

研究简报

低热固相合成磷酸镧及其结晶度

吴洪特^{1,2}, 廖 森¹, 吴文伟¹, 陈 霞¹, 王天顺¹

¹ 广西大学化学化工学院, 广西南宁 530004;

² 长江大学化学与环境工程学院, 湖北荆州 434023)

关键词: 磷酸镧; 固相反应; 均匀设计; 数据挖掘技术

中图分类号: TQ 115

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2007) 11-2943-05

Synthesis and crystallization of lanthanum phosphate *via* solid state reaction

WU Hongte^{1,2}, LIAO Sen¹, WU Wenwei¹, CHEN Xia¹, WANG Tianshun¹

¹ School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, Guangxi, China;

² School of Chemical and Environmental Engineering, Yangtze University, Jingzhou 434025, Hubei, China)

Abstract: The low heat solid state reaction method for the synthesis of functional material lanthanum phosphate was studied, and the target product was obtained successfully with $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ as raw materials and PEG-400 as surfactant *via* the low heat solid state reaction. Crystallization calculated with XRD data of the product was used as the testing index, and application of uniform experimental design as well as data mining technology were used in the test. The synthesis tests were performed under the guidance of the results of data mining technology. The test results indicated that the product synthesized with the optimal technical condition was $\text{LaPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ with the size of 23 nm and crystallization of 97.8%. TG/DTA analysis results indicated that LaPO_4 could be obtained from dehydration of $\text{LaPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ at 300 °C.

Key words: lanthanum phosphate; solid state reaction; uniform design; data mining technology

引 言

镧系稀土磷酸盐作为无机物中的重要组成, 被广泛地用作生物标记、核废弃物处理、荧光材料、激光材料、湿气传感器、耐高温材料、光子转化材料等。磷酸稀土多数经液相合成法合成得到^[1-2], 用低热固相反应法合成磷酸镧的相关报道很少。作为系统研究的一个部分, 本研究组把低热固相反应合成法^[3-12]移植过来, 合成磷酸镧粉状晶体材料。

文献 [13] 报道结晶度对功能材料的性能有着重要的影响, 故本文在实验中尝试应用数据挖掘技术^[14]研究合成条件对产物结晶度的影响, 得到结晶度较好的产物。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 均为市售分析纯, 聚乙二醇-400 (PEG-400) 为工业纯。

2007-05-24 收到初稿, 2007-08-02 收到修改稿。

联系人: 廖森。第一作者: 吴洪特 (1963—), 女, 副教授。

基金项目: 教育部科研重点项目 (205120); 广西自然科学基金项目 (0575006)。

Received date: 2007-05-24.

Corresponding author: Prof. LIAO Sen. E-mail: liaosen@gxu.edu.cn

Foundation item: supported by the Project of Chinese Ministry of Education (205120), and the Natural Science Foundation of Guangxi Province (0575006).

XRD 分析用日本产的 D/Max2005DC 型 X 射线衍射仪, Cu 靶, 带石墨单色器。差热/热重 (TG/DTA) 用 NET2SCH STA 409DC 热分析仪。

1.2 实验设计

借鉴相关文献的报道^[1-2], 设计以 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 在适量表面活性剂 (PEG-400) 模板的诱导下, 经低热固相反应合成纳米磷酸镧。合成条件需要考察的主要影响因素有 4 个: 磷酸铵和硝酸镧物质的量比 X_1 , 研磨时间 X_2 , 保温温度 X_3 , 保温时间 X_4 。各因素的水平见表 1, 表 2 是合成掺杂磷酸锌锂的均匀设计实验方案。均匀设计方案的构造方法在文献 [15] 中有详细的介绍。

