

水热法合成多金属氧酸盐棒状超细晶体

杨发达^{*,1} 李荣先¹ 张渊明^{*,2} 钟立峰³ 范涛² 杨建¹

(¹ 深圳清华大学研究院纳米材料应用重点实验室, 深圳 518057)

(² 暨南大学化学系, 广州 510632)

(³ 长安大学地球科学与国土资源学院, 西安 710054)

摘要: 以 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 在 PEG-600/ H_2O 微乳体系中于 80~130 °C 温度下水热反应 8~12 h, 从而制得一种多金属氧酸盐棒状超细晶体, 组成是 $\text{Sr}_3\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。该超细晶体具有长棒状形貌、高结晶度且分散性能较好, 长度范围在 10.0~20.0 μm , 直径在 1.0~2.0 μm 。对反应体系中的 PEG-600/ H_2O 体积比 ($V_{\text{PEG-600}}:V_{\text{H}_2\text{O}}$)、水热温度以及 $(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ / $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 质量比 ($W_{\text{POMs}}:W_{\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$) 3 个影响因素进行了探讨, 结果表明: $V_{\text{PEG-600}}:V_{\text{H}_2\text{O}}$ 主要对棒状超细晶体的形貌、长径比以及晶体结晶度有着重要影响, 体积比在范围 $V_{\text{PEG-600}}:V_{\text{H}_2\text{O}}=(1.50\sim2.00):1.00$ 有利于大长径比的棒状超细晶体的形成; 水热温度则优选 80~130 °C 范围, 过低则不发生反应, 过高则发生了多金属氧酸盐与 PEG-600 的氧化-还原反应; $W_{\text{POMs}}:W_{\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$ 基本上不影响超细晶体的形成。还初步探讨了该棒状超细晶体的形成机理。

关键词: 微乳体系; 水热合成; 超细晶体; 多金属氧酸盐化合物

中图分类号: O613.62; O614.61+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)04-0569-08

Hydrothermal Synthesis of Rodlike Ultrafine Polyoxometalate Crystallite

YANG Fa-Da^{*,1} LI Rong-Xian¹ ZHANG Yuan-Ming^{*,2} ZHONG Li-Feng³ FAN Tao² YANG Jian¹

(¹ Nano Material Application Key Lab, Research Institute of Tsinghua University in Shenzhen, Shenzhen, Guangdong 518057)

(² Department of Chemistry, Jinan University, Guangzhou 510632)

(³ College of Earth Science and Land Resources, Changan University, Xi'an 710054)

Abstract: The rodlike ultrafine polyoxometalate crystallite, $\text{Sr}_3\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, was synthesized via a facile hydrothermal process at a temperature of 80~130 °C for 8~12 h in a PEG-600/ H_2O microemulsion system, using $(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ and $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as the raw materials. The structure and morphology of the ultrafine polyoxometalate crystallite were characterized by XRD, SEM, FTIR and ICP-ES. The results show that the ultrafine polyoxometalate crystallite is well crystallized with long rodlike morphology; the diameter and length of the ultrafine polyoxometalate crystallite are 1.0~2.0 μm and 10.0~20.0 μm , respectively. The influence of the three main factors, the volume ratio of PEG-600 to H_2O ($V_{\text{PEG-600}}:V_{\text{H}_2\text{O}}$), the hydrothermal temperature, and the weight ratio of $(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ to $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($W_{\text{POMs}}:W_{\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$) was investigated. The results reveal that the morphology, length to diameter ratio and crystallinity of the ultrafine polyoxometalate crystallite are importantly influenced by the $V_{\text{PEG-600}}:V_{\text{H}_2\text{O}}$ value, and the ranges of $V_{\text{PEG-600}}:V_{\text{H}_2\text{O}}=(1.50\sim2.00):1.00$ are propitious to synthesize the rodlike ultrafine polyoxometalate crystallite with large length to diameter ratio. The suitable hydrothermal temperature is in the range of 80~130 °C, the reaction does not occur when the temperature is lower than 80 °C, whereas there will be occurring a red-ox reaction between the polyoxometalates and PEG-600 when the temperature is higher

收稿日期: 2006-10-30。收修改稿日期: 2006-12-04。

广东省自然科学基金资助项目(No.05200555)。

*通讯联系人。E-mail: yangfada@163.com; tzhangym@jnu.edu.cn

第一作者: 杨发达, 男, 27岁, 硕士; 研究方向: 多酸化学、绿色化学、纳米材料的合成与应用。

than 130 °C. The $W_{\text{POMs}}:W_{\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$ value almost has no influence on the formation of the rodlike ultrafine polyoxometalate crystallite. The possible crystal growth mechanism is proposed.

Key words: microemulsion system; hydrothermal synthesis; ultrafine crystallite; polyoxometalates

