

$A_2O \cdot 3MoO_3 \cdot 3H_2O$ (A=Na、K)晶须的合成与表征

岳涛¹, 朱黎霞², 高世扬^{1,2}, 夏树屏^{2,*}

(1. 兰州大学化学化工学院, 甘肃 兰州 730000;

2. 中国科学院盐湖研究所西安二部, 陕西 西安 710043)

摘要: 在常温条件下合成了两种钾、钠的钼酸盐晶须, 用 FT-IR 和 XRD 对其结构进行了分析, SEM 照片清晰表明这两种化合物为针状晶须。

关键词: 钾(钠)钼酸盐; 晶须; 合成; 表征

中图分类号: O614.113 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-858X(2003)01-0041-04

晶须一般是指长度小于 $100\mu\text{m}$ 、直径小于 $1\mu\text{m}$ 的接近理想状态的单晶。由于其直径非常小, 结构完整, 所含内部缺陷(如位错、杂质)降到最低, 强度接近于原子结合力的极限值^[1], 因此已经被广泛用于复合材料的增强、增韧剂^[2-5]。通常所研究的晶须主要有碳化硅晶须、钛酸钾晶须、氧化锌晶须和硼酸铝晶须等^[6-9]。这类晶须大都是由气相沉积法、熔融法或高温烧结法制备得到, 其生产工艺复杂, 成本高而限制了它们的生产和应用。本文在室温条件下制得了一种含钼的晶须状物质 $A_2O \cdot 3MoO_3 \cdot 3H_2O$ (A=Na、K), 用 X-射线粉末衍射光谱、FT-IR 和 Raman 光谱对其结构进行了研究, 并用 SEM 对其形貌作了表征。

1 实验

1.1 试剂与仪器

KOH 和 NaOH 均为西安化学试剂厂分析纯试剂, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ 为天津化学试剂三

厂分析纯试剂。美国 Nicolet 公司 NEXUS670 型 FT-IR 红外光谱仪, 样品以 KBr 压片, 波数范围 $4\ 000 \sim 400\text{cm}^{-1}$ 。美国 Nicolet 公司 Almega Dispersive 型激光 Raman 光谱仪, 测定波长为 532nm , 狭缝为 $25\mu\text{m}$, 光栅为 $2\ 400\text{线}/\text{min}$ 。日本理学 D/Max-3C 型 X 射线衍射仪, 铜靶、石墨单色器, 工作电压 40kV , 扫描速率 $3^\circ/\text{min}$ 。日本 HITACHI 公司 S-2700 扫描电子显微镜。

1.2 合成方法

$K_2O \cdot 3MoO_3 \cdot 3H_2O$ 晶须的合成:

称取 4.5g 的 KOH 和 14.2g $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ 于烧杯中, 加入 30mL 蒸馏水, 加热溶解并搅拌, 溶解过程中不断有氨气放出, 待溶液澄清后, 继续加热至沸腾并保持 15 分钟, 至溶液中不再有氨的气味停止加热, 此时溶液的 pH 值为 $6.0 \sim 7.0$ 。溶液冷却后转移至瓶中保存, 不时的摇动该溶液。第 2 天形成白色晶须物质 $K_2O \cdot 3MoO_3 \cdot 3H_2O$ 。

$Na_2O \cdot 3MoO_3 \cdot 3H_2O$ 晶须的合成:

收稿日期: 2002-09-13

作者简介: 岳涛(1970-), 男, 博士研究生, 研究方向: 无机晶须材料。

* 通讯联系人。

称取 8.0g 40% 的 NaOH 溶液和 14.2g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 于烧杯中, 加入 30mL 蒸馏水, 加热溶解并搅拌, 溶解过程中不断有氨气放出, 待溶液澄清后, 继续加热至沸腾并保持 15 分钟, 至溶液中不再有氨的气味停止加热, 此时溶液的 pH 值为 6.0~7.0。溶液冷却后转移至瓶中保存, 冷却后很快形成白色晶须物质 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。

