

层状化合物 α -磷酸锆的制备和表征

杜以波 李峰 何静 Evans, D. G. * 段雪 王作新

(北京化工大学应用化学系, 北京 100029)

Evans, D. G. * 英国 Exeter 大学化学系)

用直接沉淀法, 采用玻璃反应瓶, 在常温常压条件下制备 α -磷酸锆 (α -ZrP), 并采用 XRD、IR、SEM、TPDE 和 DG-DTA 等方法对其进行了表征。结果表明 α -磷酸锆的结晶度较高, 层间距 7.66 Å。晶体结构中有 $-\text{HPO}_4$ 基团存在, 含有一种结晶水, $-\text{HPO}_4$ 基团中的羟基与结晶水以氢键相连。其晶体平均粒径约 2 μm , 呈薄片状。 α -ZrP 晶体的结晶水在 90~200 °C 之间被脱除, 层板羟基在 200 °C 开始缓慢脱除, 到 600 °C 彻底脱完。

关键词: 层状化合物 α -磷酸锆 制备 表征

0 前言

磷酸锆类层状化合物是近年逐步发展起来的一类多功能材料。它既具有象离子交换树脂一样的离子交换性能, 同时又具有象沸石一样的择形吸附和催化的性能。它具有较高的热稳定性和较好的耐酸碱性能。近年来, 对层状化合物的研究已经越来越引起人们的重视^[1~3]。

α -磷酸锆是一种阳离子型层状化合物, 分子式是 $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 简称为 α -ZrP。它的制备方法主要有三种: 一种是 Clearfield 首先采用的溶胶回流法, 得到的 α -ZrP 晶体粒径小, 层间距大约是 $d = 7.56 \text{ Å}$ ^[2]; 另一种是 Barboux 采用的 sol-gel 法, 得到的 α -ZrP 晶体粒径小, 层间距大约是 $d = 7.6 \text{ Å}$ ^[4]; 再一种是 Alberti 采用的直接沉淀法, 或者叫氟配合法, 用这种方法制得的 α -ZrP 晶体粒径较大, 结晶度高, 层间距大约 $d = 7.60 \text{ Å}$ ^[5]。这些主法都需要长时间的加热, 甚至需要加压。

我们采用直接沉淀法, 以玻璃反应瓶代替文献^[5]中常用的聚四氟乙烯反应瓶, 无需加热, 仅在常温常压条件下制备 α -ZrP, 使制备过程大大简化。

1 实验部分

1.1 试剂

本实验所用试剂均为分析纯。

收稿日期: 1997-01-23。 收修改稿日期: 1997-06-20。

国家自然科学基金资助项目。

* 通讯联系人。

第一作者: 杜以波, 男, 28 岁, 硕士; 研究方向: 层柱催化材料。

1.2 α -ZrP 的制备

在玻璃反应瓶内加入 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (5.5 g, 17 mmol) 和 80 ml H_2O , 加入 5 ml 37% 的盐酸和 5 ml 40% 的氢氟酸, 然后加入 46 ml 85% 的磷酸。室温条件下, 电磁搅拌, 反应在四天内完成。然后过滤, 用去离子水洗涤, 洗至滤液 $\text{pH}=5$, 常温真空干燥。

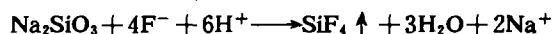
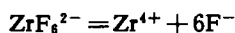
α -ZrP 的酸性滴定: 在 20 份 α -ZrP (各 1 g, 3.1 mmol) 中分别加入不同量的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ NaOH 和 NaCl 溶液, 振荡一天后测 pH 值, 以 pH 值为纵坐标, 以 mmol NaOH/g α -ZrP 为横坐标, 作 α -ZrP 碱滴定曲线。

1.3 表征方法

用日本理学 Rigaku D/max-3B 型 X-射线粉末衍射仪 ($\text{Cu K}\alpha$ 射线) 表征其晶体结构 (XRD); 用英国剑桥 S-250 扫描电镜 (SEM) 表征其晶粒形貌; 用 Nicolet SX60 型红外分析仪进行基团分析 (IR); 用 SP3400 型气相色谱仪做程序升温分解实验 (TPDE); 用日本理学电器公司高温型热分析仪进行热重-差热 (TG-DTA) 分析。

