



易热分解易水溶性金属铵盐的一步法制备

杨利群, 周秋生, 彭志宏, 刘桂华, 齐天贵, 李小斌

(中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083)

摘要: 正钼酸铵、正铬酸铵等遇热易分解的易水溶性金属铵盐具有重要的应用价值, 但由于其繁琐的制备过程与苛刻的保存环境, 鲜有相关的制备研究。本文提出一种由金属化合物前驱体($(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ 或 CrO_3)与 NH_4HCO_3 粉末在密闭体系中反应, 直接合成这类金属铵盐的简单方法, 即一步合成法。 X 射线衍射、热重-差热分析、红外光谱、拉曼光谱等的研究结果表明, 采用该方法制备的金属铵盐与预期目标产物正钼酸铵和正铬酸铵一致。本文提出的一步合成此类金属铵盐的新方法具有操作简单、经济高效等潜在优势。

关键词: 易热分解易水溶性金属铵盐; 正钼酸铵; 正铬酸铵; 一步合成; 碳酸氢铵

文章编号: 1004-0609(2021)-12-3634-11

中图分类号: TF841.2

文献标志码: A

引文格式: 杨利群, 周秋生, 彭志宏, 等. 易热分解易水溶性金属铵盐的一步法制备[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(12): 3634–3644. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-41063

YANG Li-qun, ZHOU Qiu-sheng, PENG Zhi-hong, et al. One-step approach for preparing thermal unstable and readily water-soluble metal ammonium salts[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(12): 3634–3644. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-41063

许多已知的遇热易分解的易水溶性金属铵盐化合物的化学式一般为 $(\text{NH}_4)_x\text{M}_y\text{O}_z$, 其中 M 通常为副族金属元素。以正钼酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$)和正铬酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$)为代表, 这类金属铵盐化合物普遍都具有较大的应用价值^[1–4]。 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 常用于制备各种无机钼基配合物, 也可用于各种有机转化; 以 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 作催化剂, 可高效地完成对甲苯的氧化-溴化^[5]和直接氧化^[6], 也可以对各种氨基酸衍生物直接脱水环化得到杂环化合物^[7]; $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 也可以对含硫化合物直接进行氧化^[8]; 或做腐蚀抑制剂, 或作为从矿石中获取 Mo 的中间体^[9]。而 $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ 则可用于与其他金属化合物低温制备高度分散的双金属材料^[10–11], 此金属材料可用于制造各种电化学电源、燃料电池和传感器。

这些遇热易分解的易水溶性金属铵盐的制备方法一般为蒸发结晶法(见图 1(a)), 即将含有此金

属的前驱体化合物与氨水和水以一定比例混合溶解于敞口容器中, 得到相应的金属铵盐溶液, 通过调节溶液密度、pH 值及温度, 对溶液进行蒸发浓缩, 得到固态金属铵盐化合物。 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 固体的制备过程通常是将前驱体 MoO_3 (或 $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$)完全溶解于氨溶液中制得饱和钼酸铵溶液, 然后在 278 K 下冷冻结晶, 得到具有单斜结构的正钼酸铵晶体^[12]; 在盛有饱和 $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ 溶液的干燥器(氧化钙)中充满氨气并缓慢蒸发结晶, 即可得到 $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ 晶体^[13]。以上制备两种金属铵盐的方法虽然各有不同, 但是都涉及溶液体系中的结晶过程。前驱体溶解于氨溶液时通常需要过量的氨和水, 不可避免地导致蒸发时间长; 结晶过程中氨气的无组织排放和结晶母液的进一步处理都需增加制备成本, 甚至造成环境污染。徐志昌等^[14]通过对模块化成化学基本原理的研究, 将钼酸铵的制备

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52074364)

收稿日期: 2021-01-16; 修订日期: 2021-06-10

通信作者: 周秋生, 教授, 博士; 电话: 0731- 88830453; E-mail: qszhou@csu.edu.cn

李小斌, 教授, 博士; 电话: 0731- 88830453; E-mail: x.b.li@csu.edu.cn

工艺划分为“模块化合成工艺”及“模块化拆分工艺”, 通过对系列钼酸铵模块化合成的探索, 实现了多钼酸铵间的互相转化。尽管该工艺可以显著减少酸或水和氨的消耗与使用, 但仍需要通过蒸发结晶从溶液中获取多钼酸铵产品。在之前的工作中^[15], 以四钼酸铵为前驱体, 一步法合成了3种钼酸铵产品, 即 $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 、 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{NH}_4)_8\text{Mo}_{10}\text{O}_{34}$, 重点研究了不同反应条件下的转型规律和反应机理。

基于以上考虑和前期研究基础, 本文拟通过典型的 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ 的一步法制备研究, 提出一种具有相对普适性的一步合成法, 用以制备遇热易分解、易水溶性的金属铵盐化合物。与传统工艺相比, 此法制备流程更简单, 耗时更短, 无水且密闭的反应环境不会造成气体的无组织排放, 反应结束后体系中残余的 CO_2 和 H_2O 气可直接吸收并与补充的氨反应后合成 NH_4HCO_3 固体, 可作为反应原料予以循环使用, 从而有望开发一种以相应金属前驱体和 NH_4HCO_3 为原料一步合成易热分解、易水溶性金属铵盐的经济高效的生产技术。

1 易热分解、易水溶性金属铵盐的一步合成法

一步直接合成法制备易热分解、易水溶性金属铵盐是指将相应的金属化合物前驱体 $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ 或 CrO_3 与 NH_4HCO_3 粉末混合后,

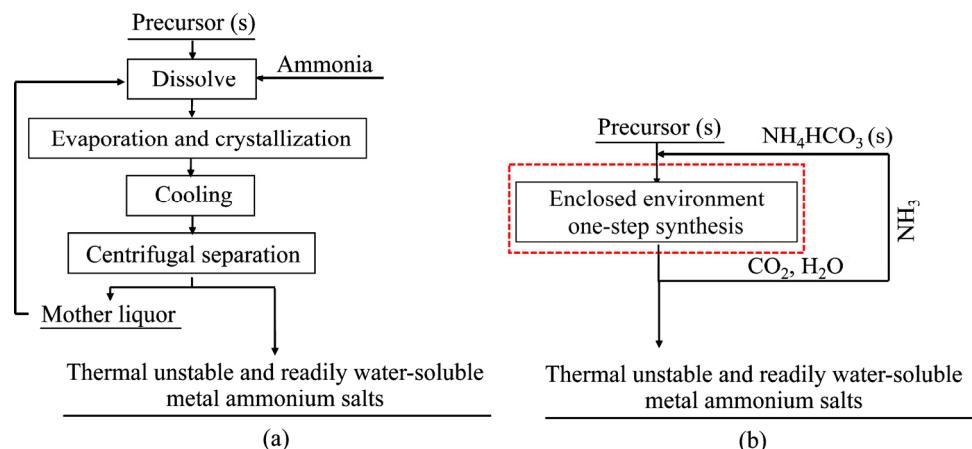


图1 传统方法和一步合成法制备易热分解、易水溶性金属铵盐流程图

Fig. 1 Flow diagrams of traditional method(a) and one-step synthesis method(b) for producing thermal unstable and readily water-soluble metal ammonium salts

