

文章编号: 1000-324X(2002)03-0605-04

## 硫代钨酸盐晶体的低温溶剂热合成及表征

董言治<sup>1</sup>, 贾翠英<sup>1</sup>, 安永林<sup>1</sup>, 于永鲜<sup>1</sup>, 王德和<sup>2</sup>

(1. 大连理工大学化学系, 大连 116023; 2. 大连理工大学材料系, 大连 116023)

**摘 要:** 应用低温溶剂热方法合成了  $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$  和  $\text{K}_2\text{WS}_4$  晶体, 并用 XRD、SEM 和 ED 对样品进行了表征. 结果表明: 这种方法反应条件温和, 操作简便, 对环境无污染; 得到的晶体晶貌良好, 晶相纯.

**关 键 词:** 溶剂热合成; 硫代钨酸盐; XRD、SEM 和 ED 表征

**中图分类号:** O 782 **文献标识码:** A

### 1 引言

过渡金属硫属化合物由于具有令人感兴趣的结构化学、不平常的电学性能和丰富的插入化学而使它们成为化学、固态物理、材料科学的研究热点<sup>[1~3]</sup>. 在 60~70 年代, 人们对硫代钨酸盐化合物的力常数、分子振动、键序、可见—紫外光谱、电化学性能等进行了大量详细的研究, 发现其在光学和生物学方面具有相当的重要性<sup>[4~6]</sup>. 此类化合物的合成方法目前有溶液法<sup>[7]</sup>、高温法<sup>[8]</sup>和助熔剂法<sup>[9]</sup>. 溶液法是将钨酸溶于碱液后通入过量的  $\text{H}_2\text{S}$ , 蒸发溶液至结晶, 其缺点是  $\text{H}_2\text{S}$  易挥发, 剧毒, 容易给环境造成污染, 而且产率低. 高温法是利用硫化物(如  $\text{WS}_3$  等)与碳酸盐熔融制得硫代钨酸盐化合物, 这种方法需要高温, 操作复杂且反应物及产物易氧化, 实验需在一定气氛中进行, 而且产物和反应物分离有一定困难. 除这些方法外, 前苏联科学家使用助熔剂法也合成过这类化合物<sup>[9]</sup>. 其方法是用  $\text{WO}_3$  在 NaF 作熔剂的条件下同硫化物反应制备, 虽然温度降低了, 但由于氟化物易挥发, 腐蚀设备且能给环境和人体造成损害.

为了寻找一种反应条件温和, 操作简便, 对环境无污染同时所用药品又为常用试剂的新合成路径, 我们尝试采用低温溶剂热法来合成硫代钨酸盐晶体. 实验中, 成功地用低温溶剂法合成了  $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$  和  $\text{K}_2\text{WS}_4$  晶体, 并用 XRD、SEM 和 ED 对样品进行了表征.

### 2 实验部分

#### 2.1 实验试剂和仪器

$\text{H}_2\text{WO}_4$  (A.R., 北京新华化学试剂厂);  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  溶液 (以 S 计含量不少于 8%, A.R., 北京精细化学品有限公司); 乙醇 (G.R., 大连辽南化学用品厂); 硫 (C.R., 天津市天河化学试剂厂).

收稿日期: 2001-05-14, 收到修改稿日期: 2001-06-25

基金项目: 国家自然科学基金 (20071006)

作者简介: 董言治 (1972-), 男, 硕士.

用 XRD-6000 型号粉末 X 射线衍射仪在管压为 40kV, 管流为 30mA 下, 采用  $\text{CuK}\alpha$  辐射, 扫描角度  $5\sim 60^\circ$  对样品进行 XRD 表征. SEM 晶貌观察和 ED 分析是在型号为 JSM-5600LV 的扫描电子显微镜上进行的.

