Vol. 18, No. 2 Feb , 2002

# 混合金属氧化物柱撑 α-磷酸锆的研究

刘 燕 郭灿雄 孙 鹏 Evans D.G.\*\* 段 雪\* (北京化工大学可控化学反应科学与技术基础教育部重点实验室、北京 100029)

制备、表征了混合铝/铬金属氧化物柱撑 α-磷酸锆 (Al/Cr-ZrP),并对胶体化使用有机胺的种类、柱化液金属离子浓度以 及金属离子用量等因素进行了研究。研究表明以乙醇胺为胶体化有机胺比使用正丙胺为胶体化有机胺所得到的产物的层间距 更大;采用较低金属离子浓度、较高金属离子用量有利于 Al/Cr-ZrP 的合成。在 Al/Cr 比为 L,以正丙胺为胶体化有机胺、金属离 子浓度为 0.067mol·L<sup>-1</sup>、金属离子用量为 6.67CEC 的条件下、制备出了混合金属氧化物柱撑 α-磷酸锆。其层间距可达 3.60mm, 比表面积达到 310m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>。产物的高层间距、大比表面积主要来源于层间孔的形成、样品的吸酰附等温线的测定结果 表明, Al/Cr-ZrP 的层间孔道分布较窄, 孔径主要集中分布于 2.3mm 左右。

关键词	层柱化合物	α-磷酸锆	金属氧化物
分类号:	TO13	0614.41*2	

层状  $\alpha$ - 磷酸锆 ( $\alpha$ -ZrP) 具有良好的酸性, 离子 交换和吸附等特性11-3,受到催化等领域的广泛关 注。在其层间插入功能性客体可以制成具有比表面 积大、结构稳定的多孔性柱撑材料<sup>[2,3]</sup>,其孔道结构 和性能可以通过改变柱组成、柱密度等调节 [4-8]。 α-ZrP 经过有机胺胶体化、金属离子柱化液离子交 换等步骤可以制得金属氧化物柱撑 α-ZrP。金属氧 化物柱撑 α-ZrP 的制备要求金属元素可以形成稳定 的金属聚合离子溶液、采用混合金属聚合离子可以 克服金属聚合离子不稳定的困难,并且溶液的 pH 值可以在较宽的范围内调节<sup>[6]</sup>。Olivera-Pastor等曾 研究了不同铝/铬比对盐溶液中金属聚合离子的存 在状态以及柱撑 α-磷酸锆结构的影响<sup>131</sup>。本文在 铝/铬比一定的条件下研究了胶体化使用有机胺的 种类、金属离子的浓度、金属离子的用量对混合金属 聚合离子柱撑 α- 磷酸锆 (Olig-ZrP) 的影响、并通过 XRD、TG-DTA、IR、低温氦气吸脱附等温线测定、 TEM 等手段对混合金属氧化物柱撑 α-ZrP 进行表 征。结果表明混合金属氧化物柱撑 α-ZrP(Al/ Cr-ZrP)的比表面积和层间距较其前体显著提高,比 表面积和孔体积的提高主要得益于氧化物柱支撑后 形成的层间孔道。

收稿日期:2001-05-14。收修改稿日期:2001-10-22。 国家自然科学基金资助項目!No.29973004)。

\*通讯联系人。E-mail: duanx@ huct. edu. en

\*\*英国 Exeter 大学化学系。 第一作者:刘 惠,女,岁,硕士研究生;研究方向:新型无机功能材料。

## 1 实验部分

#### 1.1 制备

α-ZrP 采用氢氟酸络合法合成<sup>111</sup>。1g 干燥后的 α-ZrP 加 20 毫升去离子水、搅拌条件下滴加 0.1 mol·L<sup>-1</sup>有机胺(乙醇胺或正丙胺),至混合物成粘 稠透明状即得到胶体化 α-ZrP,将 Al(NO<sub>4</sub>)s·9H<sub>2</sub>O 和 Cr(NO<sub>4</sub>)s·9H<sub>2</sub>O 各 22.1 numol 及去离子水 50mL 配成含 AP\*、Cr<sup>3+</sup>溶液。以醋酸和正丙胺各 62mmol 配成醋酸正丙胺溶液,并将其与含 AP\*、Cr<sup>3+</sup>溶液混 合。用正丙胺溶液将上述混合溶液调至 pH 值 4.4~ 4.5。在搅拌条件下将该溶液缓慢滴入胶体化 α-ZrP 中,加热回流 48 小时之后,将固体产物离心分离、充 分洗涤、常温真空干燥,得到 Olig-ZrP。产物经 N<sub>2</sub> 保 护下 400℃焓烧 2 小时,得到 Al/Cr-ZrP。

#### 12表征

X-射线衍射(XRD)分析:采用 Rigaku D/max RB型 12kW 转靶 X-射线衍射仪(Cu 靶 Kα 辐射,Ni 滤波, 管压 120mA)。低角度 XRD 分析采用岛津 XD-D1型 X-射线衍射仪测定(Cu 靶 Kα 辐射、石墨 单色器)。红外光谱分析采用 Bruker Vector-22 型傅 立叶红外光谱仪,样晶掺 KBr 压片扫描光谱。热分 析 (TG-DTA) 在 Boif PCT-1A 型热分析仪上进行, 样 品量为 12mg, 升温速率为 10℃ • min<sup>-1</sup>, 空气气氛下 进行。采用 Milestone 200 比表面和孔径分布测定仪 在 77K 下进行 N, 吸附 - 脱附等温线测定, 样品测定 前经焓烧温度下抽真空处理。BET 法计算样品比表 面积, 采用吸附等温线通过 BJH 方法计算孔径分 布。样品的 TEM 照片在 Hitachi H800 透射电子显微 镜上测定。