多金属氧酸盐化合物(Polyoxometalates),是一类典型的具有多样性结构与可调变组成的无机含氧簇合物,在新型催化、光电磁材料、合成药物以及生物材料等领域中有着广泛的应用^[1-6]。目前多金属氧酸盐化合物的组成元素基本上囊括了整个元素周期表中除第Ⅷ族元素以外的所有元素,其结构变得更为丰富,应用也更为广泛^[1,2,5]。随着水热/溶剂热合成、室温固相合成、高温固相合成等技术的引入,一大批结构新颖、功能新奇的具有潜在与实际应用价值的多金属氧酸盐化合物得以合成^[5,7-13]。多金属氧酸盐化合物作为新型催化材料,可广泛应用于均相催化^[1]和多相催化反应^[1,3]。在多相催化体系中,多金属氧酸盐通常以负载、薄膜、微介孔固体、嵌入层柱材料、超细粉体等形式存在。Dawson 结构的 $\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$ 多聚阴离子具有强氧化-还原性和酸性,是优良的酸催化剂以及烃类选择氧化催化剂^[1,4,14]。通过平衡阳离子的调节可有效调变其催化活性并适于不同反应。平衡阳离子可分为可形成可溶性盐的阳离子(如 H^+)和形成微溶/难溶性盐的阳离子(如 NH_4^+ 、 Cs^+ 等)。目前有关 NH_4^+ 、 Cs^+ 的多金属氧酸盐的研究报道较多,而有关 Sr^{2+} 的研究则很少,研究以 $\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$ 和 Sr^{2+} 组成的多金属氧酸盐化合物将具重要的研究意义与应用价值。

多金属氧酸盐合成化学已经从单晶结构的研究向纳米粒子/线/棒/管以及 LB 膜等纳米尺度的功能结构的研究过渡与跨越,体现出超微细化趋势。最近的报道有:Zhang 等在表面活性剂($\text{C}_{12-18}\text{EO}_9$)/环己烷/水的非离子微乳体系合成 $\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 星状纳米结构^[9];Kang 等在 PEG-400/ H_2O 微乳液体系合成 $\text{Ag}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 纳米棒/空心结构及 3D 微管^[11],在类似的 AOT/正己烷/乙醇微乳体系合成 $\text{Ag}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 纳米线^[15];Yang 等在 PEG-400 微乳体系合成 $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 及 $(\text{NH}_4)_3\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 纳米棒^[16]。自从 You 等采用室温固相法合成 Keggin 结构的多金属氧酸铵盐纳米粒子以来,该方法得到较多研究人员的青睐并合成了多种多金属氧酸盐纳米结构^[4,10,17,18]。此外,水热合成技术也被用于合成多金属氧酸盐纳米结

构,如 $\text{Ag}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{33} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 纳米线及钼酸/钨酸盐纳米棒^[19-21]、 $\text{Na}_2\text{V}_6\text{O}_{16} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 纳米带^[7]、 $\text{CaV}_6\text{O}_{16} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 纳米线^[8]。Ito 等则采用均相沉淀法制备 $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 纳米晶及微米级单晶^[22,23]。

Kang 和 Yang 等分别在 PEG 微乳体系合成具有 Keggin 结构的多金属氧酸盐纳米结构,Ma 等则在 PEG-400/ H_2O 微乳体系水热合成了一种 Sb_2Se_3 微米线^[24],表明 PEG 表面活性剂可以作为一种模板化合物用于合成纳米结构材料。本工作采用低温水热方法在 PEG-600/ H_2O 微乳体系成功地合成了一种多金属氧酸盐棒状超细晶体,组成是 $\text{Sr}_3\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。初步探讨了反应体系中的 PEG-600/ H_2O 体积比($V_{\text{PEG-600}}:V_{\text{H}_2\text{O}}$)、水热温度以及 $(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ / $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 质量比 ($W_{\text{POMs}}:W_{\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$, POMs 指代反应原料 $(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 3 个因素对超细晶体形成的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 NaOH 、 H_3PO_4 (85%)、 HCl 、 NH_4Cl 、 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 PEG-600 均为分析纯试剂。荷兰 Philips FEI XL-30 ESEM TMP 环境扫描电子显微镜;北京 MSAL XD-2 X 射线粉末衍射仪, $4^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ (2θ), 20 kV;德国 EQUINOX 55 傅立叶变换红外光谱仪, KBr 压片。美国 Optima 2000DV 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-ES)。上光 XSP-8C 型生物显微镜。

1.2 多金属氧酸盐棒状超细晶体的合成

$(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 按照文献合成^[14]。称取 1.60 g $(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 和 2.18 g $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 反应物($W_{\text{POMs}}:W_{\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}=0.73:1.00$)于 100 mL 烧杯中,取 20.0 mL 蒸馏水将两者同时溶解,得到澄清水溶液,所得水溶液经微孔滤膜抽滤除杂;将滤液转移于 100 mL 烧杯中,剧烈搅拌,直接加入 30.0 mL 液体状 PEG-600($V_{\text{PEG-600}}:V_{\text{H}_2\text{O}}=1.50:1.00$),同时有热量产生,搅拌 5 min 至均匀,制得一种粘稠浆状物。将此前驱物转移于内衬聚四氟乙烯的 100 mL 水热反

应釜中并密封,然后在 120 ℃烘箱中保温反应 10 h 即可。自然冷却并离心分离,所得产物先后用蒸馏水和乙醇交替洗涤 3 次,洗涤完后在室温下自然风干,即得多金属氧酸盐棒状超细晶体。

2 结果与讨论

2.1 多金属氧酸盐超细晶体的结构与组成表征

图 1 为所得多金属氧酸盐棒状超细晶体在不同放大倍数下的 SEM 图和 160×倍数下的显微镜照片,图 2 为相应的 XRD 图。从图 1 图可知,这些超细晶体呈长棒状形貌,长度为 10.0~20.0 μm,直径在 1.0~2.0 μm,长径比≤20。此外,将这些棒状超细晶体重新分散于水或乙醇等溶剂中时表现出良好的分散性能,在显微镜下可观察到超细晶体之间是分立的,没有堆积成块,即没有发生硬团聚现象(图 1c)。

