

磷酸锌水合物的光谱性质及热稳定性

袁爱群^{1,2}, 黄增尉¹, 邓光辉¹, 宋宝玲², 童张法¹

1. 广西大学化学化工学院, 广西南宁 530004

2. 广西民族学院化学与生态工程学院, 广西南宁 530006

摘要 用 XRD, Raman, FTIR 研究了三种磷酸锌水合物的常温光谱, 分析了图谱特征随结晶水的变化; 用 TG-DTA 研究了四水磷酸锌的热稳定性, 并确定了磷酸锌水合物的生成温度。结果显示结晶水含量的不同引起了磷酸锌水合物的 X 衍射 2θ 特征值和特征峰的变化; FTIR 图谱反映了在 $1\ 640\ \text{cm}^{-1}$ 处和 $3\ 400\sim 3\ 550\ \text{cm}^{-1}$ 范围对应的 H—O—H, O—H 键的伸缩振动形式和强度的区别; Raman 光谱反映 P—O 键振动模式在 $400\sim 700\ \text{cm}^{-1}$ 区间的差异同时揭示了 O—H 键振动峰宽的差异。四水磷酸锌在 $90\ ^\circ\text{C}$ 时开始失水, $145\ ^\circ\text{C}$ 完全脱去两分子结晶水生成二水物, $195\ ^\circ\text{C}$ 时变为一水物, $273\ ^\circ\text{C}$ 时脱去剩余的结晶水成为无水磷酸锌。

关键词 磷酸锌; 水合物; 结晶水; 光谱分析

中图分类号: O657.3; O433.4

文献标识码: A

文章编号: 1000-0593(2006)08-1564-04

引言

目前已知的磷酸锌水合物有多种, 通式可表示为: $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 其中 $n=1, 2, 4, 8$ 等, 可通过固-液、固-固或液-液相反应方法制备。通常用作颜料的磷酸锌为白色粉末, 可以是磷酸锌的二水物、四水物或者是两者的混合物。作为传统有毒防锈颜料红丹、铬酸黄的有效替代品, 磷酸锌在防腐蚀涂料中的应用已有 30 多年的历史, 但是对于其在涂层中防锈机理, 至今仍未达成一致的意见。20 世纪 70 年代, 普遍认为磷酸锌的防锈作用是由于涂层中渗入的少量水导致磷酸锌发生水解, 生成磷酸根离子和锌离子。20 世纪 80 年代末, Burkill^[1] 提出了一种机理, 他认为磷酸锌的防锈作用主要由于存在结晶水, 使正磷酸锌缓慢水解生成氢氧化锌和二代磷酸根离子, 后者通过形成具有附着性和缓蚀作用的络合物组成的保护膜而实现阳极保护。Herschke 的研究^[2] 表明由于结晶水在一定程度上决定了其应用范围、使用时的活性甚至于导致宏观结构的变化。Stoch^[3] 在研究钢铁磷化过程中, 用 FTIR 研究了硅烷对于磷酸锌脱去结晶水和再水合中的作用, 发现了没有硅烷存在时, 磷酸锌脱水 and 再水合 FTIR 图谱的变化, 但没有详细研究结晶水的构成状态。Frost^[4] 比较详细地测定了三种天然矿石 Hopeite($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), Tarbuttite($\text{Zn}_2\text{PO}_4(\text{OH})$) 和 Spenceirite(Zn_2PO_4)

($\text{OH} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$) 的拉曼和红外光谱。尽管磷酸锌结晶水的构成引起了人们的关注, 但未见有关磷酸锌不同结晶水的光谱比较研究。本文针对涂料工业中三种常用磷酸锌产品, 研究其结晶水合物的图谱特征和生成温度, 这对于研究磷酸锌的生成机理和在实际工作中根据需要对水合物的状态进行控制具有一定的意义。

