

Study on Vibrational Spectra of LaPO_4 Prepared by Water/Alcohol Solvothermal Method

Xiaoyan Wang

Qingdao Binhai University, Qingdao Shandong
Email: xiaoyan2008abc@126.com

Received: Jan. 1st, 2019; accepted: Jan. 18th, 2019; published: Jan. 25th, 2019

Abstract

Rare-earth phosphate materials have unique properties that are superior to other materials in terms of light, electricity, magnetism and so on. In this article, LaPO_4 powders were synthesized by water/alcohol solvothermal method. When water/ethylalcohol mixed liquor chosen as solvent, 120°C heating temperature could achieve the synthesis condition of LaPO_4 with monoclinic phase structure, which was lower than that of traditional hydrothermal method. The morphology, phase and vibration mode of LaPO_4 were investigated by XRD, SEM, FT-IR and Roman spectrum analysis. In the water/ethylalcohol system, as the water content decreased, the morphology of the powder changed from rod-like to short-rod-shaped particles. And, various vibration modes of LaPO_4 were identified in vibration spectroscopy.

Keywords

Solvothermal Method, LaPO_4 , Vibrational Spectra

水/醇溶剂热制备 LaPO_4 及其振动光谱研究

王晓燕

青岛滨海学院, 山东 青岛
Email: xiaoyan2008abc@126.com

收稿日期: 2019年1月1日; 录用日期: 2019年1月18日; 发布日期: 2019年1月25日

摘 要

稀土磷酸盐具有优于其他材料的光、电、磁等方面的独特属性。本文采用水/醇溶剂热法制备 LaPO_4 粉体,

采用水/乙醇为混合溶剂,可以降低传统水热法的加热温度,在120℃下制备出LaPO₄粉体。采用X射线衍射(XRD)、傅里叶红外光谱(FT-IR)、扫描电子显微镜(SEM)、差热分析(DTA)、拉曼光谱、荧光分析等手段对合成样品的物相、晶体结构、形貌、振动光谱能进行了表征和分析。水-乙醇体系中,随着水的含量减少,粉体形貌由长棒状向短棒状转变,有向块状发展的趋势,随后,对优化工艺条件下的LaPO₄的红外光谱和拉曼光谱各振动模进行了指认。

关键词

溶剂热法, 磷酸镧, 振动光谱

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

稀土磷酸盐在光学、电子、磁等各应用层面都表现出其独特的优异性能,在照明、显示、信息存储放大和临床医学诊断等各个方面均有应用[1] [2] [3] [4]。稀土磷酸镧本身具有良好荧光性、化学稳定性、高量子产率和生物相容性等一系列优良性能,此外其独特的外层电子结构拥有丰富的电子能级,其中 4f 电子轨道会出现全空稳定态,这种稳定状态使它具有一种不吸收外界能量产生发光现象的光学惰性,可将其作为其他稀土离子的基质材料。

由于稀土磷酸盐及其掺杂体系的制备方法不同,最终产物的形貌不尽相同,有纤维状、棒状、球状、花瓣状和纳米管等[5] [6],这表明不同的制备方法可影响其微观形貌。水热法和溶剂热法是常用的制备方法,文献表明,室温下采用镧源和磷酸盐的沉淀法制备的磷酸镧具有六方相结构,经过水热法加热至 150℃~190℃保温后六方相可发生相变,得到单斜相磷酸镧[7]。张艺等人采用乙醇/乙二醇混合溶液,加热温度至 150℃ [8];王猛在合成水/乙二醇混合溶液中制备的掺杂磷酸镧时,需要加热至 18℃ [9];Yang 等人提出的混合溶剂法制备磷酸镧先驱体,需加热至 400℃实现六方相向单斜相结构转变[10]。

本研究中尝试用水/醇溶剂热的方法进行制备,采用 X 射线衍射法分析所得样品的物相和结晶度,扫描电镜(SEM)对样品的形貌进行分析,讨论了不同溶剂及配比对工艺参数、物相、形貌的影响;对优化工艺条件下磷酸镧红外光谱和拉曼光谱进行分析指认。

