

δ - $\text{ZrW}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 正交相的合成与表征

黄 令¹ 刘鹏辉¹ 马 辉² 齐传民¹ 赵新华^{*1}

(¹ 北京师范大学化学系, 北京 100875)

(² 北京师范大学分析测试中心, 北京 100875)

关键词: $\text{ZrW}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 合成; 表征

中图分类号: O614.41²; O614.61

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)10-1531-04

The Preparation and Characterization of Orthorhombic δ - $\text{ZrW}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$

HUANG Ling¹ LIU Peng-Hui¹ MA Hui² QI Chuan-Min¹ ZHAO Xin-Hua^{*1}

(¹Department of Chemistry, ²Analyzing and Testing Center, Beijing Normal University, Beijing 100875)

Abstract: The precursor $\text{ZrW}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_7(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ was characterized by IR and XRD methods. δ' - $\text{ZrW}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_8$ was prepared by careful controlling the annealing conditions from the precursor and was determined to have the formula as δ - $\text{ZrW}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ by TG-DSC, IR, and XRD methods. The relation between δ - $\text{ZrW}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and δ - $\text{ZrW}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_8$ was discussed through variable temperature XRD patterns. Further more, the mechanism of the precursor dehydration was suggested.

Key words: $\text{ZrW}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$; preparation; characterization

ZrW_2O_8 在大约 0.3~1 050 K 如此宽的温度区间,始终具有各向同性的高的热收缩性质($\alpha=-8.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 0~400 K; $\alpha=-4.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 430~1 050 K)^[1,2]。这种高的热收缩性质,为控制高膨胀陶瓷(例如氧化铝)的膨胀系数而又不破坏高膨胀陶瓷优异的技术性能提供了可能,因而引起科技领域的广泛关注。由于在化学性质上的相似性,立方 AM_2O_8 (A: Zr, Hf; M: W, Mo) 是类质同晶化合物。研究表明,立方 ZrMo_2O_8 从 11~660 K 始终具有 β - ZrW_2O_8 的晶体结构,因此始终为各向同性的热收缩化合物 ($\alpha=-5.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)^[3,4]。

钨的氧化物较易升华,不适宜使用固相法在高温合成 ZrMo_2O_8 和 $\text{ZrMo}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_8$ 固溶体。因此水合前驱物热分解法是目前制备这类化合物最好的方法。

用水合前驱物脱水的方法已成功地制备了立方 ZrMo_2O_8 和 $\text{ZrMo}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_8$ 固溶体^[4-7]。在前驱物热分解制备立方 ZrMo_2O_8 化合物的过程中,正交晶系的介稳态 LT- ZrMo_2O_8 化合物作为中间相起着重要的作用^[8]。由于 W 和 Mo 在晶体结构和化学性质上的相似性, $\text{ZrMo}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_8$ 固溶体可以形成 ZrMo_2O_8 的类质同晶化合物。因此通过对前驱物 $\text{ZrW}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_7(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 的脱水制备了 δ - $\text{ZrW}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_8$ 化合物,以 LT- ZrMo_2O_8 为模型对 δ - $\text{ZrW}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_8$ 的 X 射线衍射数据进行 Rietveld 方法全谱拟合,拟合结果表明其空间群为 $Pmn2_1$, 晶胞参数为 $a=0.5917 \text{ nm}$, $b=0.7273 \text{ nm}$, $c=0.9148 \text{ nm}$ ^[9]。研究发现,LT- $\text{ZrMo}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_8$ 在空气中极易吸水转变成 δ' - $\text{ZrMo}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_8$ 相。我们曾利用粉末 X 射线衍射技术(XRD)和电子衍射技术(ED)对

收稿日期:2005-03-06。收修改稿日期:2005-05-23。

国家自然科学基金(No.20471010,20371009)和北京市无机化学重点学科项目资助。

*通讯联系人。E-mail: xinhua@bnu.edu.cn

第一作者:黄 令,女,25 岁,博士生;研究方向:热致收缩化合物。

δ' - $\text{ZrW}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_8$ 的晶体结构进行了指标化^[10]。本文在此基础上运用 FTIR 和 TGA-DSC 方法对 δ' - $\text{ZrW}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_8$ 相进一步进行表征, 结果表明, δ' - $\text{ZrW}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_8$ 相的化学组成为 $\text{ZrW}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 同时进一步揭示了水合前驱物热分解制备立方热收缩化合物 c - $\text{ZrW}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_8$ 的反应机理。