2 结果和讨论

直接沉淀法是用氢氟酸先与氧氯化锆反应形成锆的配合物 (ZrF_6^{2-})^[6], 它在一定的条件下会发生分解, 而后锆离子与磷酸发生反应生成磷酸锆沉淀, 通过控制该配合物的分解速度可以控制沉淀过程。锆的配合物可以通过加热使之分解, 也可以通过硅酸钠与氢氟酸的反应, 不断消耗氢氟酸, 促进配合物的分解, 然后锆离子与磷酸发生反应生成磷酸锆。以下是简化的反应方程式:



XRD 分析结果表明 (如图 1 所示), 用我们的实验方法制备的 α -ZrP 衍射峰峰形尖而窄, 峰形规整, 表明样品的结晶度很高。在 $2\theta = 11.56, 19.68, 24.86$ 处有三个主强衍射峰, 对应的晶面间距分别是 7.65 Å、4.51 Å 和 3.58 Å。它们分别是 α -ZrP 的三个特征衍射峰 d_{002} 、 d_{110} 、 d_{112} ^[7]。在 $2\theta = 23.4$ 附近的衍射峰衍射强度很弱, 表明样品中锆的氧化物含量很少^[4], 说明样品晶相比较单一。层间距是 7.65 Å, 比 Clearfield 的结果 (7.56 Å) 约大 0.1 Å, 比 Alberti 的结果约大 0.05 Å。

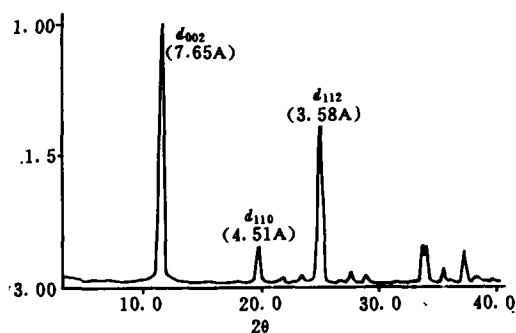


图 1 α -ZrP 样品的 X-射线衍射谱图

Fig. 1 XRD profile of α -ZrP sample

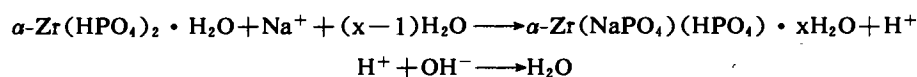
从 IR 谱图上看 (如图 2-a 所示), 900 cm^{-1} 到 1200 cm^{-1} 的吸收带属于磷酸根基团 C_3 不对称和对称伸缩振动吸收^[8]。 3593 cm^{-1} 和 3510 cm^{-1} 的两个尖锐的吸收带是水的不对称和对称伸缩振动吸收, 1620 cm^{-1} 的吸收带属于水的弯曲振动吸收, 说明磷酸锆晶体结构中只有一种水分子存在。另外在 3160 cm^{-1} 有一强吸收带, 属于 P-O-H 基团中羟基的伸缩振动吸收, 说明

磷酸锆的结构中 $-\text{HPO}_4$ 基团的存在; 在 2400 cm^{-1} 附近基本上没有吸收峰, 说明晶体的结晶度很高^[4]。经过 200°C 加热脱水处理后(图 2-b) 3590 、 3510 、 3160 和 1620 cm^{-1} 的吸收带消失或大大减弱, 说明结晶水基本上被脱除, 同时 $\text{P}-\text{O}-\text{H}$ 基团的伸缩振带移向高频 3374 cm^{-1} , 说明结晶水与 $\text{P}-\text{O}-\text{H}$ 基团之间有氢键作用存在。

从 SEM 照片上看到(图 3), α -ZrP 晶体呈薄片状, 大小约在 $2\text{ }\mu\text{m}$ 左右, 比溶胶凝胶法制备的颗粒大得多^[2,9]。