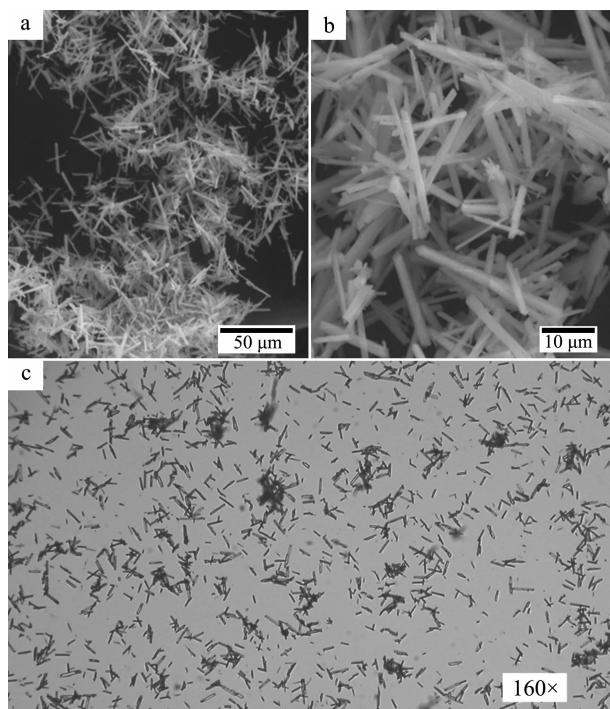


图 1 多金属氧酸盐棒状超细晶体在不同放大倍数下的 SEM 图和 160 倍数下的显微镜照片

Fig.1 SEM images of the rodlike ultrafine polyoxometalate crystallite with different magnification and the microscope image under 160 magnification

在图 2 所示 XRD 图中,相应衍射峰的衍射角(2θ)、晶面间距(d)及相对强度已作标注。由图可知,衍射角 2θ=6.10°对应的衍射峰尖锐且强度值很大,值为 9 138 cps,表明该棒状超细晶体具有高结晶度的结构特点;而 2θ=7.05°、12.24°、23.33°、24.88°及 25.68°等虽出现了衍射峰,但衍射强度却明显降低,

结合 SEM 所示棒状形貌的结构特点(图 1),可能是多金属氧酸盐超细晶体在制样过程中沿棒状方向发生择优取向,从而使得 2θ=6.10°对应衍射峰强度急剧加强,而其它的则予以削弱。文献^[14]所合成的铵盐 (NH₄)₆P₂Mo₁₈O₆₂·nH₂O 的特征衍射峰的衍射角主要是 2θ=7.1°、7.8°、9.05°、9.3°、12.6°、18.3°、24.1°、24.5°、28.5°和 36.1°等,与本工作所得棒状超细晶体的 XRD 图相比,两者差别显著,这一结果应该与 Sr²⁺取代了 NH₄⁺平衡阳离子以及结晶水含量等有关。我们熟知,在多金属氧酸盐化学中 XRD 图通常给出的是二级结构信息,与结晶水含量、平衡阳离子的种类等密切相关,故两者之间存在差别^[2]。

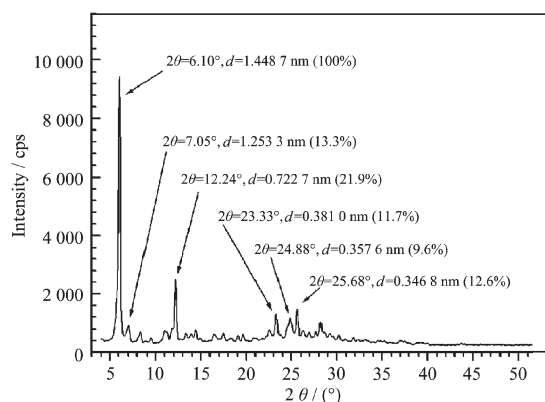


图 2 多金属氧酸盐棒状超细晶体的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of the rodlike ultrafine polyoxometalate crystallite

为确定该棒状超细晶体是否含有 P₂Mo₁₈O₆₂⁶⁻多聚阴离子以及是否保持了 Dawson 结构,对其进行了 FTIR 测试,并与铵盐 (NH₄)₆P₂Mo₁₈O₆₂·nH₂O(图 3(a))、游离多酸 H₆P₂Mo₁₈O₆₂·nH₂O(图 3(b)),据文献^[14]合成的 IR 图谱进行了对比分析(图 3)。一般来说,FTIR 光谱在多金属氧酸盐化学中是常用表征方法之一,其所揭示的是多金属氧酸盐化合物的一级结构,即多聚阴离子的结构特点,因此可用于鉴别多聚阴离子的结构与种类^[2]。IR 图谱显示,三者 700~1 100 cm⁻¹ 区间均出现了 Dawson 结构的特征吸收峰并相互一致^[1,2,4,14],表明三者均包含有 P₂Mo₁₈O₆₂⁶⁻多聚阴离子并保持了 Dawson 结构:1 079 cm⁻¹ 对应是 P₂Mo₁₈O₆₂⁶⁻多聚阴离子的内氧 P-O_i 振动峰,939 cm⁻¹ 则是端氧 Mo-O_t 振动峰,785 cm⁻¹ 是三聚体中桥氧 Mo-O_e-Mo 振动峰,这 3 个吸收峰与 Keggin 结构的 PMo₁₂O₄₀³⁻多聚阴离子的 IR 特征吸收峰相似;不同的是 P₂Mo₁₈O₆₂⁶⁻的内氧 P-O_i 振动峰上出现 1 个极弱的肩峰(1 002 cm⁻¹,有时消失),四聚体