在密闭环境中于预设温度下反应一定时间, 直接制备出目标金属铵盐, 如图1(b)所示。与已有报道方法相比, 该法大大简化了这类金属铵盐的制备流程, 并有望显著降低生产能耗。另外, 封闭环境和较低反应温度可有效抑制金属铵盐的分解反应或吸潮现象。

1.1 实验原料及方法

实验所使用的实验原料 $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ 由成都虹波钼业有限责任公司提供, 分析纯试剂 CrO_3 和 NH_4HCO_3 , 采购自阿拉丁有限公司。

一步合成法制备易热分解、易水溶性金属铵盐的实验在低压釜群装置(XYF-d44×6, 中南大学附属机械厂)中进行, 油浴加热介质为甘油(丙三醇)。将反应原料与适量 NH_4HCO_3 混合后装入聚四氟乙烯内衬的低压钢弹中加盖密封, 将钢弹置于设定温度的油浴中, 旋转反应一定时间后, 开盖取出样品。

实验样品的XRD谱是用X射线衍射仪(型号为TTR-III, Rigaku Corporation, Japan), 以Cu靶为辐射源(K_α 辐射, $\lambda=1.5406\text{ \AA}$)下, 对固体样品进行的扫描分析。扫描步长为 0.02° , 2θ 角为 $5^\circ\sim 75^\circ$, 扫描速度为 $10\text{ (}^\circ\text{/min)}$ 。

实验样品的热重-差热曲线(TG-DTA)是将磨细后的样品放入SDT650型热分析仪, 采用程序升温控制方式, 分别以空气和氮气作为载气进行了分析记录, 样品在 3 K/min 的加热速率下测量, 最高升温至 783.15 K 。

实验样品的红外图谱是在 Nicolet-6700 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)中进行分析的, 样品在测试前经溴化(KBr)压片法进行制样。为了避免压片过程中可能出现的阳离子交换反应和压片吸收水造成的水吸收峰的干扰, KBr 粉末与测试样品经充分干燥后制样。

实验样品的微观形貌借助 JMS-7900F 场发射扫描电子显微镜进行分析, 样品在观测前需经直接制样进行喷金处理。

1.2 一步合成法制备两种金属铵盐的 XRD 分析

根据上述实验方法, 固体 $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ 和 CrO_3 粉末分别与 NH_4HCO_3 粉末在 313 K 的温度下反应, 不同反应时间所得产物的 XRD 谱如图 2 所示。由图 2 可知, 在无水环境下通过一步法能得到正钼酸铵和正铬酸铵。在图 2(a)中, $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ 与 NH_4HCO_3 反应制备 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 时, 30~120 min 的反应时间内产物中出现了 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、

$(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 两种多钼酸铵。当反应时间延长至 240 min 时, 产物的 XRD 图谱中只有 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 的衍射峰。将所有钼酸铵化学式以 $y\text{MoO}_3\cdot x\text{NH}_3\cdot z\text{H}_2\text{O}$ 的形式记为 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4\cdot \text{MoO}_3\cdot 2\text{NH}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7\cdot 2\text{NH}_3\cdot 2\text{MoO}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}\cdot 6\text{NH}_3\cdot 7\text{MoO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 随着反应时间的延长, 产物钼酸铵化学式中 NH_3 与 MoO_3 的比值逐渐增大, 说明一步合成反应是逐步“加铵”的过程。根据“模块化拆分工艺”理论^[14], 水合氨分子被热辐射激发而产生电子转移, 形成具有高化学活性的氧自由基, 并以非极性键的形式参与钼酸铵分子的拆分反应。表 1 列出了制备过程中可能涉及的反应。

由图 2(b)可知, CrO_3 与 NH_4HCO_3 一步反应合成 $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ 时, 反应时间为 30 min 即可制备正铬酸铵产品。其原因可能是密闭的反应环境中, 酸性较强的 CrO_3 与 NH_4HCO_3 (和/或 NH_3)反应迅速, 短时间内即可生成正铬酸铵。反应方程式如下:

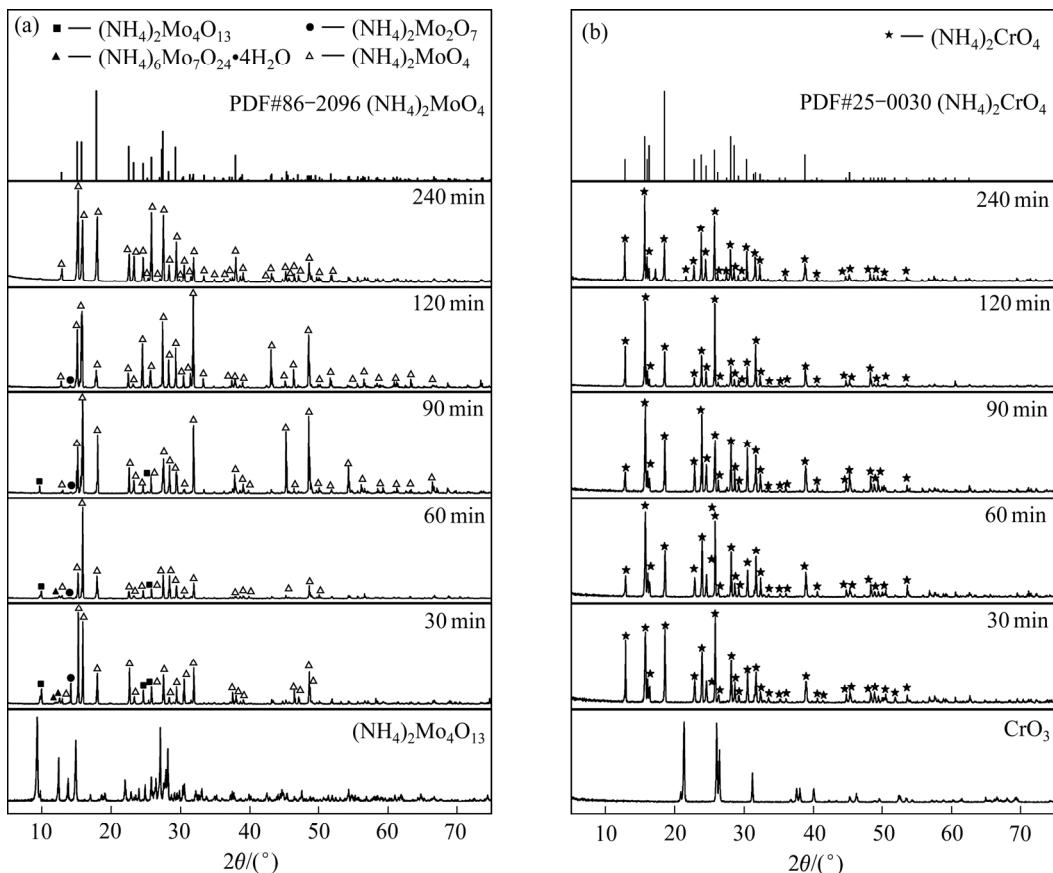


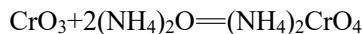
图 2 不同反应时间下采用一步合成法所得的两种铵盐的 XRD 谱(313 K)

Fig. 2 XRD patterns of two ammonium salts prepared by one-step synthesis method for different reaction times at 313 K:
(a) $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ (molar ratio of NH_3 to MoO_3 : 3:2); (b) $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ (molar ratio of NH_3 to CrO_3 : 2:1)

表1 $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ 模块化组装生成 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 过程中可能发生的反应Table 1 Possible reaction equations of modular assembling process by $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$

Reaction with oxygen free radical	Reaction with ammonium oxide free radical ¹⁾
$7\text{Mo}_4\text{O}_{13}^{2-} + 5\text{O}^* \rightleftharpoons 4\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$	$7(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13} + 5(\text{NH}_4)_2\text{O} \rightleftharpoons 4(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$
$\text{Mo}_4\text{O}_{13}^{2-} + \text{O}^* \rightleftharpoons 2\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$	$(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13} + (\text{NH}_4)_2\text{O} \rightleftharpoons 2(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$
$2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-} + \text{O}^* \rightleftharpoons 7\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$	$2(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} + (\text{NH}_4)_2\text{O} \rightleftharpoons 7(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$
$\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-} + \text{O}^* \rightleftharpoons 2\text{MoO}_4^{2-}$	$(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7 + (\text{NH}_4)_2\text{O} \rightleftharpoons 2(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$
$\text{Mo}_4\text{O}_{13}^{2-} + 3\text{O}^* \rightleftharpoons 4\text{MoO}_4^{2-}$	$(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13} + 3(\text{NH}_4)_2\text{O} \rightleftharpoons 4(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$

1) Oxygen free radical index is consistent with ammonium oxide free radical index during modularity splitting process



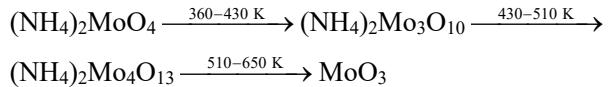
因此, 在适当温度下, 按理论 NH_3 与 MoO_3 或 NH_3 与 CrO_3 的摩尔比(NH_4HCO_3 中的 NH_3 与前驱体中 MoO_3 或 CrO_3 的摩尔比)配比, NH_4HCO_3 与金属化合物前驱体可在密闭的空气容器中直接一步合成得到目标金属铵盐。

2 一步法制备的两种金属铵盐的表征

2.1 热重-差热分析

为了进一步探究上述合成的易热分解、易水溶性金属铵盐的性质, 分别在空气与 N_2 气氛中对两种金属铵盐进行了 TG-DTA 分析, 结果如图 3 所示。样品的热重分析使用 SDTQ650 型热分析仪测量, 升温速率为 3 K/min, 最高测试温度为 783.15 K。表 2 和表 3 所示分别为两个样品在各分解步骤对应的最高温度(T_m)和质量损失(Δm)。

$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 的分解有 4 个阶段(见图 3(a)和(b))。低温下(273~320 K)的质量损失可能是样品或仪器中少量水的损失。在空气和 N_2 气氛中, 第一吸热峰的最高分解温度(407 K 和 409 K)和质量损失率(17.21% 和 16.83%)基本相同(见表 2, 第一阶段), 代表 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 释放部分 NH_3 和 H_2O 生成 $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ 的过程。计算理论质量损失率为 17.69%, 与实验结果吻合较好。第二和第三吸热峰(见表 2, 第二和第三阶段)主要为 $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ 分解为 $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$, 并进一步完全转化为 MoO_3 的过程。第四放热峰(见表 2, 第四阶段)为样品中残余的非晶态 MoO_3 转化为 $h\text{-MoO}_3$ 和 $o\text{-MoO}_3$, 并发生还原反应生成 Mo_4O_{11} 的过程^[16]。综上分析可知, $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 样品的分解历程为



一步合成法制备的 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 产品热分解过程出现吸热峰和放热峰的位置和各阶段的质量损失, 与 KOVACS^[17]的研究相比略有不同。这可能是由于不同方法制备的 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 晶体形态存在差异, 且文献中正钼酸铵的热分解过程是由 STD 2960 同步 TGA/DTA 热分析仪进行测量, 而本文的 TG-DTA 曲线是由 SDT650 TG-DTA 仪测量绘制。

由图 3(c)和(d)的 TG-DTA 曲线可知, 空气和 N_2 气氛中 $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ 的分解有四个阶段。第一个吸热峰的最高分解温度几乎不受与固体接触的气体的影响(见表 3, 第一阶段), 此过程为 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 失去 2 mol 和 NH_3 和 1 mol H_2O 生成 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的反应, 样品在空气中和 N_2 中的质量损失率分别为 15.87% 和 16.67%。第二个放热峰出现在 479.14 K (空气气氛)和 481.95 K (N_2 气氛)处, 此过程为 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 分解为 CrO_3 固体的反应。当空气中温度升至 516.68 K (N_2 气氛中温度升至 521.05 K)时, 出现第三个明显的放热峰, 此过程理论上应为 CrO_3 完全分解为 CrO_2 的反应, 但该过程的理论质量损失率(16.00%)与实际值(7.78%于空气气氛、9.35%于 N_2 气氛)有较大差异, 说明只有部分 CrO_3 分解为 CrO_2 。有学者认为, CrO_3 分解为 CrO_2 的过程中会生成其他中间态铬氧化物, 例如 Cr_5O_9 ($2\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-}\text{CrO}_3$)^[18]、 Cr_2O_5 、 Cr_3O_8 ^[19]、或 $\text{Cr}_2(\text{CrO}_4)_3$ ($\text{CrO}_2\text{}_2$)^[20-21], 中间态铬氧化物的量取决于样品接触的气体类型。第四个放热峰位于 687.09 K (空气气氛)和 720.95 K (N_2 气氛)处, 该过程应为 CrO_2 分解为 Cr_2O_3 的反应, 但由于第三放热阶段中间态铬氧化物的生成, 两种气氛下的理论质量损失率(7.04%于空气气氛中、4.41%于 N_2 气氛中)均低于 9.5%的理

