D, Peng H H, Starkovich J, et al. *Chem. Mater.*, **2004**, **16**:1252~1259
- [10] Closmann C, Sleight A W, Haygarth J C. *J. Solid State Chem.*, **1998**, **139**:424~426
- [11] Zhang S Y, Zhao XH, Ma H, et al. *Chin. J. Chem.*, **2000**, **18**: 571~575
- [12] Dadachov M S, Lambrecht R M. *J. Mater. Chem.*, **1997**, **7**: 1867~1870
- [13] Dong C. *J. Appl. Crystallogr.*, **1999**, **32**:838
- [14] Holland T J B, Redfern S A T. *Mineralogical Magazine*, **1997**, **61**:65~77
- [15] Guo J D, Reis K, Whittingham M. *Solid State Ionics*, **1992**, **53**:305~314
- [16] Reis K P, Ramanan A, Whittingham M S. *Chem. Mater.*, **1990**, **2**:219~221
- [17] Bruedgam I, Fuchs J, Hartl H, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, **37**:2668~2671