桥氧 Mo-O_c-Mo 振动峰也发生了变化,对应波数是 836 cm⁻¹ 和 904 cm⁻¹。此外,三者在 1 600 cm⁻¹ 和 3 400 cm⁻¹ (未给出图示) 波数出现了水分子的 O-H 键吸收峰。由于平衡阳离子的不同,三者 IR 图谱又存在差别,如铵盐 (NH₄)₆P₂Mo₁₈O₆₂·nH₂O, 1 400 cm⁻¹ 波数对应是 NH₄⁺ 离子的 N-H 键吸收峰; 因游离多酸 H₆P₂Mo₁₈O₆₂·nH₂O 中除 H⁺ 外, 不含其它平衡阳离子, 故 IR 图谱仅只出现 P₂Mo₁₈O₆₂⁶⁻、H₂O 的特征吸收峰, 1 400 cm⁻¹ 波数处是平滑的。锶盐 Sr₃P₂Mo₁₈O₆₂·nH₂O 除呈现 P₂Mo₁₈O₆₂⁶⁻、H₂O 特征吸收峰外, 在 1 400 cm⁻¹ 波数处没有出现吸收峰, 因此可推测该棒状超细晶体不是铵盐。在 XRD 特征衍射峰方面, 文献^[14]合成的铵盐与该棒状超细晶体之间存在显著差别, 故进一步表明该棒状超细晶体不是铵盐。因此可推测其应该是锶盐。根据阴阳离子电荷平衡原

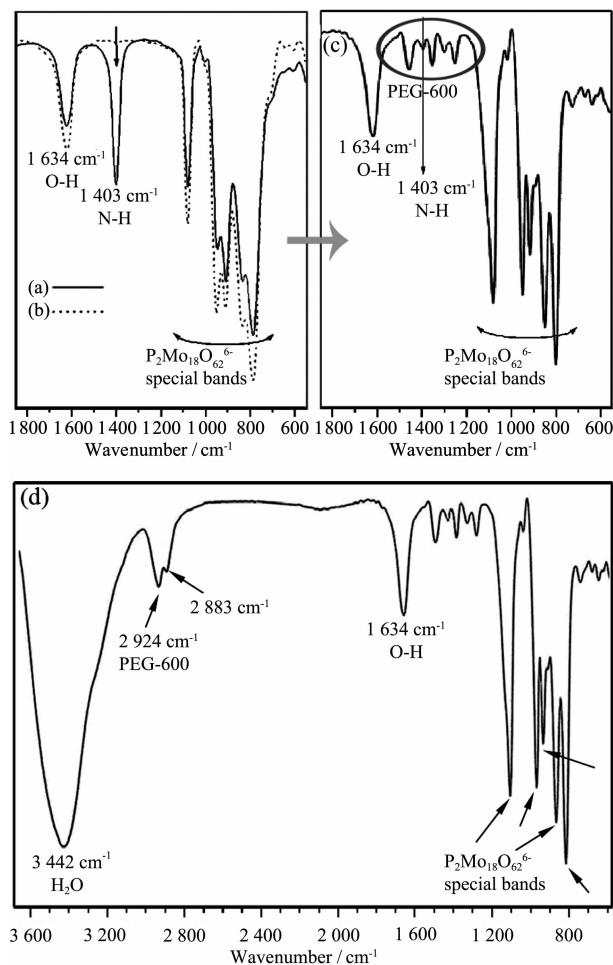


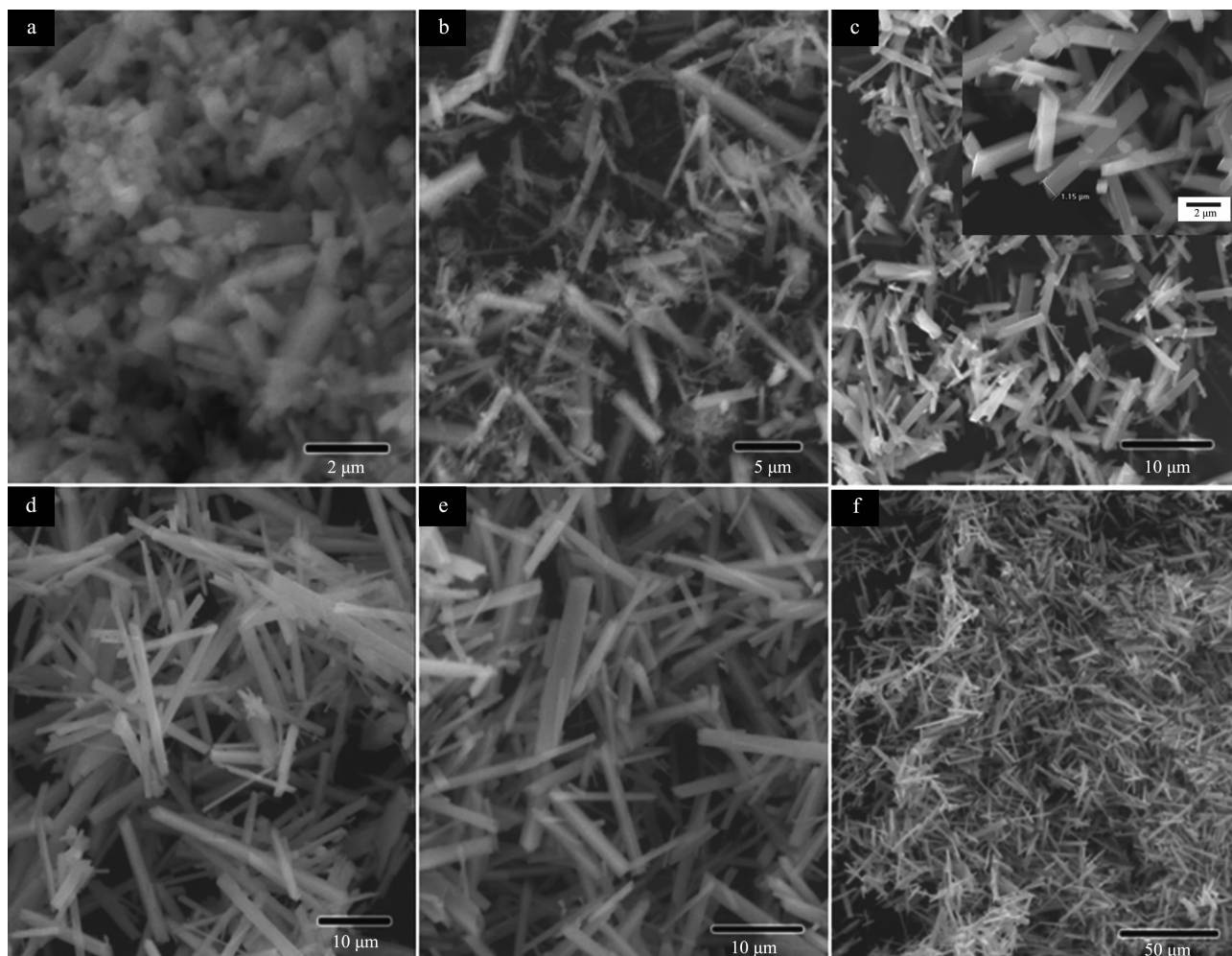
图 3 (NH₄)₆P₂Mo₁₈O₆₂·nH₂O (a) H₆P₂Mo₁₈O₆₂·nH₂O (b) 及多金属氧酸盐棒状超细晶体(c、d)的 IR 图谱