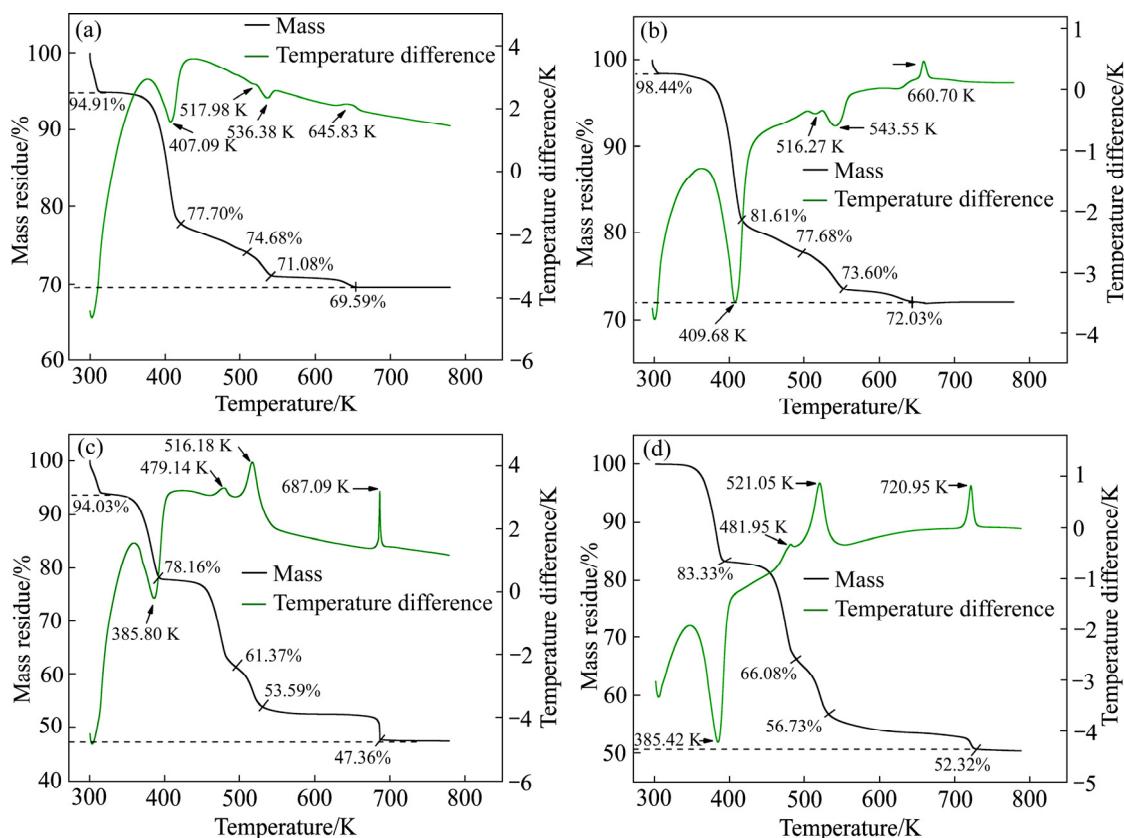


图3 两种金属铵盐在不同气氛下的TG-DTA曲线

Fig. 3 TG-DTA curves of two metallic ammonium salts under different atmospheres: (a) Air, $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$; (b) N_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$; (c) Air, $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$; (d) N_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$

表2 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 在空气和 N_2 气氛中的热分解数据

Table 2 Thermal decomposition data of $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ in various atmospheres

Atmosphere	1st step		2nd step		3rd step		4th step	
	T_m/K	$\Delta m/\%$						
Air	407.09	17.21	517.98	3.02	536.38	5.09	645.83	—
N_2	409.68	16.83	516.27	3.93	543.55	5.65	660.70	—

T_m : Maximum decomposition temperature; W : Mass loss at different decomposition stages.

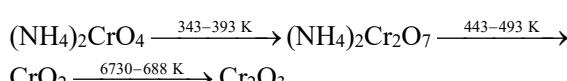
表3 $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ 在空气和 N_2 气氛中的热分解数据

Table 3 Thermal decomposition data of $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ in various atmospheres

Atmosphere	1st step		2nd step		3rd step	
	T_m/K	$\Delta m/\%$	T_m/K	$\Delta m/\%$	T_m/K	$\Delta m/\%$
Air	500.92	20.90	523.04	12.94	690.72	5.06
N_2	505.08	21.14	523.75	15.87	726.80	2.03

T_m : Maximum decomposition temperature; W : Mass loss at different decomposition stages.

论值。综上所述可知, $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ 样品的分解历程为:



2.2 红外光谱表征

有学者提出了一种确定四面体分子和 MX_4 型离子(即 VO_4^{3-} 、 CrO_4^{2-} 、 MoO_4^{2-} 、 WO_4^{2-} 、 MnO_4^- 、 TcO_4^- 、 ReO_4^- 、 RuO_4 和 OsO_4) ν_2 (E) 和 ν_4 (F_2) 频率

的新方法, 并通过红外光谱和拉曼光谱加以验证, 得到这些物质 ν_2 (E) 和 ν_4 (F_2) 波段的分配规则^[22], 此结论对一步法合成金属铵盐的研究也具有重要意义。基于此, 首先对前驱体和生成样品的傅里叶变换红外光谱(FTIR)进行了测量, 其结果如图 4 所示。

从图 4(a)~(d)可知, 波长 1000 cm^{-1} 以下出现的特征峰对应于钼酸铵中代表 $\text{Mo}_4\text{O}_{13}^{2-}$ 和 MoO_4^{2-} 的钼酸根离子与铬酸铵中代表 CrO_4^{2-} 的铬酸根离子, 波长 1400 cm^{-1} 附近的强峰为 NH_4^+ 基团中的 N—H 键弯曲振动, 3150 cm^{-1} 处的振动峰为 N—H 键伸缩振动, 波长 1630 cm^{-1} 和 3410 cm^{-1} 附近的弱吸收峰为 O—H 键的拉伸和弯曲振动^[23]。