α -ZrP 晶体的 TPDE 谱图如图 4 所示。从图中看出, 在 $90\sim 200^\circ\text{C}$ 温度区域内有一显著的峰, 峰温为 116°C 。分析 α -ZrP 的晶体结构和 IR 结果, 此峰对应着结晶水的脱除, 结晶水的脱除温度低, 说明结晶水与本体的结合力不强, 这支持结晶水与 $\text{P}-\text{O}-\text{H}$ 基团以氢键相连的结论。在 $200\sim 600^\circ\text{C}$ 有很平缓的脱出峰, 峰温为 447°C , 这对应着层板缓慢的脱羟基过程, 羟基的脱除温度较高。另外, 脱水峰只有一个, 说明只有一种类型的结晶水。从 TG-DTA 的分析结果中知道(图 5), $90\sim 200^\circ\text{C}$ 之间失重量是 6.0% , 与 $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 失去一分子结晶水变成 $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 的理论失水量(6.0%)是一致的。在 $200\sim 550^\circ\text{C}$ 间失重占 6.0% , 对应于 $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 羟基脱水形成 ZrP_2O_7 过程^[8]。在 $550\sim 700^\circ\text{C}$ 之间失重 4% , 其原因较复杂, 有待进一步探讨。

从 α -ZrP 碱滴定曲线上可以看到(图 6), 曲线有两个突跃和两个平台, 两个平台的 pH 值分别为 3.0 和 6.0 。在 NaOH 的加入量小于 $3.3\text{ meq./g } \alpha\text{-ZrP}$ 时, $\text{pH}=3.0$ 基本保持不变, $\alpha\text{-ZrP}$ 中只有一个 H^+ 与 Na^+ 进行离子交换, 反应式如下:



当 NaOH 再增加时, pH 值迅速上升, 滴定曲线发生了第一次突跃, 至 $\text{pH}=6.0$ 时, 曲线再次走平, 这时 $\alpha\text{-Zr}(\text{NaPO}_4)(\text{HPO}_4) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 中的 H^+ 与 Na^+ 发生离子交换, 反应式如下:

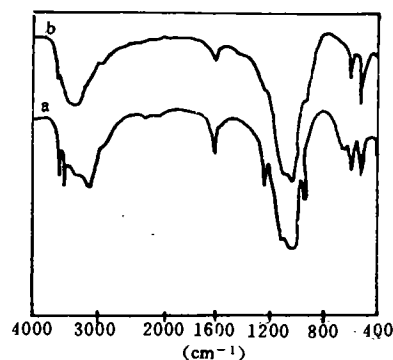
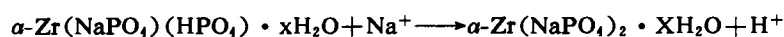


图 2 α -ZrP 样品的红外谱图

Fig. 2 IR spectra of α -ZrP samples

a. drying at 25°C in vacuum dryer, b. drying at 220°C



图 3 α -ZrP 样品的扫描电镜照片

Fig. 3 SEM of α -ZrP (magnification $\times 5000$)

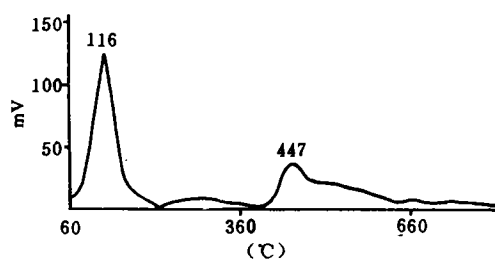
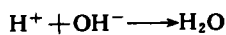