1 实验部分

1.1 样品的制备和化学组成分析

以氧化锌、醋酸、磷酸为原料, 按文献^[5] 采用醋酸液-液反应得到白色磷酸锌沉淀, 洗涤后, 分别在 $80, 120, 150\ ^\circ\text{C}$ 下干燥 4 h, 得到三种磷酸锌水合物。锌含量采用 EDTA 法测定, 磷含量采用磷钼酸喹啉重量法测定, $600\ ^\circ\text{C}$ 灼失量和吸油量值按颜料标准 Q/HGI-1691-81, GB-5111.15 法测定。 $80\ ^\circ\text{C}$ 烘干温度下制备的产物含锌 44.88%, PO_4 41.35%, $600\ ^\circ\text{C}$ 灼失量 16.38%, 与四水磷酸锌理论含量为 46.47%, 42.82%, 结晶水含量为 15.75% 接近; $150\ ^\circ\text{C}$ 下制备的产物含锌 46.44%, PO_4 42.76%, $600\ ^\circ\text{C}$ 灼失量 8.62%, 与二水磷酸锌的理论含量 45.00%, 41.47%, 结晶水含量 8.55% 接近; $120\ ^\circ\text{C}$ 烘干制备的产物含锌 46.02%, PO_4 44.85%, $600\ ^\circ\text{C}$ 灼失量 9.59%, 组成介于二水和四水之间。

收稿日期: 2005-08-26, 修订日期: 2005-12-18

基金项目: 广西科技厅青年基金项目[桂科青 0339012]和广西教育厅自筹项目(2003)资助

作者简介: 袁爱群, 女, 1967 年生, 广西大学化学化工学院高级工程师

1.2 测试仪器

XRD 分析采用日本理学公司 D/MAX-3C XRD 衍射仪对产物进行物相分析, 衍射条件: 靶型 Cu-K α 线, 管压管流为 35 kV 40 mA。FTIR 图谱采用美国尼高力仪器公司 MAGNA-IR 550 型傅里叶变换红外光谱仪对样品进行测定, KBr 压片。Raman 光谱采用法国 JY 公司 HR800 型 RAMAN 光谱仪测定, 激发波长为 488 nm, 波数为 100~4 000 cm⁻¹。差热重分析采用德国 NETZSCH 的 STA409PC 仪器, 参比物为 α -Al₂O₃, 升温速度 10 °C · min⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 X 衍射结果

图 1, 图 2 和图 3 分别是 150, 120, 80 °C 下干燥得到的磷酸锌的 XRD 图谱。图 1 的 X 衍射数据 2θ 在 11.26°, 22.66°, 27.82°, 29.56°, 30.42°, 36.28° 处有较强的特征峰, 对应 JCPDS30-1491 二水磷酸锌。图 3 中 2θ 角在 9.78°, 19.40°, 20.08°, 26.18°, 31.28°, 46.74°, 49.96° 等的主要吸收峰与标准图谱 JCPDS33-1474 四水磷酸锌的特征峰相一致, 属正交晶系, 空间群: $a_0=1.061(\text{nm})$, $b_0=1.831(\text{nm})$,