2 结果与讨论

2.1 $\text{A}_2\text{O} \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (A=Na, K) 晶须的 X-ray 粉末衍射

图 1 为 $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的 X-ray 粉末衍射结果。

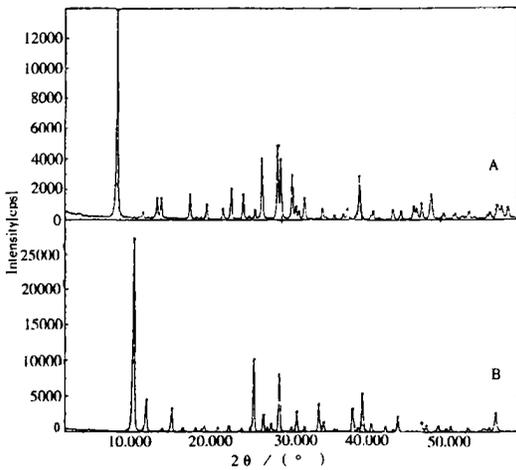


图 1 $\text{A}_2\text{O} \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (A=Na, K) 晶须的 XRD 图谱

Fig.1 The XRD of $\text{A}_2\text{O} \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (A=Na, K) whiskers
A: $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ B: $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

$\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 衍射主峰出现在:

$d = 9.110 \times 10^{-6} \text{ mm}$ ($I/I_0 = 100$), $d = 3.735 \times 10^{-6} \text{ mm}$ ($I/I_0 = 15$), $d = 3.528 \times 10^{-6} \text{ mm}$ ($I/I_0 = 12$), $d = 3.236 \times 10^{-6} \text{ mm}$ ($I/I_0 = 29$), $d = 3.025 \times 10^{-6} \text{ mm}$ ($I/I_0 = 35$), $d = 2.985 \times 10^{-6} \text{ mm}$ ($I/I_0 = 28$), $d = 2.851 \times 10^{-6} \text{ mm}$ ($I/I_0 = 21$), $d = 2.721 \times 10^{-6} \text{ mm}$ ($I/I_0 = 10$), $d = 2.268 \times 10^{-6} \text{ mm}$ ($I/I_0 =$

21)。

$\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 衍射主峰出现在:

$d = 7.518 \times 10^{-6} \text{ mm}$ ($I/I_0 = 100$), $d = 6.661 \times 10^{-6} \text{ mm}$ ($I/I_0 = 16$), $d = 5.400 \times 10^{-6} \text{ mm}$ ($I/I_0 = 12$), $d = 3.358 \times 10^{-6} \text{ mm}$ ($I/I_0 = 38$), $d = 3.001 \times 10^{-6} \text{ mm}$ ($I/I_0 = 29$), $d = 2.799 \times 10^{-6} \text{ mm}$ ($I/I_0 = 10$), $d = 2.584 \times 10^{-6} \text{ mm}$ ($I/I_0 = 14$), $d = 2.313 \times 10^{-6} \text{ mm}$ ($I/I_0 = 12$), $d = 2.246 \times 10^{-6} \text{ mm}$ ($I/I_0 = 20$)。