1.3 实验步骤

表 2 设计了 10 次实验方案。将 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 每次用量固定为 5 mmol (2.17 g), 在研钵中研成粉末, 并以此为基准。根据表 2, 按 X_1 要求定量称取磷酸铵粉末及 50 μl 的 PEG-400 一起置于研钵中, 混合研磨均匀成润湿状粉末, 接着加入上述的硝酸镧粉末混合均匀后研磨, 反应混合物很快变为糊状, 并逐渐固化, 充分混合研磨 X_2 时间, 用塑料袋封好, 在 X_3 的温度下保温晶化 X_4 时间, 多次用蒸馏水洗涤, 洗去可溶性的无机盐, 抽滤, 最后用 5~10 ml 的酒精洗涤, 抽干, 并置于烘箱中, 在 90 $^\circ\text{C}$ 烘干 2.0 h, 得到产物。产物用日本 (理学) Rigaku D/Max 2500 V 型 X 射线衍

射仪测定试样的 XRD 谱。

验证实验的合成步骤和方法与上面相同, 不过 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 为最优计算得到的最佳条件。得到的最佳产物除了进行 XRD 表征外, 还做了 TG/DTA 表征。TG/DTA 用 NET2SCH STA 409DC 热分析仪测定, 以氩气为载气, 升温速率为 10 $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 实验指标的确定

图 1 为用表 2 的均匀设计实验方案合成得到 10 个产物的 XRD 图, 经计算机检索获悉 10 个产物中 No. 1、No. 4、No. 5、No. 7 以 LaPO_4 为主, 混杂有少量的 $\text{LaPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$; 而 No. 2、No. 3、No. 6、No. 8~No. 10 则以 $\text{LaPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 为主, 混杂有少量的 LaPO_4 。低热固相反应的转化率一般比较高, 不过难以从产物中分离出少量杂质, 故以产率作为实验考察的指标没有什么意义。作为功能材料的磷酸镧, 不仅产物的组成, 而且产物的结晶度等均会对其性能产生影响。本文的主要目的是合成磷酸镧, 随着合成条件的不同, 虽然有半水磷酸镧的出现, 但其比较容易脱水而转变成磷酸镧, 故合成产物的目标已基本实现。为了获得最佳的实验条件, 需要用数字化的指标来表达实验的结果。在磷酸镧的合成中, 实验因素如何影响与控制产物的结晶度, 很少有文献的报道, 为此本文把产

表 1 因素水平
Table 1 Factors and levels

Item	No.									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
X_1	1.0	1.0	1.1	1.1	1.2	1.2	1.3	1.3	1.4	1.4
X_2/min	15	15	20	20	25	25	30	30	35	35
$X_3/^\circ\text{C}$	50	50	60	60	70	70	80	80	90	90
X_4/h	10	10	12	12	14	14	16	16	17	17

表 2 均匀设计方案及结果
Table 2 Experimental project of uniform design and results

Item	No.									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
X_1	1.0	1.0	1.1	1.1	1.2	1.2	1.3	1.3	1.4	1.4
X_2/min	20	25	35	15	20	30	35	15	25	30
$X_3/^\circ\text{C}$	60	80	50	70	90	50	70	90	60	80
X_4/h	14	17	12	17	12	16	10	16	10	14
$Y/\%$	80.12	72.34	96.53	62.47	95.18	88.69	78.83	83.54	92.17	88.46

物的结晶度 (Y) 作为实验指标, 考察实验因素对产物结晶度的影响。产物的结晶度用 D/Max2005DC 型 X 射线衍射仪随机携带的软件计算, 计算结果见表 2。