1 实验部分

1.1 水合前驱物 $\text{ZrW}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_7(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 及 $\text{ZrW}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的制备

原料 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 均为分析纯试剂, 其结晶水通过重量分析测定。根据原料实际的式量计算反应物的物质的量, 按照 $\text{ZrW}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_8$ 的化学计量比, 用浓度分别为 $C_{\text{Zr}^{4+}} = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $C_{[\text{W}^{6+} + \text{Mo}^{6+}]} = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液制备前驱物。前驱物 $\text{ZrW}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_7(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 按照文献^[11]的步骤制备。产物离心分离的母液用于 ICP-AES(仪器型号: JY, VLTIMA, France)测量金属离子的含量。将前驱物在 733 K 加热 48 h, 然后在马弗炉中自然冷却至室温, 得到 $\text{ZrW}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

1.2 仪器与测试条件

晶体的 X 射线衍射数据在 Rigaku Dmax-3A 衍射仪($\text{Cu K}\alpha$ 辐射, Ni 滤波)上收集。扫描范围(2θ) $10^\circ \sim 120^\circ$, 扫描步长(2θ) 0.02° , 每步收集数据时间为 4 s。在仪器上添加高温装置得到变温衍射数据, Ar 气氛保护。K 型热电偶放置在样品架旁边测量样品的准确温度。采用 GSAS 软件包^[12]中的 Rietveld 方法和 Le Bail 方法对有关的 XRD 谱图进行了全谱拟合。Nicolet Avatar 360 红外光谱仪, KBr 压片测定红外光谱。TGA-DSC(Netzsch Sta 409C; Ar 气作为载气, $30 \sim 700^\circ\text{C}$, $20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温)测定热分析数据。比重瓶排除正癸烷法测定固体的密度。正癸烷经过精馏, 收集 $168 \sim 170^\circ\text{C}$ 的稳定馏分。参照水的密度 $\rho_{\text{H}_2\text{O}}^{35} = 0.9941 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 测定正癸烷在 $(35.00 \pm 0.02)^\circ\text{C}$ 的密度为 $(0.7195 \pm 0.0001) \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

2 结果与讨论

2.1 $\text{ZrW}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_7(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 的表征

通过 ICP-AES 方法测定水合前驱物母液中金属离子 Zr、W、Mo 的浓度均小于反应物金属离子浓度的 1%, 验证了水合前驱物中金属元素的物质的量之比为 $n_{\text{Zr}}:n_{\text{W}}:n_{\text{Mo}} = 1:1.6:0.4$ 。因此可以确定前驱物金属元素的组成与投料比基本相符。 $\text{ZrW}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_7$

$(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 的 FTIR 光谱(见图 1)与 $\text{ZrMo}_2\text{O}_7(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 的 IR 光谱相似: 3233.1 cm^{-1} , 1652.4 cm^{-1} (3320 cm^{-1} , 1665 cm^{-1})^[11]分别为 H_2O 的伸缩振动和弯曲振动。 3326.0 cm^{-1} (3340 cm^{-1})^[11]为羟基的伸缩振动。

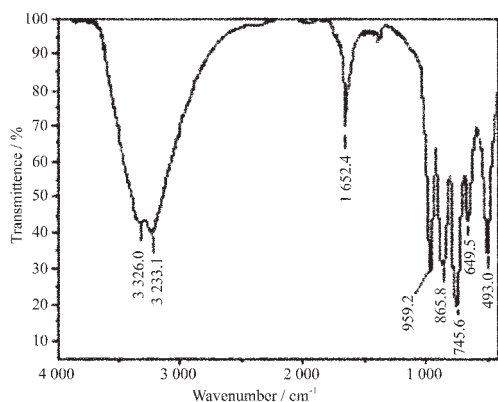


图 1 前驱物 $\text{ZrW}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_7(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 的红外光谱图