Fig.3 IR spectra of (NH₄)₆P₂Mo₁₈O₆₂·nH₂O (a) H₆P₂Mo₁₈O₆₂·nH₂O (b) the rodlike ultrafine polyoxometalate crystallite (c, d)

理,其组成可能是 Sr₃P₂Mo₁₈O₆₂·nH₂O。为证明推测可靠,用电感耦合等离子体发射光谱仪进行了元素分析(ICP-ES)。因该棒状超细晶体含有 P₂Mo₁₈O₆₂⁶⁻多聚阴离子且保持了其 Dawson 结构(图 3), P₂Mo₁₈O₆₂⁶⁻离子是一种 Dawson 结构的多聚阴离子,其中 P、Mo、O 元素的原子个数比是固定的,即 P:Mo:O=2:18:62,这是多金属氧酸盐化合物的结构本质特征^[2],故只需选择性地进行 Sr、P 元素的含量分析。元素分析结果是 Sr、P 元素的物质的量的比为 2.9/2.0,与推测组成中的 Sr、P 元素的原子个数比 3/2 相近,表明该棒状超细晶体是锶盐,组成是 Sr₃P₂Mo₁₈O₆₂·nH₂O。因多金属氧酸盐化合物具有含水量高及其沸石性的特点,环境温度、湿度等因素对结晶水含量影响很大,故未给出准确结晶水含量^[2,9,11,15,16,19-23]。此外,产物锶盐 IR 图谱在 1 250~1 464 cm⁻¹ 区间及 2 883 cm⁻¹、2 924 cm⁻¹ 波数出现了强度较弱的吸收峰(图 3(c)~(d)),对应是 PEG-600 高分子的 C-H 键吸收峰,表明产物中残留有 PEG-600。因残留有 PEG-600,所以才使得该棒状超细晶体具有良好的分散性能,即自然风干后仍能很好地重新分散于水、乙醇等溶剂中(图 1c)。

2.2 几个影响多金属氧酸盐超细晶体形成的因素探讨

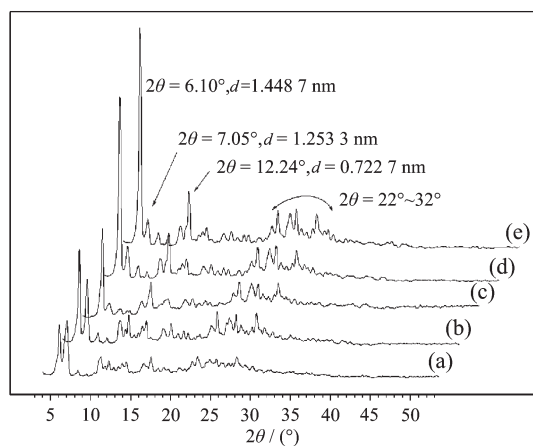
图 4、图 5 对应是不同体积比 $V_{\text{PEG-600}}:V_{\text{H}_2\text{O}}$ 条件下的多金属氧酸盐超细晶体的 SEM、XRD 图。实验过程中其它条件以及操作过程不变,水用量为 20.0 mL,仅仅通过改变 PEG-600 用量来改变体积比($V_{\text{PEG-600}}:V_{\text{H}_2\text{O}}$)。从图 4 可知:随着体积比值的增大,即 PEG-600 用量的增多,超细晶体在颗粒长径比上呈现出逐渐增大的趋势,直至不变;在形貌上则是从不规则细小颗粒到不规则短棒状再向不规则长棒状形貌变化,最后形成长径比大的较规则长棒状结晶,且细小颗粒物消失。当体积比 $V_{\text{PEG-600}}:V_{\text{H}_2\text{O}}=1.00:1.00$,即两者均为 20.0 mL 时,从 SEM 图(图 4(c))可知,在此条件下所合成的超细晶体已具规则长棒状形貌(图 4(c)右上角插图),其中被标注的超细晶体颗粒在长度上约 7.0 μm,径度约 1.2 μm,长径比约为 6;此外还有少量细小颗粒物以及较小长径比的棒状晶体存在。然而当 PEG-600 用量小于 20.0 mL 时主要形成不规则棒状晶体,甚至是细小颗粒物(图 4(a)~(b));用量大于 20.0 mL 时可形成规则长棒状超细晶体(图 4(d)~(f)),超细晶体长度达 10.0~20.0 μm,径度