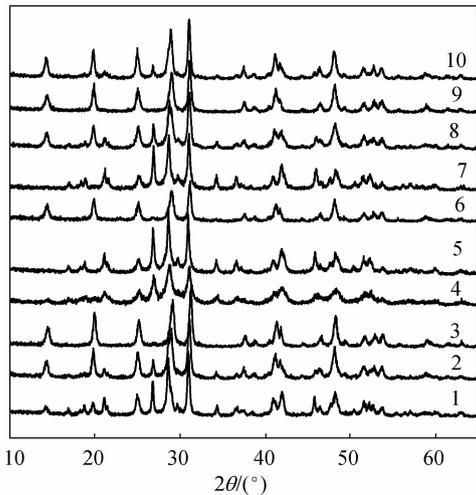


图 1 产物的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of products

2.2 回归分析建模

将表 2 的数据用计算机进行逐步回归分析处理^[11,16], 所得到的方程及相应的参数如下

$$Y = 66.9847 - 2.1983 \times (X_4 - 13.8) + 292.3955 \times (X_1 - 1.2)^2 + 5.7411 \times 10^{-2} \times (X_3 - 70)^2 + 404.1849 \times (X_1 - 1.2)^3 - 0.06883 \times (X_3 - 70) \times (X_4 - 13.8) \quad (1)$$

方程的回归参数及 F 检验结果见表 3, 总的方程 (F) 及方程的第 1、2、3 变量项 (F₁、F₂、F₃) 通过了 α=0.01 的 F 检验, 方程的第 4、5 项 (F₄、F₅) 通过了 α=0.025 的 F 检验, 故方程显著。

表 3 回归参数及 F 检验结果

Table 3 Regression parameters and results of F test

Parameter	Result	Reference parameter	Reference result
F	50.4870	F _{1,8} (0.01)	11.3
R	0.9922	F _{1,8} (0.025)	7.57
S	2.0059	F _{5,4} (0.01)	15.5
FO	2.0	F	>F _{5,4} (0.01)
F ₁	62.20	F ₁	>F _{1,8} (0.01)
F ₂	31.67	F ₂	>F _{1,8} (0.01)
F ₃	149.64	F ₃	>F _{1,8} (0.01)
F ₄	8.37	F ₄	>F _{1,8} (0.025)
F ₅	7.67	F ₅	>F _{1,8} (0.025)

Note: F—F statistic of equation; F_i—F statistic of equation item; S—standard deviation; R—R-square; FO—F critical value.

2.3 静态数据挖掘

用网格法^[17]对回归方程进行最优化计算, 所得的最优化工艺参数为 X₁ = 1.34, X₃ = 50℃, X₄ = 10 h, Y = 99.91%。

2.4 动态数据挖掘

为了直观起见, 以最优点为基准, 式 (1) 可以变换得到如下反映各因素对指标单独影响的方程

$$Y = 93.0716 + 292.3955 \times (X_1 - 1.2)^2 + 404.1849 \times (X_1 - 1.2)^3 \quad (2)$$

$$Y = 82.1783 + 0.2616 \times (X_3 - 70) + 5.7411 \times 10^{-2} \times (X_3 - 70)^2 \quad (3)$$

$$Y = 96.7891 - 0.8227 \times (X_4 - 13.8) \quad (4)$$

用式 (2) ~ 式 (4) 作 X-Y 图分别得图 2 ~ 图 4。用 Y 值等高线图分析式 (1) 中交叉项的交互作用, 得到图 5, 作图的方法见文献 [11]。图 2 为开口向上的抛物线, 抛物线的口略朝左倾斜, 说明 X₁ 接近实验范围的上下限时 Y 有最大值, 为了提高镧的利用率, 需要磷酸三铵过量一些, 故 X₁ 值应在实验范围的上限取值。图 3 为开口向上抛物线, 抛物线的口略朝右倾斜, 故为了既节能又获得较大的 Y 值, X₃ 应在实验范围的下限取值。图 4 为 X₄ 对 Y 的影响曲线,