Fig.1 FTIR spectrum of $\text{ZrW}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_7(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$

由于 W^{6+} 和 Mo^{6+} 的有效离子半径基本相同, 根据晶体学原理, 以 $\text{ZrMo}_2\text{O}_7(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 的晶体结构为结构模型^[11], 并且假设 W 随机地按照化学式中金属 W/Mo 的比率占据了 Mo 的位置, 使用 GSAS 程序运用 Rietveld 方法对 $\text{ZrW}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_7(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 的 XRD 图进行了全谱拟合。所拟合的参数包括: 峰型函数(pseudo-voigt) 参数、仪器零点参数、数据标度参数、晶胞参数、择优取向参数、基线多项式参数、金属原子晶格位置的坐标和 W/Mo 在晶格位置的占有率、金属原子各向同性的温度因子。精化的结果是: $R_p = 7.12\%$; $R_{wp} = 8.79\%$; 空间群: $I4_1cd$; 晶胞参数 $a = 1.14245(5) \text{ nm}$, $c = 1.24619(7) \text{ nm}$ 。W/Mo 在晶格位置的占有率分别为 $83(2)\%/17(2)\%$ 。Mo/W 晶格位置

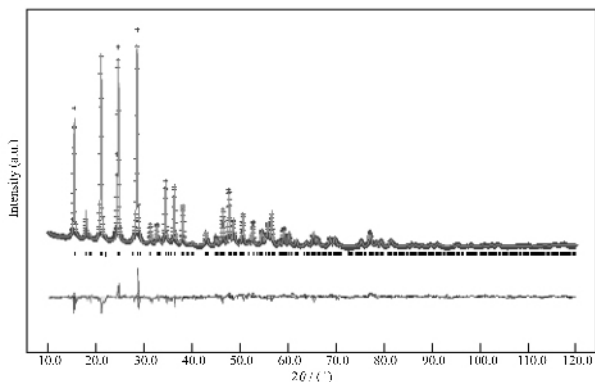


图 2 前驱物 $\text{ZrW}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_7(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 的 XRD 图

Fig.2 Powder XRD patterns of $\text{ZrW}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_7(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$
Cross: Observed; full line: calculated; the lower plot shows their differences; tick marks indicate the allowed reflection.

(16b: x, y, z) 的坐标为: 0.016 7(2), 0.163 8(2) 和 0.222 3(3), Zr 的晶格位置(8a: $0, 0, z$) 的坐标为: $0, 0, -0.014(2)$ 。全谱拟合结果见图 2, 结果表明 $\text{ZrW}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_7(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 与 $\text{ZrMo}_2\text{O}_7(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 为类质同晶化合物。

2.2 $o\text{-ZrW}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的表征

XRD 和 ED 分析表明 $\delta'\text{-ZrW}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_8$ 为正交晶系, 根据 X 射线衍射的系统消光规律, 推断其可能的空间群为 $Pnmm(58)$ 或 $Pnn2(34)$, 晶胞参数 $a=0.896\ 9\ \text{nm}$, $b=0.701\ 1\ \text{nm}$, $c=0.596\ \text{nm}^{[10]}$ 。以文献值^[10]为初始值, 用 Le Bail 方法对 $\delta'\text{-ZrW}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_8$ 正交相的 XRD 谱图拟合, 拟合结果的晶胞参数与文献值基本相同: $a=0.896(5)\ \text{nm}$, $b=0.703(4)\ \text{nm}$, $c=0.597(3)\ \text{nm}$; $V=0.376\ 0\ \text{nm}^3$ 。在相结构分析的基础上, 对 $\delta'\text{-ZrW}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_8$ 进行了 FTIR 光谱分析(图 3)。FTIR 光谱表明, 与 $\text{ZrW}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_7(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 不同, $\delta'\text{-ZrW}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_8$ 相中含有结晶水的红外吸收($3\ 427.4\ \text{cm}^{-1}$, $1\ 636.7\ \text{cm}^{-1}$), 但是不含有羟基的红外吸收。