$(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ 与 NH_4HCO_3 反应生成 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 的红外光谱图中(见图 4(a)和(b)), 波长 803、737 和 680 cm^{-1} 处代表 Mo—O—Mo 键的特征峰消失, 波长 840、635 和 475 cm^{-1} 处出现新的代表 Mo—O 键和 Mo=O 键的特征峰, 表示具有 Mo_4O_{18} 亚基晶体

结构的 $\text{Mo}_4\text{O}_{13}^{2-}$ 离子聚合生成具有正四面体结构的 MoO_4^{2-} 离子。 CrO_3 与 NH_4HCO_3 反应生成 $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ 的红外光谱中(见图 4(c)和(d)), 波长 862 和 836 cm^{-1} 处出现两个新振动峰, 且 CrO_3 红外图谱中位于 759 cm^{-1} 处的 $\text{Cr}=O$ 振动峰向左移动到的 771 cm^{-1} 处。表明当具有完美四面体结构的 CrO_4^{2-} 离子生成时, 晶体中 $\text{Cr}=O$ 键的数量增多, CrO_3 晶体结构中 Cr—O—Cr 键断裂变为 Cr—O 键, 吸收峰的位置向左红移。通过对比发现, CrO_3 和 $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ 红外图谱中多数振动峰的位置基本相同, 这是因为这类材料的红外光谱研究中, 某些成分的能量状态十分接近, 因此振动峰的位置是重叠的, 这是一种常见的情况。

2.3 拉曼光谱表征

红外光谱与拉曼光谱都属于分子振动光谱, 考虑到红外光谱更适用于原子间极性键的振动(即偶极矩变化, 极化率保持恒定), 例如—OH、—C=O、

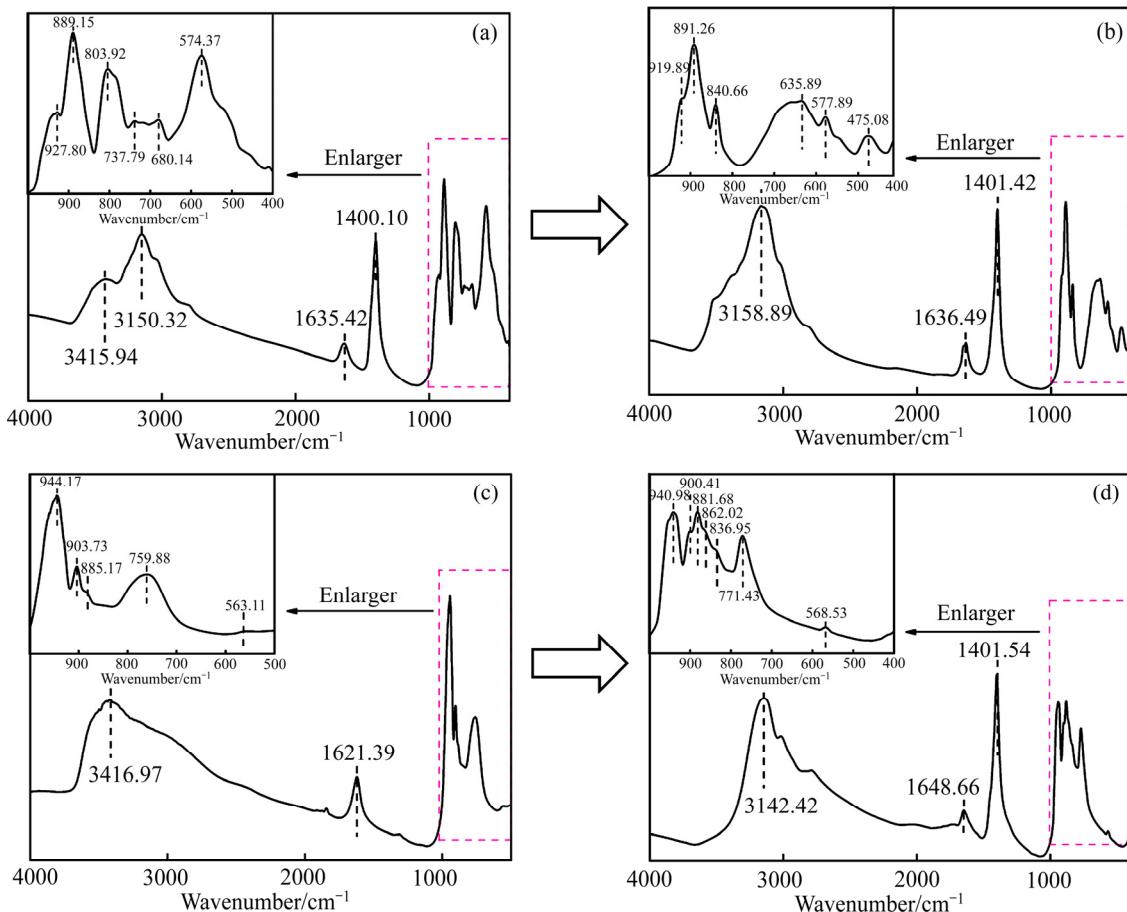


图 4 前驱体和一步法制备的两种金属铵盐的 FTIR 光谱图

Fig. 4 FTIR spectra of precursors and two metallic ammonium salts prepared by one-step approach: (a) $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$; (b) $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$; (c) CrO_3 ; (d) $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$

—C—X 等极性键的振动，研究原子间非极性键的振动(即原子间偶极矩不变，极化率发生变化)，通常使用拉曼光谱分析。因此，结合两种金属铵盐结构的对称性对其进行拉曼测试，如图 5 所示。

由图 5(a)可知， $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 的拉曼光谱图中波长 400 cm^{-1} 以下的振动峰为 Mo—O 键的弯曲振动，波长 $800\sim1000 \text{ cm}^{-1}$ 区域的振动峰为 Mo=O 键的对称伸缩振动和非对称伸缩振动，这些振动峰的位置与文献[24-26]报道的基本一致。表 4 所列为 MoO_4^{2-} 离子主要拉曼活性振动模式归属，主要存在具有较强拉曼活性的 A_g 和 B_{2g} 两种振动模式，且由于 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 晶体较强的对称性，在高波数 ($800\sim1000 \text{ cm}^{-1}$) 处出现的 4 个吸收峰为 A_g 对称伸缩振动和反对称伸缩振动(ν_s 和 ν_{as})，而低波数处出现的吸收峰为 A_g 和 B_{2g} 弯曲振动(δ)，此结果也与文献