(a) 5.0 mL, (b) 15.0 mL, (c) 20.0 mL, (d) 30.0 mL, (e) and, (f) 40.0 mL

图4 不同 PEG-600 用量条件下所得多金属氧酸盐超细晶体的 SEM 图

Fig.4 SEM images of the polyoxometalate crystallite obtained with different amount of PEG-600 in synthesis



(a) 5.0 mL, (b) 15.0 mL, (c) 20.0 mL, (d) 30.0 mL, (e) 40.0 mL

图5 不同 PEG-600 用量条件下所得多金属氧酸盐超细晶体的 XRD 图

Fig.5 XRD patterns of the polyoxometalate crystallite obtained with different amount of PEG-600

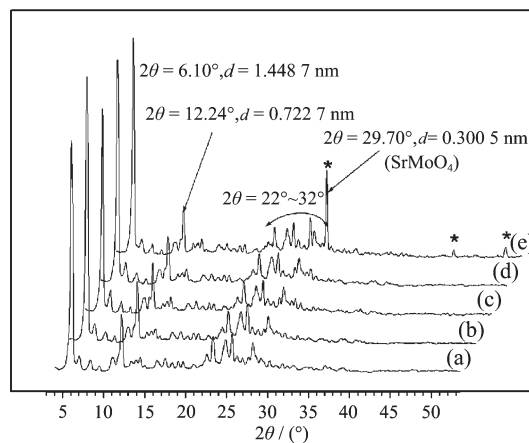
为 $1.0\sim 2.0\ \mu\text{m}$ 。当不添加 PEG-600 时,经水热处理后仍为澄清溶液,不能制得棒状超细晶体。另外,将 SrCl_2 溶液、 $(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}$ 溶液分别与 PEG-600 混合,发现 $(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}$ 溶液由澄清透明状转变为粘稠浆状,而 SrCl_2 溶液不变,表明 $\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$ 离子与 PEG-600 分子之间存在相互作用。由此可见,PEG-600 对棒状超细晶体的形成、形貌等有着重要影响,且体积比 $V_{\text{PEG-600}}:V_{\text{H}_2\text{O}}=1.00:1.00$ 所对应条件在形貌变化趋势上为一转折点。结合原料成本的考虑,PEG-600 用量也不是越多越好。为制得大长径比的多金属氧酸盐棒状超细晶体,两者体积比应控制在 $V_{\text{PEG-600}}:V_{\text{H}_2\text{O}}=(1.50\sim 2.00):1.00$ 。

图5所示 XRD 图在总体衍射峰区间上具有一致性,表明这些超细晶体具有相近的晶体结构。这些衍射峰对应衍射角主要是 $2\theta=6.10^\circ$ 、 7.05° 、 12.24°

及 $2\theta=32^\circ$ 等。很显然这些超细晶体的 XRD 图存有差别; $2\theta=6.10^\circ$ 对应衍射峰强度随 PEG-600 用量的增大而增强, $2\theta=7.05^\circ$ 衍射峰强度却与之相反, 即随 PEG-600 用量的增大而减弱; $2\theta=12.24^\circ$ 衍射峰强度也是随 PEG-600 用量的增大而增强的, 结合 SEM 结果(图 4), 进一步表明这些超细晶体在形貌上是随 PEG-600 用量的增大而呈现出向长棒状形貌发展的趋势, 在晶体结构上则是沿着有利于 $2\theta=6.10^\circ$ 对应的晶面方向生长。因此, XRD、SEM 两者结果一致。值得注意的是, 当 PEG-600 用量是 20.0 mL 时, 其对应衍射峰强度虽与 30.0 mL、40.0 mL 用量的相比显得要弱, 但此条件下的 $2\theta=6.10^\circ$ 衍射峰比 $2\theta=7.05^\circ$ 的衍射峰尖锐且强度要强, 表明其以长棒状超细晶体为主。当用量为 15.0 mL 时则 $2\theta=6.10^\circ$ 、 7.05° 的衍射峰强度相当; 5.0 mL 时则 $2\theta=7.05^\circ$ 衍射峰强度已超过 $2\theta=6.10^\circ$ 的衍射强度, 并且其它衍射区间已呈现出弥散的馒头峰现象, 表明产物中存有无定形沉淀。然而当用量在 30.0 mL 及更高时则是 $2\theta=6.10^\circ$ 衍射峰强度急剧增强(图 5(d)~(e))。故 XRD 图表明 20.0 mL PEG-600 用量条件($V_{\text{PEG-600}}:V_{\text{H}_2\text{O}}=1.00:1.00$) 呈现出转折点迹象, XRD 与 SEM 结果一致。