2. 实验与方法

2.1. 样品制备

称取若干份 1.5 mmol 十二水合磷酸氢二钠和等份 1.5 mmol 硝酸镧,各取一份十二水合磷酸氢二钠和稀土磷硝酸盐分别溶在 20 mL 混合溶剂中,然后将含磷源的烧杯置于磁力搅拌器上(温度控制在 40℃),向其中加入稀土硝酸盐溶液,充分搅拌后转移到反应釜,放入真空烘箱中,设置加热温度为 120℃,保温 12 h,待反应完全、反应釜冷却后,将反应釜取出,从内胆中取出产物进行抽滤、洗涤,然后将所得样品置于干燥箱中进行为期 6 h、温度 60℃的干燥处理,然后将其用研钵研磨成粉体。其中,样品编号、溶剂及配比、加热温度如表 1。

Table 1. Processing parameters of samples**表 1.** 不同样品的工艺参数

样品编号	溶剂	配比
S1	水/乙醇	1:1
S2	水/乙二醇	1:1
S3	水/乙醇	4:1
S4	水/乙醇	3:2
S5	水/乙醇	2:3
S6	水/乙醇	1:4

2.2. 样品表征

采用日本岛津公司生产的 XRD-6100 型 X 射线衍射仪, 对试样进行物质物相分析、结构分析。X 射线衍射测试选定电压为 40.0 kV, 测试角度为 10° ~ 70° 。

采用日本日立高新技术公司的 S-4800 型冷场发射扫描电子显微镜, 对试样进行表面形貌观察。扫描电镜选定放大倍数为 30,000 x~80,000 x (显示输出), 加速电压为 3 kV~30 kV (0.1 kV)。

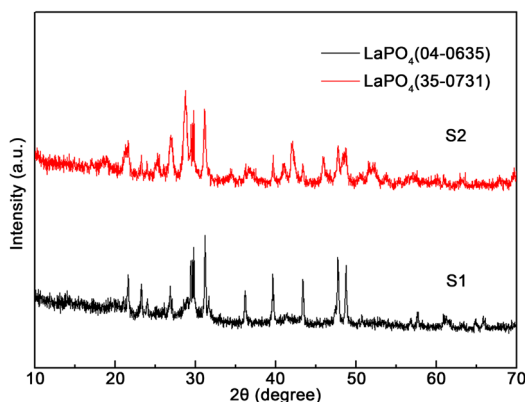
采用美国热电尼高力仪器公司的 NICOLET 5700 型傅立叶红外光谱仪, 推断样品的结构。测定范围为 0 cm^{-1} ~ $45,000\text{ cm}^{-1}$ 。采用法国 Horiba JobinYvon 公司的 LabRAM HR800 型拉曼光谱仪, 分析物质结构组分。测定范围为 50 cm^{-1} ~ 1300 cm^{-1} 。

3. 结果讨论

3.1. 不同溶剂对产物的影响

S1 和 S2 采用水/醇比例都是 1:1, 加热为 120°C , 不同是两者醇的种类不同, 分别为乙二醇和乙醇。结合表 1 可知, S1 在给定条件下, 合成的产物的具有较好的晶相, 在 2θ 为 26.86° 、 29.36° 、 31.16° 附近出现了衍射峰, 其角度位置与标准粉末衍射卡 $\text{LaPO}_4(35-0731)$ 的特征峰基本相吻合, 表明该样品具有六方相结构。在 S2 的图谱中, 在 2θ 为 21.58° 、 28.72° 、 31.1° 附近出现了衍射峰, 其角度位置与标准粉末衍射卡 $\text{LaPO}_4(04-0635)$ 的特征峰位置相吻合, 表明样品具有单斜相结构(图 1)。

实验中, 水/乙醇溶剂热法在加热温度为 120°C 即可得到稳定的结晶度较好的单斜相磷酸镧, 降低了加热温度; 而水/乙二醇却无法实现。究其原因, 应与混合溶剂中醇的沸点有关, 乙醇沸点为 78°C , 乙二醇沸点为 197°C 。