[26] 报道基本一致。

由图 5(b)可知， $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ 拉曼光谱中出现吸收峰的位置与 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 接近，这与其相似的晶体结构有关。由此可知，波长 410 cm^{-1} 以下的振动峰为 Cr—O 键的弯曲振动，而 $800\sim1000 \text{ cm}^{-1}$ 区域的振动峰为 Cr=O 键的对称和非对称伸缩振动。表 5 所示为 CrO_4^{2-} 离子主要拉曼活性振动模式归属，与 CARTER 等^[27]的研究中 CrO_4^{2-} 离子拉曼光谱振动峰的位置完全一致。

2.4 FESEM 表征

为了阐明前驱体与 NH_4HCO_3 一步合成的两种金属铵盐的物理化学性质，采用 JMS-7900F 型场发射扫描电子显微镜对 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ 固体的形貌进行分析，如图 6 所示。

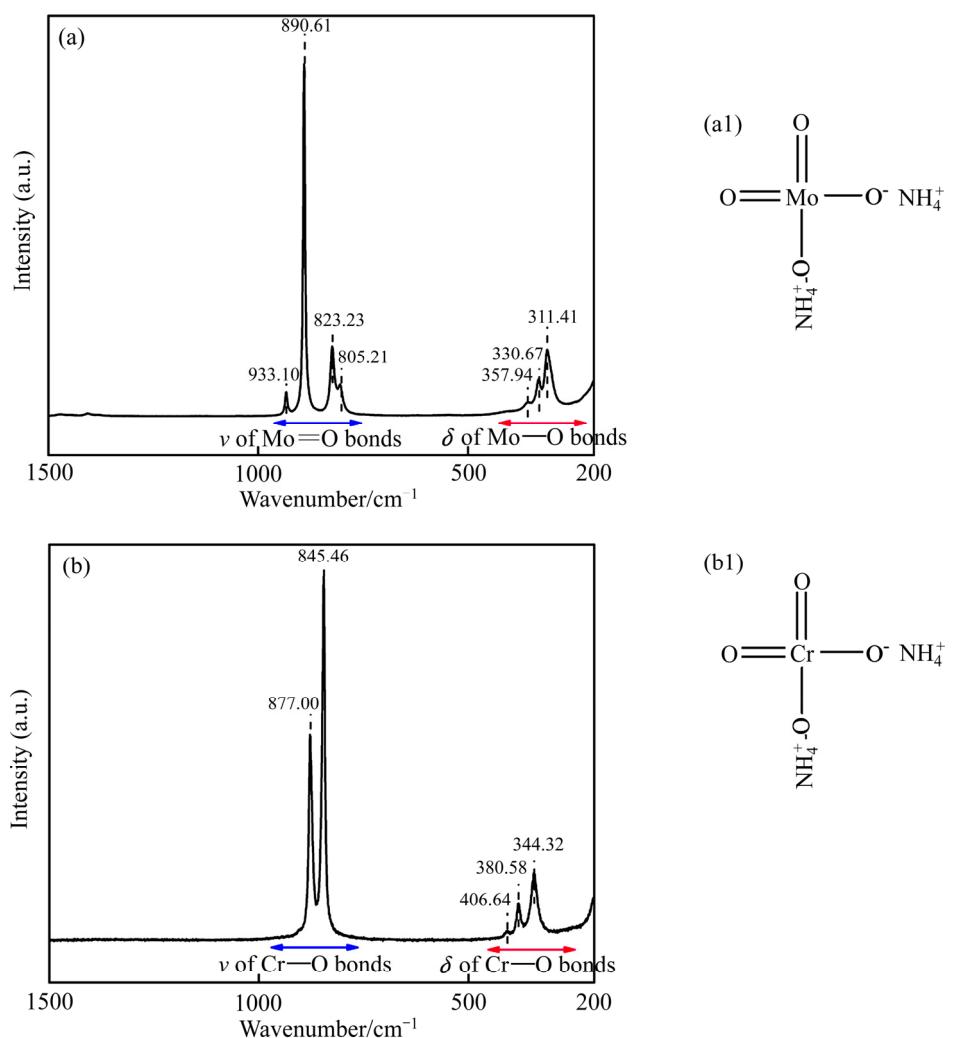


图 5 一步法制备的两种金属铵盐的拉曼光谱图

Fig. 5 Raman spectra of two metallic ammonium salts prepared by one-step approach (ν —Symmetric and asymmetric stretching vibrations; δ —Bending or rocking vibrations): (a), (a₁) $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$; (b), (b₁) $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$

表4 MoO_4^{2-} 离子主要拉曼活性振动模式归属Table 4 Assignments of Raman-active vibrational modes for MoO_4^{2-}

Wavenumber/cm ⁻¹		Symmetry	Assignment
ν_{exp}	$\nu_{\text{ref}}^{[26]}$		
933.10	896	A_g	ν_s of Mo—O bonds in $[\text{MoO}_4]^{2-}$
890.61	842	A_g	ν_{as} of Mo—O bonds in $[\text{MoO}_4]^{2-}$
823.23	834	A_g	ν_{as} of Mo—O bonds in $[\text{MoO}_4]^{2-}$
805.21	807	A_g	ν_{as} of Mo—O bonds in $[\text{MoO}_4]^{2-}$
357.94	361	A_g	
—	337	A_g	
330.67	327	A_g	δ of Mo—O bonds in $[\text{MoO}_4]^{2-}$
311.41	323	B_{2g}	
—	285	A_g	

δ : bending vibration; ν_{as} : asymmetric stretching vibration; ν_s : symmetric stretching vibration; ν_{exp} : measured wavenumbers of MoO_4^{2-} ion; ν_{ref} : wavenumbers of MoO_4^{2-} ion in research article of DING Ya-ni, et al^[26]

表5 CrO_4^{2-} 离子主要拉曼活性振动模式归属Table 5 Assignments of Raman-active vibrational modes for CrO_4^{2-}

Wavenumber/cm ⁻¹		Symmetry	Assignment
ν_{exp}	$\nu_{\text{ref}}^{[27]}$		
877.00	879	$2A_g+B_g$	ν_s of Cr—O bonds in $[\text{CrO}_4]^{2-}$
845.46	846	$2A_g+B_g$	ν_{as} of Cr—O bonds in $[\text{CrO}_4]^{2-}$
406.64	409	A_g+B_g	
380.58	381	A_g+B_g	δ of Cr—O bonds in $[\text{CrO}_4]^{2-}$
344.32	344	A_g+B_g	