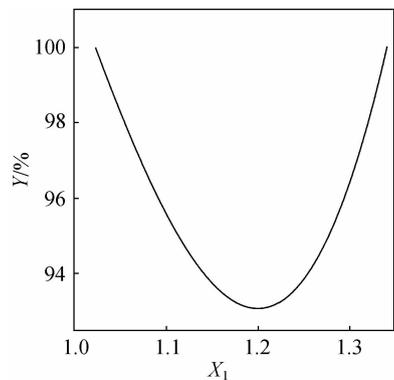


图 2 X₁ 对 Y 的影响

Fig. 2 Effect of X₁ on Y

X₄ 越大, Y 值越小, 即为了获得最大的 Y 值, X₄ 应取最小值。图 5 为 X₃、X₄ 交互作用的 Y 值等高线图, 最优区间在坐标两侧, 不过左侧面积明显比右侧大, 而且在左侧取值的话, 既节省时间又节能, 与图 3、图 4 的分析结果相吻合。综上所述, 动态数据挖掘分析的结果与网格法最优计算的结果是一致的, 两者动、静态分析相结合、互为验证, 提高了优化区域的可靠性。

2.5 验证实验

用网格法^[17]对方程寻优得到的最佳参数进行

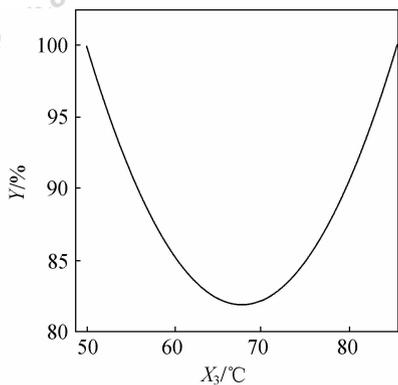


图 3 X_3 对 Y 的影响

Fig. 3 Effect of X_3 on Y

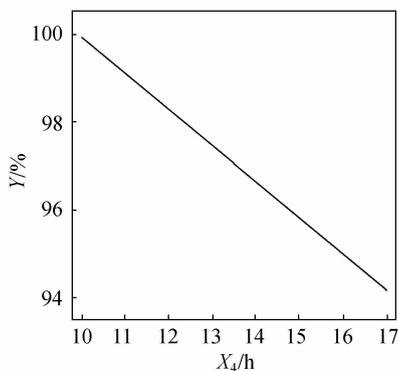


图 4 X_4 对 Y 的影响

Fig. 4 Effect of X_4 on Y

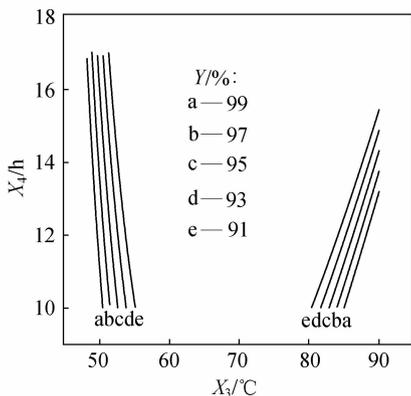


图 5 X_3 、 X_4 交互作用的 Y 值等高线

Fig. 5 Contour map of Y from X_3 , X_4 interaction

验证实验： $X_1 = 1.34$ ， $X_3 = 50^\circ\text{C}$ ， $X_4 = 10\text{ h}$ ，因 X_2 不显著没有进入回归方程，故可以在实验范围内根据需要取 $X_2 = 15\text{ min}$ 。图 6 是验证实验产物的 XRD 图，经计算机检索获知，目标产物为 $\text{LaPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ，谱图中含有少量的 LaPO_4 ，经计算产物的结晶度为 97.8%，最优化计算得到的