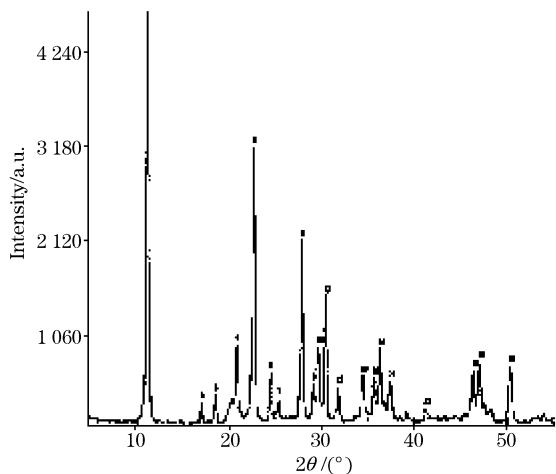


Fig. 1 X-ray spectrum of the product dried at 150 °C

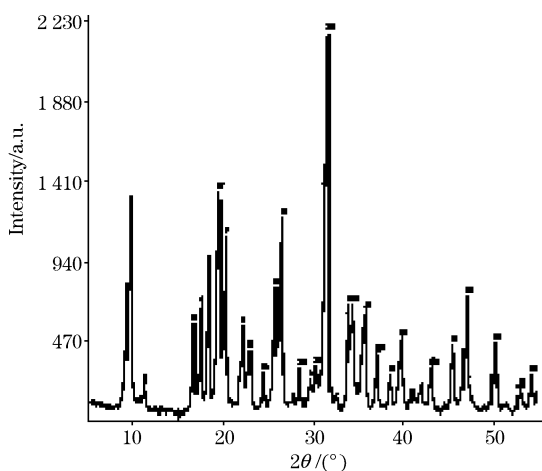


Fig. 2 X-ray spectrum of the product dried at 120 °C

$c_0=0.503(\text{nm})$, $V=97.586 \text{ nm}^3$ 。图 2 则为磷酸锌的 70% 二水物和 30% 四水物的混合物, 其 X 衍射图谱包含了二水和四水的特征峰 2θ 的主要特征数据。由 X 衍射图可明显看到, 不同结晶水的磷酸锌 X 衍射特征峰位置发生了变化, 揭示了晶体结构有所不同。

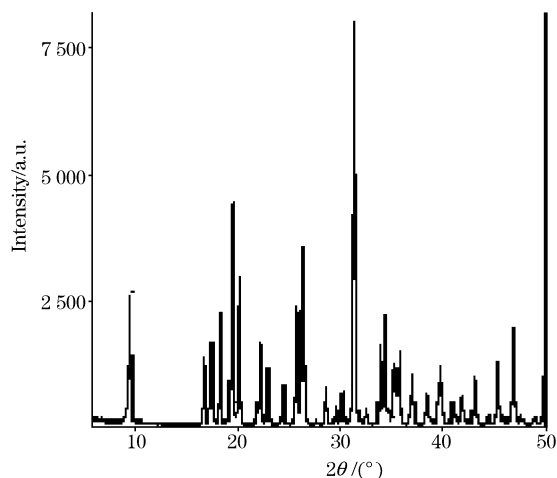


Fig. 3 X-ray spectrum of the product dried at 80 °C

2.2 红外图谱分析

从红外吸收图谱(见图 4)可看到, 三种产物在 950~1 200 cm⁻¹ 范围内有强的吸收峰, 峰形和位置重叠性好, 峰尖锐且分裂成几个小峰, 反映出 PO₄³⁻ 不止一种振动形式: 1 123 cm⁻¹ 为 PO₄³⁻ 四面体的非对称伸缩振动峰, 1 013 cm⁻¹ 为中强的吸收带归属 PO₄³⁻ 四面体的对称伸缩振动吸收峰, 953 cm⁻¹ 为强的吸收带归属 P—O 的弯曲振动吸收峰; 在 3 427 和 1 607 cm⁻¹ 为 H₂O, OH⁻ 的振动峰出现的位置也一致, 揭示产品含有结晶水分子, 但峰形不同, 四水磷酸锌在 3 400~3 550 cm⁻¹ 范围有较宽的吸收峰, 另在 3 538 cm⁻¹ 有一尖峰揭示部分 OH⁻ 基团是非结合水形态^[6,7]。二水磷酸锌呈现尖锐峰形, 混合物介于两者之间。在 1 607 cm⁻¹ 处峰形比较一致, 四水物的强度较强, 二水物的较弱。