δ : bending vibration; ν_{as} : asymmetric stretching vibration; ν_s : symmetric stretching vibration; ν_{exp} : measured wavenumbers of CrO_4^{2-} ion; ν_{ref} : wavenumbers of CrO_4^{2-} ion in research article of CARTER et al^[27]

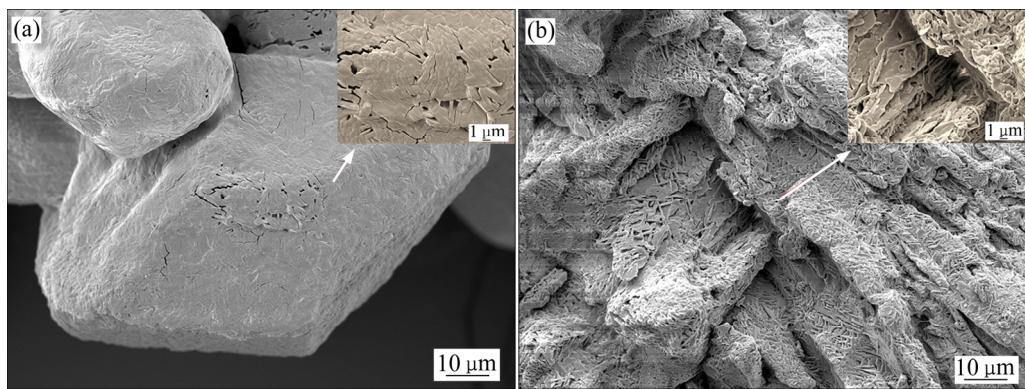


图6 一步法制备的两种金属铵盐的FESEM像

Fig. 6 FESEM images of two metallic ammonium salts synthesized by one-step approach: (a) $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$; (b) $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$

由图6可知, $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 晶体呈现层堆叠的体系结构, 多层 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 晶片密集堆积; 而 $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ 晶体则呈针状堆叠的体系结构, 同样密集堆积的晶体形态表明通过固–气反应由直接合成

法制备的这类金属铵盐在晶体形貌上与传统方法制备的产品存在一定差距, 少水的反应环境影响晶体的重排顺序与晶体生长方向。另外, $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ 晶体这种相似的逐层生长的特性, 也

从侧面表明两种物质的离子键合方式可能相同。

综上所述可知,从热重-差热分析、红外图谱、拉曼光谱分析,通过一步法合成的 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ 产品都与预期目标产物一致,说明本文提出的一步合成此类金属铵盐的新方法简单、有效,可为此类物质的合成提供新的思路。

另外,对其他具有此类物理化学性质的金属铵盐,例如高锰酸铵($\text{NH}_4[\text{MnO}_4]$)、高锝酸铵($\text{NH}_4[\text{TcO}_4]$)和高铼酸铵($\text{NH}_4[\text{ReO}_4]$),通常具有与 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ 相似的性质(即易溶于水、遇热易分解、一般采用蒸发结晶法制备)^[28-30],通过本文提出的一步合成法也可制备。但是, $\text{NH}_4[\text{MnO}_4]$ 是一种极易爆炸的物质,而锝和铼具有放射性,以现有的实验条件制备具有较大风险,因此未对其制备过程进行研究,可以预料的是采用本方法可以制备上述3种金属铵盐。

3 结论

1) NH_4HCO_3 与金属化合物前驱体粉末按目标金属铵盐化学式理论的 NH_3 、 MoO_3 摩尔比或 NH_3 、 CrO_3 摩尔比混合,在密闭环境中反应,即可一步合成易热分解易水溶性的目标金属铵盐正钼酸铵和正铬酸铵。

2) 采用一步合成法制备易热分解易水溶性金属铵盐,与传统制备工艺相比,流程更短,更加符合高效节能、清洁环保的循环经济的要求。

REFERENCES

- [1] CAO Hua-zhen, TONG Cheng-jian, ZHANG Hui-bin, et al. Mechanism of MoO_2 electrodeposition from ammonium molybdate solution[J]. Transaction of Nonferrous Metals Society of China, 2019, 29: 1744-1752.
- [2] 罗来马,周宇芬,章宇翔,等.钼基材料的强韧化技术研究现状和发展趋势[J].中国有色金属学报,2019,29(3):525-537.
LUO Lai-ma, ZHOU Yu-fen, ZHANG Yu-xiang, et al. Current status and development trend of toughening technology of molybdenum-based materials[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 29(3): 525-537.
- [3] 齐建涛,叶宗豪,孙文涛,等.高性能轻合金表面三价铬转化膜工艺的研究进展[J].中国有色金属学报,2021,31(4): 899-916.
QI Jian-tao, YE Zong-hao, SUN Wen-tao, et al. Research progress of trivalent chromium conversion coatings applied on high-quality light alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(4): 899-916.
- [4] 潘杰,唐晓,李焰.脉冲电场辅助下Zn-55%Al-1.6%Si热镀层表面三价铬化学转化膜的构建[J].中国有色金属学报,2020,30(11): 2634-2647.
PAN Jie, TANG Xiao, LI Yan. Construction of Cr(III) chemical conversion coating on Zn-55%Al-1.6%Si assisted by pulse potential method[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(11): 2634-2647.
- [5] GALLONI P, MANCINI M, FLORIS B, et al. A sustainable two-phase procedure for V-catalyzed toluene oxidative bromination with H_2O_2 -KBr[J]. Dalton Transactions, 2013, 42: 11963-11970.
- [6] MA H Z, WANG B, LIANG Y Q. Synthesis of benzyl alcohol by indirect electrochemical catalyzed oxidation of toluene in basic methanol solvent[J]. Catalysis Communications, 2004, 5: 617-620.
- [7] SAKAKURA A, KONDO R, ISHIHARA K. Molybdenum oxides as highly effective dehydrative cyclization catalysts for the synthesis of oxazolines and thiazolines[J]. Organic Letters, 2005, 7(10): 1971-1974.
- [8] KUMAR J N, DAS B. Stereoselective total synthesis of crucigasterins A, B and D through a common intermediate[J]. Tetrahedron Letters, 2013, 54(29): 3865-3867.
- [9] HANAFI Z M, KHILLA M A, ASKAR M H. The thermal decomposition of ammonium heptamolybdate[J]. Thermochimica Acta, 1981, 45: 221-232.
- [10] FESIK E V, BUSLAEVA T M, MEL'NIKOVA T I, et al. Solid-state thermal transformations in mixtures of platinum (II) tetraammine with ammonium chromate and ammonium dichromate[J]. Inorganic Materials, 2017, 53(10): 1033-1038.
- [11] ANNUAR N H R, TRIWAHYONO A A, FATAH N A A, et al. Cumene cracking over chromium oxide zirconia: Effect of chromium(VI) oxide precursors[J]. Applied Catalysis A: General, 2014, 475: 487-496.
- [12] SCHWEDA E, HOFMANN M, DITTMANN M, et al. Phase