两种晶须的衍射峰基本对应, 只是 d 值略有偏移, 相对强度 (I/I_0) 有所不同。

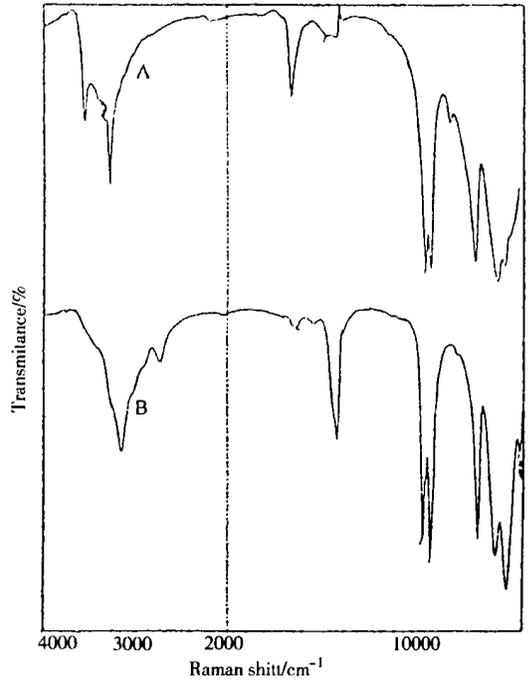


图 2 $\text{A}_2\text{O} \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (A=Na, K) 晶须的 FT-IR 图谱

Fig.2 The FT-IR spectra of $\text{A}_2\text{O} \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (A=Na, K) whiskers
A: $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ B: $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

2.2 $\text{A}_2\text{O} \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (A=Na, K) 晶须的 FT-IR 与 Raman 光谱

$\text{A}_2\text{O} \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (A=Na, K) 晶须的 FT-IR 光谱如图 2 所示。红外振动吸收峰主要出现在 $3000 \sim 3500$, $120 \sim 1600$, $890 \sim 930$ 和 $500 \sim 780 \text{ cm}^{-1}$ 处, $3000 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ 为结晶水 O-H 的伸

缩振动峰, $K_2O \cdot 3MoO_3 \cdot 3H_2O$ 晶须在此区域内出现三个吸收峰, 而 $Na_2O \cdot 3MoO_3 \cdot 3H_2O$ 晶须只有一个吸收峰。1200~1600 cm^{-1} 为 O-H 的弯曲振动峰, 在此范围两种晶须存在明显的不同, $Na_2O \cdot 3MoO_3 \cdot 3H_2O$ 的 O-H 的弯曲振动峰发生转移, 由原来的 1640 cm^{-1} 附近移到了 1409 cm^{-1} 处。890~930 cm^{-1} 区域内的吸收峰为 Mo-O 的伸缩振动峰, 在这两种化合物中, Mo-Od 的振动峰发生转移, 从原来的 957 cm^{-1} 处分别移至 948.02 和 924.18 cm^{-1} 处, Mo-Ob 振动峰发生蓝移, 从 855 cm^{-1} 移至 898 和 907 cm^{-1} 处。二种晶须在 500~780 cm^{-1} 区域内的吸收峰基本一致。

$A_2O \cdot 3MoO_3 \cdot 3H_2O$ ($A=Na, K$) 晶须的 Raman 光谱如图 3 所示, 二种晶须的 Raman 图谱极为相似, 800~1000 cm^{-1} 处为 Mo-O 键的拉曼位移, 在此范围内 $Na_2O \cdot 3MoO_3 \cdot 3H_2O$ 晶须比 $K_2O \cdot 3MoO_3 \cdot 3H_2O$ 晶须在 818.7 cm^{-1} 处多了一个拉曼峰。

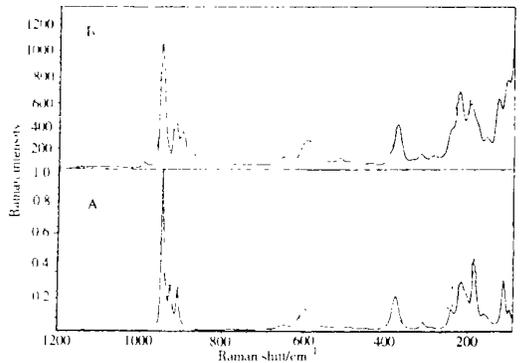


图 3 $A_2O \cdot 3MoO_3 \cdot 3H_2O$ ($A=Na, K$) 晶须的 Raman 图谱

Fig.3 The Raman spectra of $A_2O \cdot 3MoO_3 \cdot 3H_2O$ ($A=Na, K$) whiskers

A: $K_2O \cdot 3MoO_3 \cdot 3H_2O$ B: $Na_2O \cdot 3MoO_3 \cdot 3H_2O$

2.3 $A_2O \cdot 3MoO_3 \cdot 3H_2O$ ($A=Na, K$) 晶须的扫描电镜照片

图 4 为 $K_2O \cdot 3MoO_3 \cdot 3H_2O$ 和 $Na_2O \cdot 3MoO_3 \cdot 3H_2O$ 晶须的 SEM 照片。