图 4 α -ZrP 样品的程序升温分解曲线

Fig. 4 TPDE of α -ZrP



一直到 NaOH 的加入量大于 6.6 meq./g α -ZrP 时, pH 值又迅速上升, 滴定曲线发生了第二次突跃。

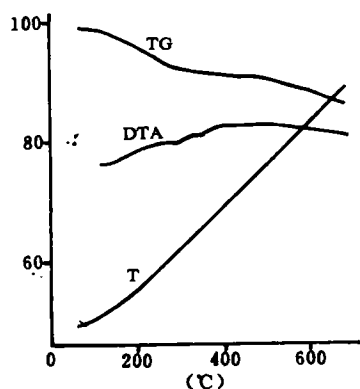


图 5 α -ZrP 样品的热重-差热曲线

Fig. 5 TG-DTA curves of α -ZrP

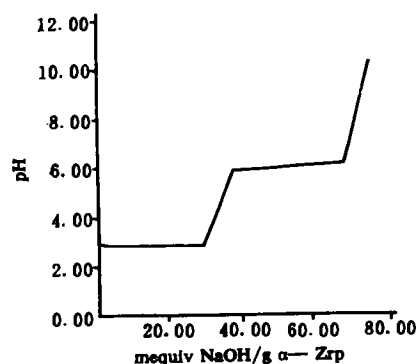


图 6 NaOH 对 α -ZrP 的碱滴定曲线

Fig. 6 Titration curve of α -ZrP with NaOH

上述实验结果表明, α -ZrP 是二元酸, 在滴定过程中两个 H^+ 是分步电离的。

3 结 论

用直接沉淀法, 用玻璃反应瓶制备 α -ZrP 晶体, 并进行了表征, 结论如下:

1. XRD 表征结果表明产品结晶度很高, 层间距是 7.65Å。
2. IR 分析结晶表明, 晶体结构中含有一种结晶水, 含有 $-\text{HPO}_4$ 基团, $\text{P}-\text{O}-\text{H}$ 基团与结晶水以氢键相连。
3. 从 SEM 照片上看, 晶体颗粒约 2 μm , 呈薄片状。。
4. TPDE、TG-DTA 分析表明, α -ZrP 晶体的结晶水在 90~200°C 之间被脱除, 层板羟基在 200°C 开始缓慢脱除, 到 600°C 彻底脱完。
5. α -ZrP 是二元酸, 在滴定过程中两个 H^+ 是分步电离的。

致 谢: 本科毕业生徐锦参加了实验工作。

参 考 文 献

- [1] Alberti, G. *Acc. Chem. Res.*, 1978, 11, 163.
- [2] Clearfield, A.; Stynes, J. A. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1984, 28, 117.
- [3] Clearfield, A.; Smith, G. D. *Inorg. Chem.*, 1989, 8, 431.
- [4] Benhamza, H.; Barboux, P.; Baohauss, A. *J. Mater. Chem.*, 1991, 1, 681.
- [5] Alberti, G.; Torracca, E. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1988, 30, 317.
- [6] Clearfield, A. et al. *J. Solid State Chem.*, 1995, 117, 275.
- [7] Ahrland, S.; Albertsson, J. *Acta Chem. Scand.* 1969, 23, 1446.
- [8] Clearfield, A.; Nacollas, G. H. *New Inorganic Ion Exchangers*, New York, 1973, chap. 1.
- [9] 张华、徐金锁、高滋等, 高等学校化学学报, 1997, 18, 172.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF THE LAYERED COMPOUND OF α -ZIRCONIUM PHOSPHATE

Du Yibo Li Feng He Jing Evans, D. G. * * Duan Xue Wang Zuoxin

(Department of Applied Chemistry, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

(* * Department of Chemistry, Basel University, U. K.)

Crystalline samples of α -Zr(HPO₄)₂ · H₂O (α -ZrP) have been prepared by a modified method involving complexation of zirconium with fluoride ions in a glass vessel, followed by reaction with phosphoric acid at room temperature. The material was characterized by XRD, IR, SEM, TPDE and TG-DTA. The product is highly crystalline with an interlayer spacing of 7.65Å, showing that ageing at high temperatures is not necessary to produce a crystalline material. A single type of water molecule and the group -O₃P(OH) are contained in its crystal structure, a hydrogen bond being formed between the water and the hydroxyl group in the layer. The particles of α -ZrP are flakes of about 2 μ m in size. α -ZrP shows high thermal stability, the water of crystallization being lost between 90°C and 200°C, with the hydroxyl groups in the layers being dehydrated between 200°C and 600°C.

Keywords: Layered compound α -Zirconium phosphate preparation characterization