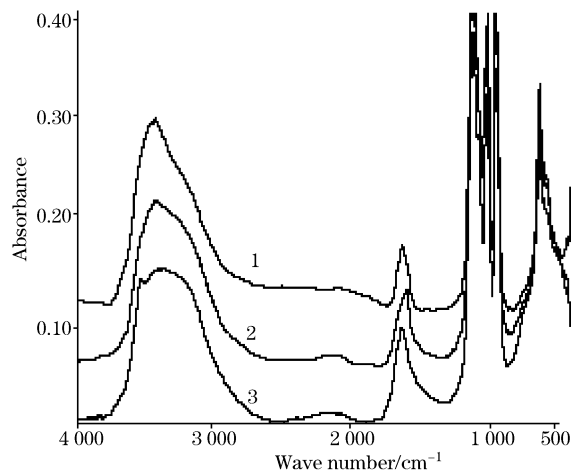


Fig. 4 FTIR spectra of three compounds

1: Dihydrate; 2: Mixture; 3: Tetrahydrate

2.3 拉曼图谱分析

磷酸锌主要是磷氧四面体为主的结构单元。一般来说,所有低于 400 cm^{-1} 的峰属于晶格外振动模式,主要是由晶格空间群与单胞耦合引起的,而位于 400 cm^{-1} 以上的峰属于内振动模式,主要是 P—O, H—O—H, O—H 的光谱特征所控制。在拉曼光谱中(图 5 所示), 998 cm^{-1} 处有最强的峰, $948, 1\ 050, 1\ 150\text{ cm}^{-1}$ 的振动模式属于 PO_4^{3-} 的反对称伸缩振动模式, 998 cm^{-1} 为对称伸缩震动,其拉曼活性最强, $325, 460\text{ cm}^{-1}$ 为四面体的弯曲振动,表明没有其它形式的磷酸根存在只存在正磷酸根离子。在 $400\sim 700\text{ cm}^{-1}$ 区间,三

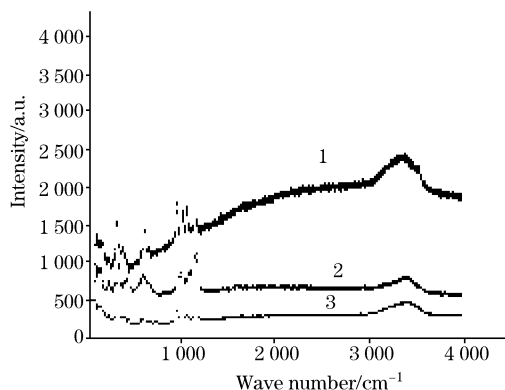


Fig. 5 Raman spectra of three compounds

1: Tetrahydrate; 2: Dihydrate; 3: Their mixture

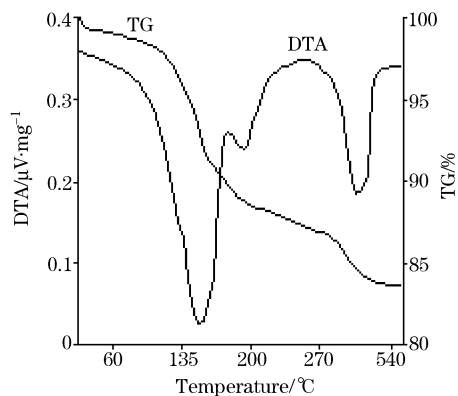
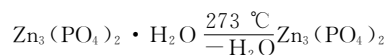
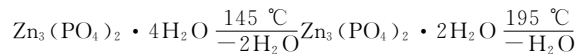


Fig. 6 TG-DTA curves of tetrahydrate zinc phosphate

种磷酸锌 P—O 键的振动模式略有区别,四水物在 610 cm^{-1} 处强于 450 cm^{-1} , 而二水物则相反,混合物介于两者之间。在 $1\ 600\text{ cm}^{-1}$ 处, H—O—H 的对称伸缩振动模式,二水物有一微弱的峰,四水物则从该位置和 $3\ 200\sim 3\ 500\text{ cm}^{-1}$ 区域的强峰形成一个宽带,混合物形成宽带不是很明显,只是曲线略作向上漂移。在 $3\ 200\sim 3\ 500\text{ cm}^{-1}$ 区域,可以清晰地看到三种水合物明显的区别只是在强度方面,四水物较为强烈,混合物次之,二水物较弱。