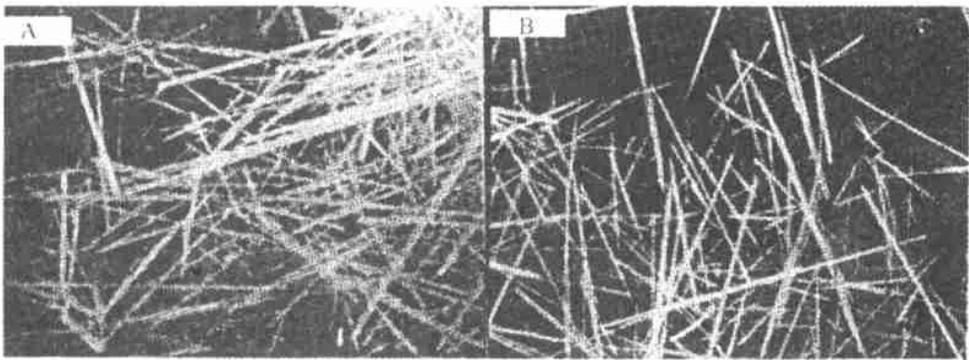


图 4 $A_2O \cdot 3MoO_3 \cdot 3H_2O$ ($A=Na, K$) 晶须的 SEM 照片

Fig.4 The SEM of $A_2O \cdot 3MoO_3 \cdot 3H_2O$ ($A=Na, K$) whiskers

A: $K_2O \cdot 3MoO_3 \cdot 3H_2O$ B: $Na_2O \cdot 3MoO_3 \cdot 3H_2O$

从图中可以看出, 两种晶须外观相似, 均呈针状, 长径比较大(100~150), 形状规则, 无其它杂相存在, 说明样品为纯相。

参考文献:

[1] Brenner S.S. Factors Influencing the strength of whiskers in Fiber Composite Materials [M]. New York: American Society for Metal, 1965.

[2] Levitt A.P. [J]. Chem. Eng. Prog., 1966, 62(3), 51

[3] Hasson D.F., Hoover S.M., Crowe C.R. [J]. J. Mat. Sci., 1985, (20), 4147.

[4] Wagner R.S., Ellis W.C. [J]. J. Appl. Phys., 1964, 35(10), 2993.

[5] Zheng M.Y., Wu K., Yao C.K., et al. [J]. Mat. Lett., 1999, (41), 57.

[6] Hasson D.F., Hoover S.M., Crowe C.R. [J]. J. Mat. Sci., 1985, (20), 4147.

[7] ZHU Wen-Hua (朱文化), KE Jia-Jun (柯家骏) [J]. HUA-XUE TONGBAO, 1994, (4), 5.

- [8] Yoshida T, Naito H [J]. Appl. Phys. Lett., 1944, **64**(23); 3243. Lett., 1990, **9**(6); 343.
- [9] Suganuma K, Fujita T, Suzuki N, et al. [J]. J. Mat. Sci.

Synthesis and Characterization of $A_2O \cdot 3MoO_3 \cdot 3H_2O$ (A=Na, K) Whiskers

YUE Tao¹, ZHU Li-xia², GAO Shi-yang, XIA Shu-ping²

(1. Department of chemistry, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China;

2. Xi'an Branch, Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710043, China)

Abstract; In this paper, the whiskers of $A_2O \cdot 3MoO_3 \cdot 3H_2O$ (A=Na, K) have been synthesized. Their properties and morphology were characterized by FT-IR, Raman, XRD and SEM.

Keywords; Potassium (sodium) molybdate; Whisker; Synthesis; Characterization