**Figure 1.** The XRD spectra of S1 and S2**图 1.** 样品 S1 和 S2 的 XRD 图谱

3.2. 不同溶剂对比对产物的影响

图 2 为不同水/醇配比的磷酸镧 XRD 图谱。图谱中, 可对各样品的峰位进行分析, 样品 S3 在 2θ 为 19.82° 、 28.64° 、 30.94° 附近出现了一些衍射峰; S4 在 2θ 为 20.2° 、 28.9° 、 31.4° 附近出现了一些衍射峰; S5 在 2θ 为 20.36° 、 28.84° 、 31.3° 附近出现了一些衍射峰; S6 在 2θ 为 19° 、 28.74° 、 31.16° 附近出现了一些衍射峰。这些衍射峰的角度位置都与标准粉末衍射卡 $\text{LaPO}_4(04-0635)$ 的特征峰基本相吻合, 产物磷酸镧均具有稳定的单斜相结构。这表明改变水/醇配比并不影响磷酸镧的晶相。但是仔细观察, 配比改变后, 部分衍射峰的强度发生了改变, 说明随着极性溶剂乙醇浓度的改变, 可能对暴露晶面产生影响。

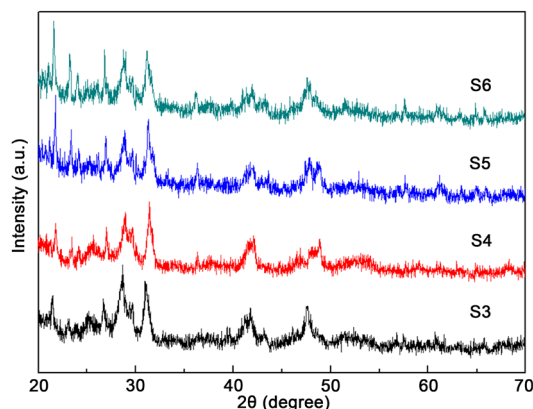


Figure 2. The XRD spectra of S3-S6 with different solution proportions

图 2. 不同溶剂配比下 S3~S6 的 XRD 图谱

XRD 衍射峰的强度在一定程度上反映出晶体的微观形貌, 因此对各产物进行形貌表征, 如图 3 所示。S3 条状棒散乱分布, 长度大多约为 300 nm, 宽度约为 20 nm; S4 条状棒长度越来越短, 约为 200 nm, 宽度也变窄, 约为 10 nm; S5 条状棒形貌的样品只占少部分, 大多已经向颗粒状转变; S6 颗粒状倾向更为明显, 且散乱分布, 有些部分出现团聚现象, 有向块状转变的趋势。

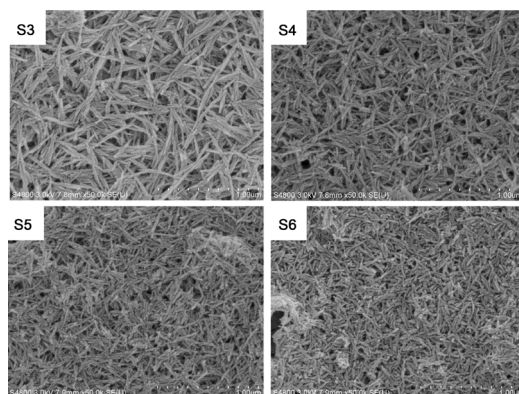


Figure 3. The SEM pictures of S3-S6 with different solution proportions

图 3. 不同溶剂配比下 S3~S6 扫描电镜照片

在不同溶剂配比下发生了形貌转变, 主要是因为 LaPO_4 晶体的生长是由两个过程控制, 即:



从电离平衡的角度可以看出,溶剂中水对产物的形貌的影响主要是通过影响溶液中的 La^{3+} 和 $\text{H}_2\text{PO}_4^{(3-n)-}$ 离子的浓度,在乙醇浓度较低、水含量较高时,电离出的 H^+ 浓度较高,溶液中形成的 O-H (氢键) 较少, H^+ 与 PO_4^{3-} 反应, PO_4^{3-} 离子的浓度较低, LaPO_4 晶体的生长速率较低,有利于 LaPO_4 晶体沿着一维方向生长,行成一维纳米棒状且分散性较好;在乙醇浓度较高时、水含量较低时,电离出的 H^+ 浓度较低,溶液中水和乙醇形成 O-H (氢键) 较多, PO_4^{3-} 离子的浓度较高, LaPO_4 晶体的生长速率就较快,不利于 LaPO_4 晶体沿着一维方向生长且分散较差。

3.3. 优化工艺参数下 LaPO_4 振动光谱

以 S3 为例,对制备所得磷酸镧的振动光谱进行分析。通过 XRD 分析可知,样品属于单斜相的独居石结构,其晶体空间群为 P_21/n , 每个晶胞中含有四个 LaPO_4 分子。该结构被 Mullica 等人定义为五边形贯穿四面体多面体:四面体形状的是 O 和 P 畸变形成的,La 原子处于由 9 个氧原子形成的多面体中[11]。