- transformation of ammonium monomolybdate. The structure of the low temperature modification, $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}_4]$ (*mP60, P21/a*)[J]. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 2002, 217: 164–167.
- [13] GATEHOUSE B M, LEVERETT P. Redetermination of the crystal structure of ammonium chromate $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ [J]. *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*, 1969, 9: 1857–1861.
- [14] 徐志昌, 张萍. 模块化合成化学在制备系列钼酸铵工艺中的应用[J]. 中国钼业, 2019, 43(6): 38–43.
XU Zhi-chang, ZHANG Ping. The modularity assembling process for preparing systematic ammonium molybdate[J]. *China Molybdenum Industry*, 2019, 43(6): 38–43.
- [15] YANG Li-qun, LI Xiao-bin, QI Tian-gui, et al. Direct synthesis of pure ammonium molybdates from ammonium tetramolybdate and ammonium bicarbonate[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8: 18237–18244.
- [16] DITTMANN M, SCHWEDA E. In situ investigation of the reaction of ammonium monomolybdate $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ with ammonia: The structure of $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]$ [J]. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 2000, 626: 569–573.
- [17] KOVACS T N, HUNYADI D, LUCENA A L A, et al. Thermal decomposition of ammonium molybdates[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* volume, 2016, 124: 1013–1021.
- [18] II-HYUN P. Thermal decomposition of ammonium salts of transition metal oxyacids. III. thermogravimetric analysis of ammonium chromate[J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1972, 45(9): 2753–2756.
- [19] KUBATA B. Decomposition of higher oxides of chromium under various pressures of oxygen[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1961, 44(5): 239–248.
- [20] FOUAD N E, HALAWY S A, MOHAMED M A, et al. Thermal and spectroscopic studies of chromium chromate hexahydrate-a likely composition for redox surfaces of calcined chromia catalysts[J]. *Thermochimica Acta*, 1999, 329: 23–29.
- [21] LABUS S, MALECKI A, GAJERSKI R. Investigation of thermal decomposition of CrO_x ($x \geq 2.4$)[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2003, 74: 13–20.
- [22] WEINSTOCK N, SCHULZE H. Assignment of $\nu_2(E)$ and $\nu_4(F_2)$ of tetrahedral species by the calculation of relative Raman intensities: The vibrational spectra of VO_4^{3-} , CrO_4^- , MoO_4^- , WO_4^- , MnO_4^- , TcO_4^- , ReO_4^- , RuO_4 and OsO_4 [J]. *The Journal of Chemistry Physics*, 1973, 59: 5063–5067.
- [23] LI Can, ZHANG Hui, WANG Kai-li, et al. FT-IR emission spectroscopic studies of the thermal decomposition of ammonium molybdate, vanadate, and tungstate[J]. *Applied Spectroscopy*, 1993, 47(1): 56–61.
- [24] DITTMANN M, SCHWEDA E. Synthesis and structure of two forms of ammonium monomolybdate $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ [J]. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 1998, 624: 2033–2037.
- [25] STEPHENS J S, CRUICKSHANK D W J. The crystal structure of $(\text{CrO}_3) \infty$ [J]. *Acta Crystallographica Section B*, 1976, B26: 222–226.
- [26] 丁雅妮, 尤静林, 王敏, 等. $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体及其熔体结构的温致拉曼光谱[J]. 无机化学学报, 2019, 35(5): 803–811.
DING Ya-ni, YOU Jing-lin, WANG Min, et al. Temperature dependent Raman spectra of $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ crystal and its melt structure[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2019, 35(5): 803–811.
- [27] CARTER R L, O'HARE L K. Raman spectra of solid $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ and $(\text{ND}_4)_2\text{CrO}_4$ obtained by a rotating cell technique[J]. *Applied Spectroscopy*, 1976, 30: 187–190.
- [28] KOTAI L, ARGAY G, HOLLY S, et al. Study on the existence of hydrogen bonds in ammonium permanganate[J]. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 2001, 627: 114–118.
- [29] FAGGIANI R, LCOOK C J L, POCE J. The structure of ammonium pertechnetate at 295, 208 and 141 K[J]. *Acta Crystallographica Section B*, 1980, B36: 231–233.
- [30] ZIMMERLEY S R, PRATER J D. Process for producing pure ammonium perrhenate and other rhenium compounds: USP, 2876065[P]. 1959–03–03.

One-step approach for preparing thermal unstable and readily water-soluble metal ammonium salts

YANG Li-qun, ZHOU Qiu-sheng, PENG Zhi-hong, LIU Gui-hua, QI Tian-gui, LI Xiao-bin

(School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Thermal unstable and readily water-soluble metal ammonium salts, such as ammonium monomolybdate and ammonium monochromate, exhibit many important application values, but few related preparation studies have been reported due to their complicated preparation processes and harsh storage environment. In this work, we proposed a simple approach for preparing these salts by the reaction of corresponding metal compound precursors (ammonium tetramolybdate ($(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$) or chromium trioxide (CrO_3)) with ammonium bicarbonate powder in an enclosed environment. The results of X-ray diffraction patterns, thermogravimetry and differential thermal analysis curves, Fourier transform infrared spectroscopy and Raman spectra show that, these metal ammonium salts synthesized by this novel approach are well consistent with the expected target products. The proposed one-step approach for preparing metal ammonium salts has potential advantages such as simple operations, cost-effectiveness and high efficiency, and may develop a new methodology for the syntheses of such substances.

Key words: thermal unstable and readily water-soluble metal ammonium salts; ammonium monomolybdate; ammonium monochromate; one-step approach; ammonium bicarbonate

Foundation item: Project(52074364) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2021-01-16; **Accepted date:** 2021-06-10

Corresponding authors: ZHOU Qiu-sheng; E-mail: qszhou@csu.edu.cn

LI Xiao-bin; E-mail: x.b.li@csu.edu.cn

(编辑 龙怀中)