## 2.2 样品的合成

$(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$  的合成: 将 1.2494g  $\text{H}_2\text{WO}_4$  同 10ml  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  溶液混合搅拌 10min 后, 加入 10mL 乙醇. 然后将混合物加入到装有 1g 硫的以聚四氟乙烯为衬套的不锈钢反应釜中密封, 填充度为 60%. 将反应釜放入烘箱里, 以  $60^\circ\text{C}/\text{h}$  的速率加热到  $130^\circ\text{C}$ , 恒温 72h 后, 以  $30^\circ\text{C}/\text{h}$  的降温速率降到室温. 将产物过滤, 并用乙醇清洗后在室温下干燥.

$\text{K}_2\text{WS}_4$  的合成同  $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$  相似. 只是用 10mL 新制得的 2.5mol/L  $\text{K}_2\text{S}$  溶液 (在电磁搅拌下向 5mol/L 的 KOH 溶液中通入稍过量的  $\text{H}_2\text{S}$  气体, 即可得到 2.5mol/L 的  $\text{K}_2\text{S}$  溶液) 代替  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  溶液.

## 3 结果和讨论

### 3.1 合成反应的影响因素

#### 3.1.1 溶剂对合成反应的影响

合成硫代钨酸盐晶体的溶剂热反应是一个复杂的氧化还原和结构重组的过程. 目前还无法从实验上验证反应过程中的各种中间体, 尚不清楚这类反应的机理, 因而还不能完全了解溶剂如何参与反应. 实验结果表明溶剂的选择在硫钨酸盐合成反应中具有关键性的作用. 溶剂的性质决定是否能够获得硫钨酸盐晶体, 以及硫钨酸盐晶体的大小. 我们分别用水、水-乙二醇、水-异丙醇、水-乙二胺、乙二胺、水-乙醇作溶剂进行实验, 结果发现在水、水-乙二胺、乙二胺中, 没有硫钨酸盐晶体产生; 水-乙二醇、水-异丙醇中产生硫钨酸盐晶体, 但晶体量少, 而且晶体尺寸很小; 而水-乙醇混合物是合适的溶剂. 经过多次实验后发现水和乙醇的比例为 1:1 时实验结果最好. 这种现象的产生可能是由于硫钨酸盐在水中的溶解度较大, 以纯水作溶剂得不到硫钨酸盐晶体; 另一方面硫钨酸盐中的 W-S 键不是很稳定, 在纯水中 W-S 键会被 W-O 键所取代或部分取代, 所以在纯水或水量大的溶剂中晶体生长不理想. 而晶体生长需要一定的溶解度, 在乙醇或乙醇量大的溶剂中, 原料及产物的溶解度太小, 导致实验结果不理想. 在水:乙醇=1:1 时, 产生硫钨酸盐晶体的晶貌良好, 晶相纯, 产量高.

#### 3.1.2 加热温度的选择

不同的加热温度对硫钨酸盐晶体的生长也具有重要的影响作用. 加热温度应在溶剂沸点之上, 使部分溶剂气化, 反应体系处于高压状态, 这样才能大大提高反应物之间的相互扩散, 从而加速反应的进行. 我们分别选择  $130^\circ\text{C}$ 、 $170^\circ\text{C}$  和  $210^\circ\text{C}$  下进行实验, 结果发现  $130^\circ\text{C}$  下硫钨酸盐晶体生长良好, 晶貌规则, 而  $170^\circ\text{C}$  和  $210^\circ\text{C}$  下晶体的形貌变得不规则.

#### 3.1.3 反应时间和降温速率对合成反应的影响

由于高压溶剂的存在, 溶剂热反应速度要比一般的固相反应快得多, 但和均相反应相比, 仍然比较慢, 所以反应时间必须足够长. 为了满足反应要求又能缩短实验时间, 我们选择在  $130^\circ\text{C}$  恒温 72h. 降温速率影响硫钨酸盐晶体的形貌和尺寸, 当降温缓慢 (如  $<30^\circ\text{C}/\text{h}$ ) 晶体形貌为棒状; 当反应釜自然降温, 产生的硫钨酸盐为较小针状晶体. 降温速度控制着反应体系的过饱和度, 合适的降温速度产生的硫钨酸盐晶体形貌良好.