图 6 是不同水热温度下所得多金属氧酸盐超细晶体的 XRD 图。由图可知, 这些超细晶体的晶体结构一致, 除图 6(e) 有细微差别外; 同时在显微镜下可观察到其均具长棒状形貌, 且尺度相近。表明多金属氧酸盐超细晶体的合成可在较宽温度范围予以实现, 对实验过程的放大很有利。另外, 当温度高达 150°C 时, 产物则以棒状超细晶体为主, 同时有少量 SrMoO_4 晶体和可溶性杂多蓝化合物生成, 其中图 6(e) 在 $2\theta=29.70^\circ$ 出现了 SrMoO_4 的特征衍射峰(图 6(e) 中 * 标示, 与 JCPDS Files 85-0586 相一致), 表明当温度较高时则发生了多金属氧酸盐与 PEG-600 的氧化-还原反应, 不利于棒状超细晶体的形成。为进一步证明多金属氧酸盐与 PEG-600 之间所发生的氧化-还原反应, 进行了 180°C 温度下的水热实验, 结果生成了可溶性杂多蓝化合物和 SrMoO_4 晶体(量较少, 将之收集并洗涤干净, 图 7 为其 SEM、XRD 结果)。由图 7 可知 SrMoO_4 晶体具高结晶度并优先生长(004)晶面; 呈片状正方形形貌, 边长约 $20\ \mu\text{m}$, 厚度约 $1\ \mu\text{m}$ 。因优先生长(004)晶面, 故 150°C 温度下虽只有极少量 SrMoO_4 也能被检测到(图 6(e))。本工作还研究了其它温度点, 如 50°C 、

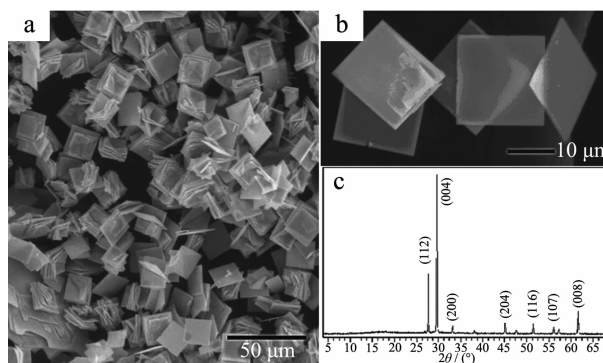
70°C 、 80°C 、 90°C 、 100°C 、 120°C 。结果表明, 当温度过低时则不发生反应, 如在室温、 50°C 以及 70°C 时仅只得到黄色粘稠浆状物, 与反应前驱物相似; 然而当温度升高到 80°C 时就能制得结晶度很好的棒状超细晶体(图 6(a)), 且呈长棒状形貌。因此, 该水热体系的反应温度较低且范围较宽, 优选 $80\sim 130^\circ\text{C}$ 。



(a) 80°C , (b) 90°C , (c) 100°C , (d) 120°C , (e) 150°C

图 6 不同水热温度下所得多金属氧酸盐超细晶体的 XRD 图

Fig.6 XRD patterns of the ultrafine polyoxometalate crystallite under different hydrothermal temperature



(a) 0.80 g, (b) 1.20 g, (c) 1.60 g, (d) 2.00 g

图 7 180°C 温度下水热合成的 SrMoO_4 晶体的 SEM 图与 XRD 图

Fig.7 SEM image, XRD pattern of the SrMoO_4 crystallite under the hydrothermal temperature of 180°C

图 8 对应的是不同质量比 $W_{\text{POMs}}:W_{\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$ 条件下所得超细晶体的 XRD 图。实验过程中其它条件以及操作过程不变, 仅只改变 $(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 用量, $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 用量定值为 2.18 g。XRD 图明显具有一致性, 表明这些超细晶体具有相同的晶体结构与组成。在显微镜下可观察到它们在形貌和颗粒尺度上也是一致的, 均为长棒状形貌。因该超细晶体

的形成在本工作条件下仅是复分解反应,其形貌等与两种反应物的用量比并无明显关系,即 $W_{\text{POMs}}:W_{\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$ 基本上对超细晶体的形成没有影响。

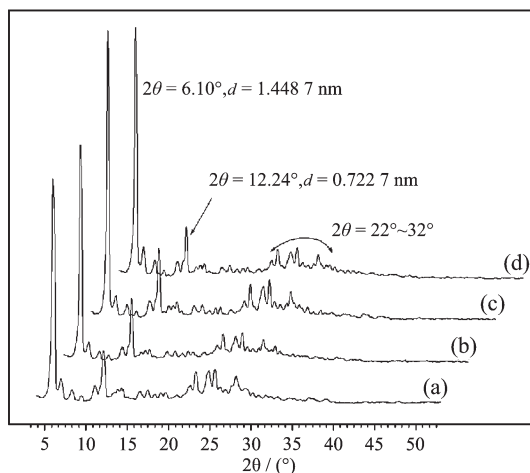


图8 不同 $(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 用量条件下所得多金属氧酸盐超细晶体 XRD 图

Fig.8 XRD patterns of the ultrafine polyoxometalate crystallite with different amount of $(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62} \cdot n\text{H}_2\text{O}$