磷酸镧的 PO_4 四面体的拉曼频移范围在 390 cm^{-1} ~ 1100 cm^{-1} ,结合图谱和文献数据分析,纯净 LaPO_4 中有典型的 PO_4 四面体振动模: 1073 cm^{-1} 、 1065 cm^{-1} 、 1055 cm^{-1} 和 1025 cm^{-1} 处的 O-P-O 桥氧反对称伸缩振动, 991 cm^{-1} 和 967 cm^{-1} 处 O-P-O 非桥氧对称伸缩振动模, 619 cm^{-1} 、 589 cm^{-1} 、 571 cm^{-1} 、 559 cm^{-1} 和 537 cm^{-1} 处 O-P 反对称弯曲振动, 466 cm^{-1} 、 413 cm^{-1} 、 395 cm^{-1} 处 O-P-O 对称弯曲振动,如图 4。实验制备的 LaPO_4 的拉曼频移与文献数据基本一致,略有偏移的光谱出现在 80 cm^{-1} ~ 390 cm^{-1} 的低频段。

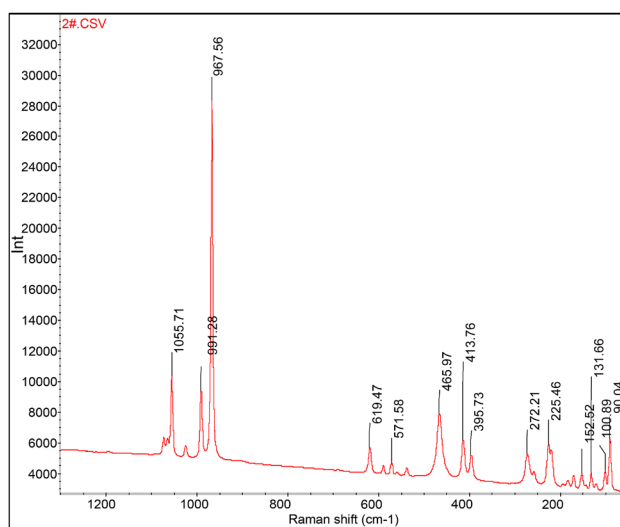


Figure 4. The Raman spectrum of S3

图 4. 样品 S3 的拉曼光谱

从图 5 中可发现样品中的水以吸附水和结晶水两种形式存在。在 1641 cm^{-1} 附近出现由样品内部结晶水 O-H 基团弯曲振动而引起的振动峰,吸收峰峰值较弱;在 3440 cm^{-1} 附近出现样品表面物理吸附水的-OH (没有氢键作用)伸缩振动产生的振动峰。 620 cm^{-1} 处的振动峰对应着 PO_4^{3-} 四面体的对称性伸缩振动,而在 1020 cm^{-1} 处的振动峰对应着 PO_4^{3-} 四面体的非对称性伸缩振动,其中 1020 cm^{-1} 处的振动峰分裂为 992 cm^{-1} 、 1063 cm^{-1} 和 1093 cm^{-1} 三个峰,这个是由于 PO_4^{3-} 四面体的 O-P 键的键长不一致而导致的,键长较短的对应着高波数的几个峰。在 620 cm^{-1} 处的振动峰为 PO_4^{3-} 四面体的对称性振动。 547 cm^{-1} 处的振动峰是由于 O-P-O 的弯曲振动而引起的。各个振动峰的位置,与前面所述的拉曼振动模都有很好的统一,对峰位的指认明确。