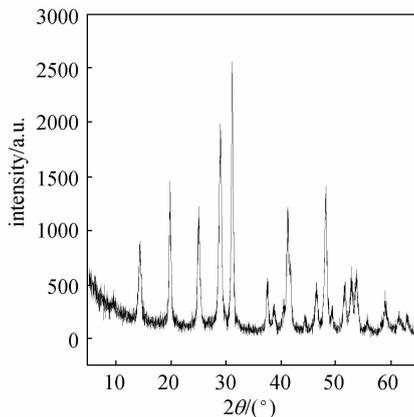


图 6 最佳产物的 XRD 图

Fig. 6 XRD patterns of optimal product

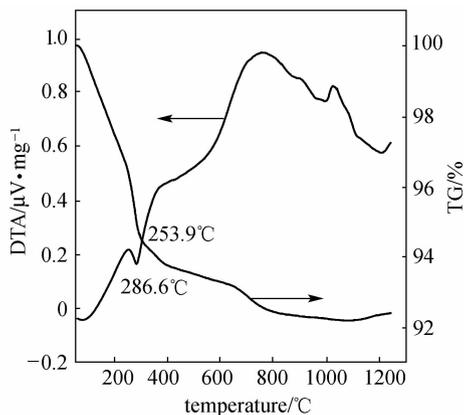


图 7 最佳产物的 TG/DTA 图

Fig. 7 TG/DTA curves of optimal product

最佳结果为 $Y = 99.91\%$ ，其 99% 的置信区间为 $Y^* = Y \pm 2.58S = 99.91 \pm 2.58 \times 2.0059 = 94.73\% \sim 100\%$ ，故验证实验结果落于最优计算值的 99% 置信区间内。采用 2θ 角小于 50° 的 3 条主要衍射峰的半高峰宽 (β)，根据 Scherrer 公式计算

$$D = k\lambda / (\beta \cos\theta)$$

式中 D 为粒子直径， $k = 0.9$ (Scherrer 常数)， $\lambda = 0.15406\text{ nm}$ (入射光波长)， β 为衍射峰的半峰宽 (弧度)， θ 为衍射峰对应的角。经计算可知，图 6 的产物的平均粒径为 23 nm，故产物的一次粒子是纳米级的。

图 7 是验证实验产物的 TG/DTA 图。在 400°C 以前 TG 曲线有两个明显的失重段：一个比较平缓，另一个比较陡，一直到 290°C 为止，说明 $\text{LaPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 在 300°C 加热即可脱水转变成 LaPO_4 。两个失重段总的失重率为 5.6%，而 $\text{LaPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 的理论失重率仅为 3.709%，说明产物吸附了一些水分，而且吸附力比较强。

3 结 论

在本文的固相合成反应中, 用最佳反应条件合成得到的产物以 $\text{LaPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 为主, 此外还有少量的 LaPO_4 。由 TG/DTA 图可知, 把产物在 300°C 加热脱水即可得到纯粹的 LaPO_4 , 即 $\text{LaPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 的出现并不妨碍纯净目标产物 LaPO_4 的获得。说明应用低热固相反应法合成磷酸镧晶体的方法是成功的, 反应条件较温和, 且易于控制与实现。所得产物经 XRD 分析系结晶度为 97.8%、一次粒子为 23 nm 的 $\text{LaPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 晶体, 该晶体加热脱水后可以转变成为无结晶水的磷酸镧晶体, 说明在产物有两种成分出现的情况下, 采用结晶度作为实验指标对合成实验进行控制是可行的。