2.4 热稳定性分析

从差热-热重分析结果(见图 6)可看到四水磷酸锌在 $145, 195, 273\text{ }^{\circ}\text{C}$ 有三个相变峰。与之对应的相变化:四水磷酸锌在 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时开始失水, $145\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时失水量 8.38% , 与理论计算值 7.87% 接近,此时完全脱去两分子结晶水成为二水磷酸锌, $195\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时失水量 4.02% , 与理论计算值 3.94% 接近,表明磷酸锌再失去一分子结晶水成为一水磷酸锌,到 $273\text{ }^{\circ}\text{C}$ 失水量 3.98% , 此时脱去最后一个结晶水变为无水磷酸锌。因此,工业化生产采用 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右的干燥温度制备的往往是不同比例的二水或四水磷酸锌的混合物,要制备四水磷酸锌必须低于 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的烘干温度,要制备涂料用磷酸锌烘干温度不应高于 $195\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。四水磷酸锌的脱水过程表示如下。



3 结 论

从常温 X 衍射, FTIR, Raman 图谱可以看到,不同结晶水的磷酸锌 X 衍射数据 2θ 值和特征峰强度发生了变化,随着结晶水含量的增加, FTIR 图谱中 O—H 键的伸缩振动峰加宽并出现非结合态的水峰, H—O—H 键振动的强度增强;而 Raman 图谱 PO_4^{3-} 的振动模式在 400 cm^{-1} 处振动强度减弱,在 600 cm^{-1} 振动增强。要制备四水磷酸锌烘干温度应低于 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$, 要制备二水磷酸锌烘干温度应选择 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, 而 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 得到是二水和四水磷酸锌的混合物,可以根据实际需要通过对控制烘干温度来制备不同结晶水含量的磷酸锌水合物。

参 考 文 献

- [1] Burkill J A, Mayne J E D. *Surf. Coat. Int.*, 1988, 71(9): 273.
- [2] Herschke Laurent, Enkelmann Volker, Lieberwirth Ingo, et al. *Chem. Eur. J.*, 2004, 10(2): 2795.
- [3] Stoch A, Paluszkiwicz Cz, Dlugon E. *Journal of Molecular Structure*, 1999, 511(4): 295.
- [4] Frost Ray I. *Spectrochimica Acta Part A*, 2004, 60(7): 1439.
- [5] YUAN Ai-qun(袁爱群). *Coating and Painting Industry(涂料工业)*, 2000, 30(6): 29.
- [6] Pawlig O, Schellenschlager V, Lutz H D, et al. *Spectrochimica Acta Part A*, 2001, 57(3): 581.
- [7] GUO Ying-feng, YOU Jing-lin, JIANG Guo-chang, et al(郭迎峰, 尤静林, 蒋国昌, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2003, 23(5): 855.

Spectral Properties and Thermal Stability of Zinc Phosphate Hydrate

YUAN Ai-qun^{1,2}, HUANG Zeng-wei¹, DENG Guang-hui¹, SONG Bao-ling², TONG Zhang-fa¹

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

2. Department of Chemistry and Ecology Engineering, Guangxi University for Nationalities, Nanning 530006, China

Abstract X-ray, FTIR, and Raman spectra were used to measure the spectral properties of three kinds of zinc phosphate hydrate. Spectral changes with crystalline water were analyzed. The thermal stability of zinc phosphate tetrahydrate was studied by TG-DTA to identify the existent temperature of zinc phosphate hydrate. The results show that the differences in crystalline water among these hydrates results in the variation in both 2θ characteristic values and peaks. The FTIR spectra reflect H—O—H strength information ($1\ 600\ \text{cm}^{-1}$) and O—H bond stretching vibrations ($3\ 400\text{--}3\ 500\ \text{cm}^{-1}$). Raman spectra show the difference in P—O bond stretching mode at $400\text{--}700\ \text{cm}^{-1}$ and the shape of O—H stretching peak. According to the mass-loss curves, the onset temperature of zinc phosphate tetrahydrate was $95\ ^\circ\text{C}$. Heating to $145\ ^\circ\text{C}$ was accompanied by the removal of $2\text{H}_2\text{O}$ and transform into $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, indicating that $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was established at this temperature. $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ can be obtained by heating to $195\ ^\circ\text{C}$. The third stage of dehydration gave an anhydrous $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ phase.

Keywords Zinc phosphate; Hydrate; Crystalline water; Spectral analysis

(Received Aug. 26, 2005; accepted Dec. 18, 2005)