### 3.1.4 原料的影响

硫源为硫粉、硫代乙酰胺、二硫化碳、硫化铵、硫化钾、硫化钠, 其中硫代乙酰胺、二硫化碳、硫化钠并不产生晶体, 而硫粉和硫化铵、硫化钾反应效果明显, 晶体生长良好. 在不加硫粉的情况下, 实验不产生晶体, 硫粉的作用不大清楚, 可能是起降低成核数量的作用.

### 3.1.5 金属阳离子的影响

阳离子的大小对合成有较大的影响. 在上述条件下不能得到硫代钨酸钠, 钠离子的存在总是形成稳定的钨酸钠, 其原因可能是钠离子半径太小与晶体结构不匹配; 而相应的钾盐则可以合成, 但结晶度稍低. 最易合成的是铵盐, 结晶良好, 晶貌规则.

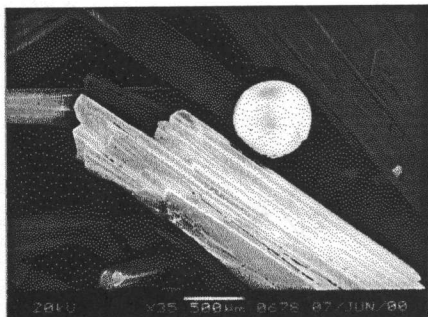


图 1  $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$  晶体的 SEM 照片

Fig. 1 SEM micrograph of the  $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$  crystal

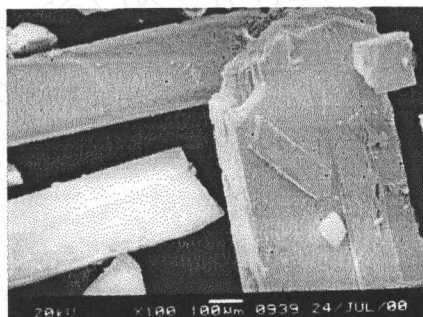


图 2  $\text{K}_2\text{WS}_4$  晶体的 SEM 照片

Fig. 2 SEM micrograph of the  $\text{K}_2\text{WS}_4$  crystal

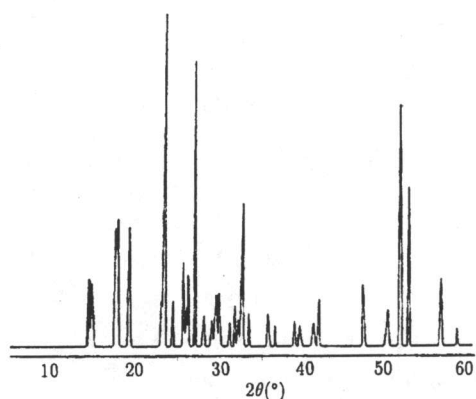


图 3  $\text{K}_2\text{WS}_4$  晶体的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD pattern of the  $\text{K}_2\text{WS}_4$  crystal

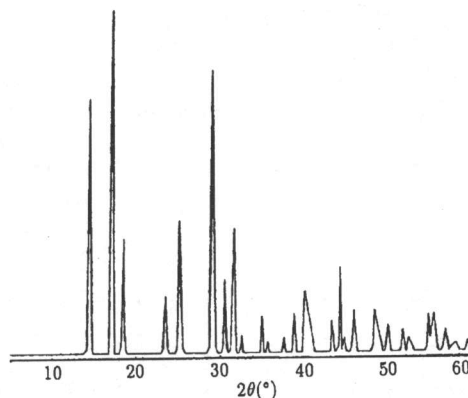


图 4  $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$  晶体的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD pattern of the  $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$  crystal