References

- [1] Fang Yueping, Xu Anwu, Song Ruiqi, Zhang Huaxin, You Liping, Yu Jimmy C, Liu H Q. Systematic synthesis and characterization of single-crystal lanthanide orthophosphate nanowires. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**: 16025-16034
- [2] Wang Ruigang, Pan Wei, Chen Jian, *et al.* Synthesis and sintering of LaPO_4 powder and its application. *Materials Chemistry and Physics*, 2003, **79**: 30-36
- [3] Wu Hongte (吴洪特), Song Baoling (宋宝玲), Sun Yabo (孙雅博), Huang Zhongyang (黄中央), Wei Yiping (韦一萍), Liao Sen (廖森). Data mining technology in a novel method for the synthesis of sodium aluminium carbonate hydroxide. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2006, **57** (5): 1236-1241
- [4] Zhou Yimin (周益民), Xin Xingquan (忻兴泉). Synthetic chemistry for solid state reaction at low-heating temperatures. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry* (无机化学学报), 1999, **3** (5): 273-292
- [5] Qian Gang (钱刚), Wang Haijuan (王海娟), Zhou Xingguo (周兴贵), Yuan Weikang (袁渭康). Modeling of solid-state polymerization of PLLA. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*(化工学报), 2005, **56** (1): 157-162
- [6] Gan Yiru (甘一如), Huang Yongdong (黄永东), Liu Jinsheng (刘晋生), Zhang Xuezhong (张雪竹), Zhang Guifeng (张贵峰). Thymosin α_1 synthesis with DIC and its identification. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2004, **55** (2): 305-308
- [7] Zhan Xiaoli (詹晓力), Yang Xiaobo (杨小波), Chen Fengqiu (陈丰秋). Grafting kinetics and graft polymerization rate model of solid phase grafting of acrylic acid on polypropylene. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2004, **55** (1): 110-115
- [8] Xie Jianjun (谢建军), Liu Pengsheng (刘朋生), Dai Wenli (戴文利). Modeling for solid-state polymerization of nylon 6 with bifunctional acid regulator. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*(化工学报), 2002, **53** (10): 1056-1060
- [9] Wu Zhihong (吴志鸿), Liao Sen (廖森), Jiang Qiuyu (姜求宇), Song Baoling (宋宝玲), Wang Jianshe (王建设), Zhou Mingshan (周明山). Synthesis of ammonium aluminium carbonate hydroxide and α alumina with the novel method. *Light Metal* (轻金属), 2004 (9): 12-16
- [10] Wu Hongte (吴洪特), Liao Sen (廖森), Wu Wenwei (吴文伟), Liao Min (廖敏), Cao Hong (曹红). Synthesis and characteristics study of multi-micronutrient fertilizer. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2007, **58** (5): 1215-1219
- [11] Jiang Qiuyu (姜求宇), Liao Sen (廖森), Wang Jianshe (王建设), Guan Yushi (关裕时), Luo Fen (罗芬), Zhang Kaifen (张开芬). Synthesis of zinc carbonate nanocrystals with a novel method and data mining. *The Chinese Journal of Process Engineering* (过程工程学报), 2005, **5** (1): 82-85
- [12] Liao Sen (廖森), Song Baoling (宋宝玲), Wu Wenwei (吴文伟), Jiang Qiuyu (姜求宇), Tan Chunyang (谭春阳). Application of data mining technology to zinc phosphate nanocrystals synthesis. *Nonferrous Metals* (有色金属), 2005, **57** (1): 30-34
- [13] Liu Hao (刘昊), He Yong (何涌), Bao Luming (包鲁明), Li Fangfang (李芳芳), Yang Mei (杨眉). Effect of crystallinity on the electrochemical performance of LiMn_2O_4 . *Battery Bimonthly* (电池), 2006, **36** (4): 271-273
- [14] Ji Genlin (吉根林), Shuai Ke (帅克), Sun Zhihui (孙志辉). Data mining technology and its application. *Journal of Nanjing Normal University: Natural Science Edition* (南京师大学报: 自然科学版), 2000, **23** (2): 25-27
- [15] Fang Kaitai (方开泰). Uniform Design and Tables of Uniform Design (均匀设计与均匀设计表). Beijing: Science Press, 1994
- [16] Zhou Jixiang (周纪芎). Practical Method of Progress Analysis (实用回归分析方法). Shanghai: Shanghai Science Press, 1990
- [17] Liao Sen (廖森), Chen Chaoqiu (陈超球), Hang Jiada (杭嘉达), Li Weigang (李伟刚). A practical optimum editing program method using in applied chemistry study. *Journal of Guangxi Teachers Education University: Natural Science Edition* (广西师范学院学报: 自然科学版), 1995, **12** (2): 75-80