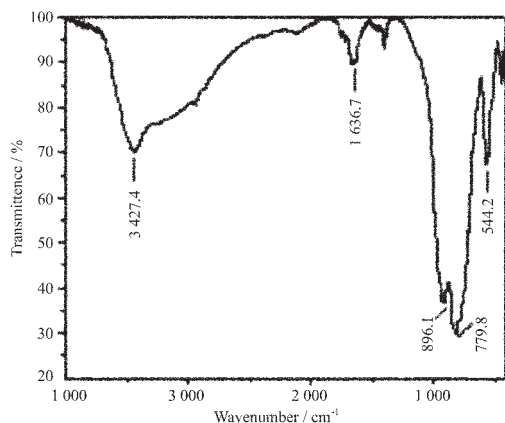


图 3 $o\text{-ZrW}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的红外光谱图

Fig.3 FTIR spectrum of $o\text{-ZrW}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$

图 4 的 TG-DSC 的曲线表明, $\delta'\text{-ZrW}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_8$ 在 441 K 有 3.49% 的失重, 相当于 $\text{ZrW}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 失

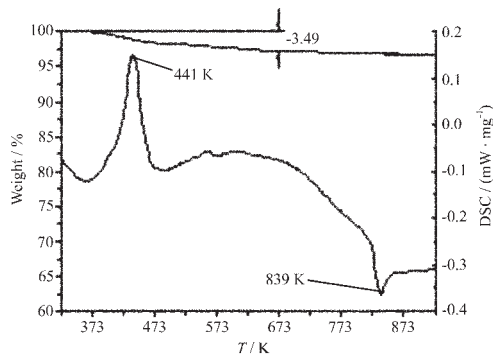


图 4 $o\text{-ZrW}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 TG-DSC 图谱

Fig.4 TG-DSC curve of $o\text{-ZrW}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$

去一个结晶水, 生成 $\text{ZrW}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_8$ 的过程。因此所谓 $\delta'\text{-ZrW}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_8$ 正交相的化学式为 $o\text{-ZrW}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。比重瓶排除正癸烷法测定 $o\text{-ZrW}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在 $(35.00 \pm 0.02)^\circ\text{C}$ 的密度为 $(4.750 \pm 0.001)\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

2.3 讨论

由前驱物 $\text{ZrW}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_7(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 热分解制备立方 $c\text{-ZrW}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_8$ 要经过两个过程^[9]:

(1) $\text{ZrW}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_7(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$



(2) $o\text{-ZrW}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_8 \xrightarrow{839\ \text{K}} c\text{-ZrW}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_8$ 。

对前驱物热分解的分析表明: 在通常条件下前驱物加热失水不易直接得到 $o\text{-ZrW}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。 $o\text{-ZrW}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_8$ 为介稳态化合物^[9], 在马弗炉中缓慢退火至室温或在空气中放置的过程中, 都将逐渐结合空气中的水蒸气, 转变为 $o\text{-ZrW}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

$o\text{-ZrW}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与 $o\text{-ZrW}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_8$ 在 XRD 谱图上的差别明显地表现为, $o\text{-ZrW}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 具有分立的(002)衍射(29.910°)和(121)衍射(31.144°), 而在 473 K 转变为 $o\text{-ZrW}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_8$ 后, $o\text{-ZrW}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_8$ 的(200)(30.184°)和(121)(30.437°)衍射在 30.325° 发生重叠, 使峰的半高宽增宽($\text{FWHM}=0.34^\circ$), 见图 5)。

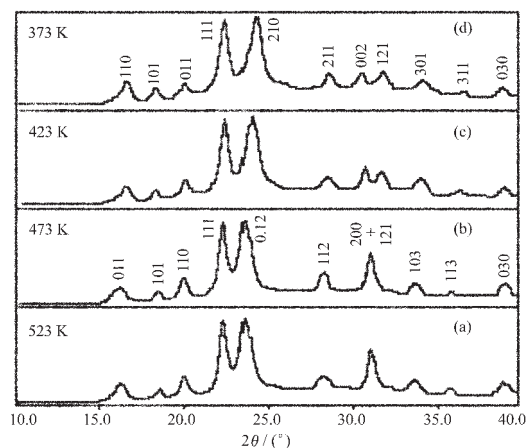
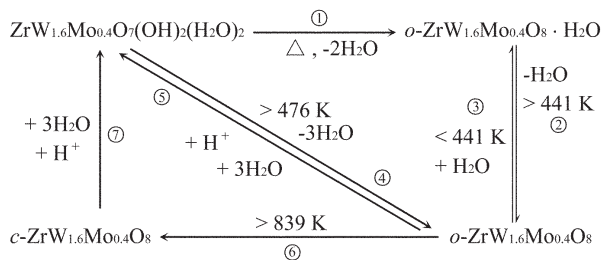