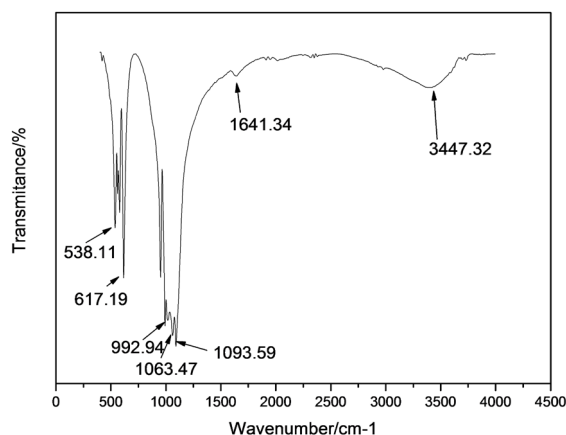


Figure 5. The infrared spectroscopy of S3

图 5. 样品 S3 的红外光谱

4. 结论

本研究通过尝试用水/醇代替水作为溶剂进行磷酸镧的制备,发现采用水/乙醇混合溶剂可降低水热法加热温度,在 120℃下成功制备出晶型完整、结晶度高的稳定态单斜相 LaPO_4 ; 水/乙二醇混合溶剂,无法在此温度下制备出单斜相磷酸镧。不同配比的水/乙醇溶剂对产物磷酸镧的物相影响不大,但随着乙醇含量增加,纳米棒逐渐变短至颗粒状,这是由于氢键增加,磷酸根浓度高,晶体生长过快,因此选择水/醇比例为 4:1 可获得结晶度较好且具有长棒状形貌的 LaPO_4 纳米棒。最后,对优化工艺下 LaPO_4 的红外光谱和拉曼光谱进行分析,对各个峰进行了指认,拉曼和红外光谱对应统一。

基金项目

本研究由山东省高等学校科学技术计划项目(J17KA009)资助。

参考文献

- [1] Wenyan, Y.U., Guanlai, L.I. and Zhou, L. (2010) Sonochemical Synthesis and Photoluminescence Properties of Rare-Earth Phosphate Core/Shell Nanorods. *Journal of Rare Earths*, **28**, 171-175. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(09\)60074-0](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(09)60074-0)
- [2] Takita, Y., Ninomiya, M., Miyake, H., *et al.* (1999) Catalytic Decomposition of Perfluorocarbons Part II. Decomposition of CF_4 over AlPO_4 -Rare Earth Phosphate Catalysts. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **1**, 4501-4504. <https://doi.org/10.1039/a904311j>
- [3] Chall, S. (2015) Toxicological Assessment of PEG Functionalized f-Block Rare Earth Phosphate Nanorods. *Toxicology Research*, **4**, 966-975. <https://doi.org/10.1039/C5TX00049A>
- [4] Afanasiev, P. (2015) Non-Aqueous Preparation of LaPO_4 Nanoparticles and Their Application for Ethanol Dehydration. *RSC Advances*, **5**, 42448-42454. <https://doi.org/10.1039/C5RA04326C>
- [5] Zheng, Q., Wang, X., Tian, J., *et al.* (2010) Synthesis and Characterization of LaPO_4 Powder Heat Treated at Various Temperatures. *Materials Chemistry and Physics*, **122**, 49-52. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.03.002>
- [6] Kim, J., Martinelli, L., Lahlil, K., *et al.* (2014) Optimized Combination of Intrinsic and form Birefringence in Oriented LaPO_4 Nanorod Assemblies. *Applied Physics Letters*, **105**, Article ID: 061102. <https://doi.org/10.1063/1.4892524>
- [7] Boatner, L.A. (2002) Synthesis, Structure, and Properties of Monazite, Pretulite, and Xenotime. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **48**, 87-121. <https://doi.org/10.2138/rmg.2002.48.4>
- [8] 张艺. $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ 纳米晶的溶剂热合成及下转换荧光性质研究[J]. 伊犁师范学院学报(自然科学版), 2014(4): 48-51.
- [9] 王猛. $\text{LaPO}_4\text{:Ce,Tb}$ 纳米荧光粉末的合成及其在指纹无损显现中的应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2016, 36(5): 1412-1417.

-
- [10] Xu, Y., Ni, Y., Ma, X., *et al.* (2013) LaPO₄:Eu Microstructures Constructed by Nanorods with Triangular Pores in the Ends: A Simple Mixed-Solvothermal Synthesis, Growth Mechanism and Optical Property. *CrystEngComm*, **15**, 271-276. <https://doi.org/10.1039/C2CE26486B>
- [11] Mullica, D.F., Milligan, W.O. and Grossie, D.A. (1984) Nine-Fold Coordination in LaPO₄: Pentagonal Interpenetrating Tetrahedral Polyhedron. *Inorganica Chimica Acta*, **95**, 231-236. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)87472-1](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)87472-1)

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2163-1557, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: aac@hanspub.org