### 3.2 结构表征

利用扫描电子显微镜 (SEM) 对产物的晶貌进行了观察, 从 SEM 图像可见, 产物的晶粒呈规则的棒状, 晶体形貌规则, 表明晶相是相当纯的.  $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$  和  $\text{K}_2\text{WS}_4$  晶体的 SEM 照片分别如图 1、2 所示. 对产物进行了 X 射线粉末 (XRD) 研究,  $\text{K}_2\text{WS}_4$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$  的 XRD 谱图分别如图 3、4 所示.  $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$  和  $\text{K}_2\text{WS}_4$  的 XRD 谱图与 JCPDS 卡片中的标准谱图一致, 均属于正交晶系, 晶胞常数分别为  $a=9.623\text{\AA}$ ,  $b=12.406\text{\AA}$ ,  $c=7.055\text{\AA}$  和  $a=9.351\text{\AA}$ ,  $b=12.218\text{\AA}$ ,  $c=6.933\text{\AA}$ . 对样品进行的能谱 (ED) 分析表明晶体组成与 XRD 衍射结果一致, 在  $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$  中 W:S (摩尔比) 为 18.98:81.02, 在  $\text{K}_2\text{WS}_4$  中 K:W:S (摩尔比) 为 28.25:16.22:55.52.

由上面的研究结果可知, 低温溶剂热方法可以成功地用于合成硫代钨酸盐晶体, 得到的晶体晶貌良好, 晶相纯而且实验反应条件温和, 操作简便, 对环境无污染, 说明这种方法在合成硫代钨酸盐方面具有广阔的研究前景. 由于金属硫属化物的共性和溶剂热方法本身的特点, 可以预测这种方法也可用于合成多元硫代钨酸盐和硫代钼酸盐.

## 参考文献

- [1] Sheldrick W S, Wachhold M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1997, **36**:206-224.
- [2] Hagemuller P. *J. Phys. Chem. Solids*, 1998, **59**: 503-506.
- [3] Rouxel J, ed. *Crystal Chemistry and Properties of Materials with Quasi One-Dimensional Structures*, Reidel, Dordrecht. 1986.
- [4] Wilson J A, Disalvo F J, Mahajan S. *Adv. Phys.*, 1975, **24**: 117-204.
- [5] Bernard J C, Tridot G. *Bull. Soc. Chim. France.*, 1961, **98**: 810-813.
- [6] Muller A, Diemann E, Jostes R, et al. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1981, **20**: 934-955.
- [7] Corleis E. *Liebigs. Ann. Chem.*: 1886. 232-257.
- [8] Olyvyannyi I R, Maslov V I. *Tr. Inst. Met. Olgashch.*, 1965, **13**: 61-74.
- [9] Zelionkaite V. J. Janickisj, R. Liksiene. *Lietuvos TSR Aukstuju Mokyklu Mokslo Darbai, Chem. ir Chem. Tech.* 1961, **1**: 112-118.

## Solventothermal Synthesis and Characterization of Thiotungstate Crystals at Low Temperature

DONG Yan-Zhi<sup>1</sup>, JIA Cui-Ying<sup>1</sup>, AN Yong-Lin<sup>1</sup>, YU Yong-Xian<sup>1</sup>, WANG De-He<sup>2</sup>

(1. Department of Chemistry, Dalian University of Technology, Dalian 116023, China; 2. Department of Material, Dalian University of Technology, Dalian 116023, China)

**Abstract:** The tetrathiotungstate crystals  $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$  and  $\text{K}_2\text{WS}_4$  were first synthesized by the solventothermal technique by using water-alcohol as solvent at low temperature, and characterized by SEM, XRD, ED techniques. Results show that their crystal phases are pure and their shapes are good. The synthesis procedure is simple and high yield, produces less pollution.

**Key words** solventothermal synthesis; tetrathiotungstates; XRD, SEM and ED characterization