图 5 $o\text{-ZrW}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_8$ (a), (b) 和 $o\text{-ZrW}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (c), (d) 的变温 XRD 关系图

Fig.5 Dependence of XRD patterns of $o\text{-ZrW}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_8$ (a), (b) and $o\text{-ZrW}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (c), (d) on temperature

DSC 曲线(图 4)与变温 XRD 的结果(图 5)表明 $o\text{-ZrW}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在 441 K 脱水后, 又转变为 $o\text{-ZrW}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_8$ 正交相^[9]。因此 $o\text{-ZrW}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与 $o\text{-ZrW}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_8$ 之间存在以下可逆平衡: $o\text{-ZrW}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons[< 441\ \text{K}]{> 441\ \text{K}} o\text{-ZrW}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 。综

合文献^[9,10]与本文的研究结果,水合前驱物热分解制备立方热收缩化合物 $c\text{-ZrW}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_8$ 存在如下反应过程:



由于反应①和④的脱水温度十分接近,准确的反应①的脱水温度还有待于进一步研究。

3 结 论

(1) 综合 ICP-AES 方法对化合物金属元素的组成分析,XRD 的物相分析和结构分析,FTIR 以及 TG-DSC 对组成水的分析结果,对 $\delta'\text{-ZrW}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_8$ 进一步表征,其化学式为 $o\text{-ZrW}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

(2) 水合前驱物 $\text{ZrW}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_7(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 热分解制备热收缩 $c\text{-ZrW}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_8$ 化合物的过程可以分为脱水阶段和晶型转变阶段。对于 $\text{ZrW}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_7(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$,在小于 476 K 主要发生脱水反应,而在大于 476 K 主要发生晶型转变反应。本文制备了中间相 $o\text{-ZrW}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 并表征了其脱水过程。

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, Mary T A, Vogt T, et al. *Chem. Mater.*, **1996**,**8**: 2809~2823
- [3] Lind C, Wilkinson A P, Hu Z, et al. *Chem. Mater.*, **1998**,**10**: 2335~2337
- [4] Lind C, VanDerveer D G, Wilkinson A P, et al. *Chem. Mater.*, **2001**,**13**:487~490
- [5] ZHANG Shan-Ying(张山鹰), ZHAO Xin-Hua(赵新华), MA Hui(马 辉), et al. *Zhongguo Huaxue(Chinese J. Chem.)*, **2000**,**18**(4):571~575
- [6] Closmann C, Sleight A W. *J. Solid State Chem.*, **1998**,**139**: 424~426
- [7] Evans J S O, Hanson P A, Ibberson R M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**,**122**:8694~8699
- [8] Allen S, Warmingham N R, Gover R K B, et al. *Chem. Mater.*, **2003**,**15**:3406~3410
- [9] ZHAO Xin-Hua(赵新华), HUANG Ling(黄 令), LIU Peng-Hui(刘鹏辉), et al. *Zhongguo Huaxue(Chinese J. Chem.)*, **2003**,**21**(21):1529~1531
- [10] ZHAO Xin-Hua(赵新华), WANG Qi(王 琪), MA Hui(马 辉). *Gaodeng Xuexiao Huaxue Yanjiu(Chem. Res. Chin. U.)*, **2002**,**18**(3):233~236
- [11] Clearfield A, Blessing R H. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1972**,**34**: 2643~3663
- [12] Larson A C, Dreele V, Lansce R B. *Los Alamos National Lab, Los Alamos, NM*, **1994**.