通过上述因素的探讨,结合相关的文献报道^[9,11,15,16,24,25],可以初步推测该棒状超细晶体的形成机理:PEG 是一种直链型非离子表面活性剂,其分子量可在 200~2000 之间调节。对于小分子量 PEG 分子来说,将其溶于水时 PEG 分子直链将舒展开并自组装成 1D 胶束结构,其中极性基团部分(如含氧原子部分)朝向水分子界面,而非极性部分则与之相对,这种 1D 胶束结构在形貌控制合成中具有重要意义。本文所述的棒状超细晶体的形成可能与此 1D 胶束结构有关。即在配制前驱体的过程中 PEG-600/ H_2O 形成了一种 1D 胶束结构(外观呈粘稠状),其中 PEG-600 分子直链舒展开并与 $\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$ 离子相互结合(伴随有热量产生,作者为之进行了 $(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}$ 溶液、 SrCl_2 溶液分别与 PEG-600 的混合实验,发现 $(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}$ 溶液由澄清透明状转变为粘稠浆状,而 SrCl_2 溶液不变,表明 $\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$ 离子与 PEG-600 分子之间存在相互作用)。经 80~130 °C 温度下的水热处理后, $\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$ 与 Sr^{2+} 离子在 PEG-600/ H_2O 1D 胶束空腔内形成棒状超细晶体。此外,经实验表明,当不添加 PEG-600 或者量较少时,则不能有效形成长棒状超细晶体(图 4(a~b)),因反应体系中不存在这种 1D 胶束结构或很弱,进一步证实 PEG-600/ H_2O 1D 胶束的存在及

其对棒状超细晶体的诱导作用。已报道的 $\text{Ag}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 纳米棒^[11]、 $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 纳米棒^[16]、 Sb_2Se_3 微米线^[24]等来说,其就是利用了 PEG-400/ H_2O 这种 1D 胶束的诱导和模板作用。故 $V_{\text{PEG-600}}:V_{\text{H}_2\text{O}}$ 主要对棒状超细晶体的形貌、长径比以及晶体结晶度有着重要影响。水热处理温度范围较宽且较低(ca. 80~130 °C),但过低则不发生反应,可能与 $\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$ 离子从 PEG-600 分子直链上脱离下来需要适当的能量有关;而过高条件下则自然发生了多金属氧酸盐与 PEG-600 的氧化-还原反应。

3 结 论

采用低温水热方法成功地合成了一种多金属氧酸盐棒状超细晶体,组成是 $\text{Sr}_3\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。该超细盐晶体具有长棒状形貌、高结晶度以及较好的分散性能,长度范围在 10.0~20.0 μm , 径度在 1.0~2.0 μm , 其将在新型催化材料、光/电至变色材料等领域有着重要的研究与应用价值,相关性能研究正在进行。通过对反应体系中 3 个主要影响因素的探讨,表明 $V_{\text{PEG-600}}:V_{\text{H}_2\text{O}}$ 对棒状超细晶体的形貌、长径比以及晶体结晶度有着重要影响;水热温度较低且范围宽 (ca. 80~130 °C); $W_{\text{POMs}}:W_{\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$ 基本上不影响超细晶体的形成。

参考文献:

- [1] Hill C L, *Chem. Rev.*, **1998**, *98*:1
- [2] WANG En-Bo(王恩波), HU Chang-Wen(胡长文), XU Lin(许 林), *Introduction to Polyoxometalate Chemistry* (多酸化学导论), Beijing: Chemical Industry Press, **1998**.
- [3] Xi Z W, Zhou N, Sun Y, et al. *Science*, **2001**, *292*:1139~1141
- [4] ZHOU Li-Qun(周立群), SUN Ju-Tang(孙聚堂), WANG Chi-Wei(王驰伟), et al. *Wuji Huaxue Xuebao* (Chin. J. Inorg. Chem.), **2005**, *21*(2):207~211
- [5] HU Chang-Wen(胡长文), HUANG Ru-Dan(黄如丹), *Wuji Huaxue Xuebao* (Chin. J. Inorg. Chem.), **2003**, *19*(4):337~344
- [6] Walcarius A, Mandler D, Cox J A, et al. *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*:3663~3689
- [7] Yu J G, Yu J C, Ho W K, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*:3422~3423
- [8] Kong L F, Shao M W, Xie Q, et al. *J. Cryst. Growth*, **2004**, *260*(3-4):435~439
- [9] Zhang X H, Xie S Y, Jiang Z Y, et al. *Chem. Commun.*, **2002**:2032~2033
- [10] 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
- [11]Kang Z H, Wang E B, Jiang M, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**:370~376
- [12]Willians I D, Wu M M, Sung H H, et al. *Chem. Commun.*, **1998**:2463~2464
- [13]Naruke H, Yamase T. *Inorg. Chem.*, **2002**,**41**:6514~6520
- [14]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
- [15]Kang Z H, Wang E B, Jiang M, et al. *Nanotechnology*, **2004**, **15**(1):55~58
- [16]Yang Y, Cao M H, Hu C W, et al. *J. Nanosci. Nanotech.*, **2004**, **4**(7):833~837
- [17]Shi X B, Wang D X, Wang S Y, et al. *Chem. J. Int.*, **2003**,**5**(7):53
- [18]Kang Z H, Wang Y B, Wang E B, et al. *Solid State Commun.*, **2004**,**129**(9):559~564
- [19]Yu S H, Liu B, Mo M S, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2003**,**13**(8):639~647
- [20]Cui X J, Yu S H, Li L L, et al. *Chem. Eur. J.*, **2004**,**10**:218~223
- [21]Cui X J, Yu S H, Li L L, et al. *Adv. Mater.*, **2004**,**16**(13):1109~1112
- [22]Ito T, Inumaru K, Misono M. *Chem. Mater.*, **2001**,**13**:824~831
- [23]Ito T, Hashimoto M, Uchida S, et al. *Chem. Lett.*, **2001**:1272~1273
- [24]Ma X C, Zhang Z D, Wang X, et al. *J. Cryst. Growth*, **2004**, **263**:491~497
- [25]Pileni M P. *Nat. Mater.*, **2003**,**2**:145~150