## 2 结果与讨论

#### 2.1 有机胺对胶体化的影响

层状化合物 α-ZrP 的 X- 射线衍射谱图如图 1 所示、其层间距约为 0.76nm, 层间自由空间高度 (7 为 0.13nm<sup>(1,2)</sup>, 与文献<sup>[1]</sup>报道相一致。金属聚阳离子 的体积比较大, 因此不能直接插人 α-ZrP 层间<sup>[1,0]</sup>。 有机胺由于具有可以与 α-ZrP 层板羟基相作用的碱 性基团, 从而可以进入 α-ZrP 层间. 使其层间距 增大, 甚至导致层板剥离。生成产物为胶体化 α-ZrP<sup>[0]</sup>, 它可以进一步与金属聚阳离子交换, 从而得 到金属聚阳离子插层的 α-ZrP<sup>[2,3,9]</sup>。



图 1 不同有机胺胶体化制备的 Al/Cr-ZrP 及其前体的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of Al/Cr-ZrP and their precursors

从图 1 可以看出、使用乙醇胺和正丙胺胶体化 α-ZrP、分别得到产物 EA-ZrP 和 PA-ZrP。其 002 特 征衍射峰均向低角度方向移动,对应层间距分别达 到 1.51 和 1.68nm。胶体化 α-ZrP 再与金属聚阳离 子进行离子交换、焙烧后得到混合金属氧化物柱撑 α-ZrP。图 1 表明混合金属氧化物柱撑 α-ZrP 的 002 特征衍射峰继续向低角度方向移动,产物的层间距 有较大提高。两种胶体化 α-ZrP 经离子交换、焙烧 后,产物分别为: Al/Cr-ZrP<sub>EA</sub> 和 Al/Cr-ZrP<sub>EA</sub>,对应层 间距分别为 2.29nm 和 1.89nm。可以看到,胶体化 产物的层间距大小顺序与最终产物的层间距顺序相 反,其原因可能是: α-ZrP 胶体化过程中有机胺首先 进入层间并剥离层板<sup>[4,5]</sup>,在此过程中有机胺还使 α-ZrP 层板部分水解<sup>[1,3]</sup>。适度水解有利于无机聚合 离子插层<sup>[9]</sup>,乙醇胺的水解能力大于正丙胺的水解 能力,因此 Al/Cr-ZrP<sub>Ex</sub>的层间距大于 Al/ Cr-ZrP<sub>P40</sub>。

### 2.2 金属离子浓度和用量的影响

金属离子的浓度和用量直接影响到金属离子的 聚合度和 α-ZrP 层间金属离子的摄入量,最终影响 产物层间距<sup>(ε, 1)</sup>。在金属离子总浓度为 0.25mol • L<sup>-1</sup>、离子用量为 6.0 和 10.0 倍于 α-ZrP 的离子交 换当量 (Cation Exchange Capacity, CEC)的条件下合 成金属聚合离子柱撑 α-ZrP。然而、产物的 XRD 谱 图在小角度范围内都未显示出明显的衍射峰。这可 能是高浓度条件下金属离子的聚合度太大、不易插 人 α-ZrP 层间<sup>[1]</sup>。

降低金属离子浓度至 0.067mol · L<sup>-1</sup>、改变金 属离子用量分别为 3.3CEC、6.7CEC 和 10.0CEC、 分别合成 Olig-ZrP: A, B, C。其中 A 未显示出明显的 X- 射线衍射峰, 而 B、C 的 002 衍射峰较为尖锐:  $2\theta = 2.22^{\circ}$ 和 2.02°(如图 2), 对应层间距分别为 3.96nm 和 4.38nm。它们均比文献报道的相同 Al/ Cr 比条件下制备的同类产物层间距大<sup>13]</sup>。可能是层 间金属聚合离子的摄人量随金属离子用量的增大而 增大, 层间金属聚合物柱比较高、导致了层间距变 大。



## 2.3 混合金属氧化物柱撑 α-磷酸锆的形成

Olig-ZrP 经过高温焙烧得到 Al/Cr-ZrP。 图 3 为 α-ZrP, Olig-ZrP 以及 Al/Cr-ZrP 的红外谱图。α-ZrP 在 1000~1200cm<sup>-1</sup> 的强吸收峰对应于 P-OH 的 P-O

第18卷



图 3 Al/Cr-ZrP 及其前体的红外谱图

Fig. 3 IR spectra of Al/Cr-ZrP and its precursors

键伸缩振动<sup>[7]</sup>, α-ZrP 经过金属聚合离子柱撑后,由 于受到聚合离子的影响该吸收峰裂分为 1135cm<sup>-1</sup> 和 1024cm<sup>-1</sup>处的两个峰、同时在 1560cm<sup>-1</sup>和 1390 cm<sup>-1</sup>出现了醋酸根的吸收峰。另外、1370cm<sup>-1</sup>处的 吸收峰对应于硝酸根的吸收、经 100℃焙烧后该吸 收峰基本消失、说明硝酸根可能以吸附态的形式存 在。400℃焙烧后 1560cm<sup>-1</sup>和 1390cm<sup>-1</sup>的吸收峰基 本消失、说明配体醋酸根离子基本脱除、层间形成金 属氧化物柱。

图 4 为 Olig-ZrP 的 TG-DTA 图。可以看出 Olig-



ZrP在40~400℃分别有三个明显的失重过程。40℃ ~150℃的失重对应层间弱吸附水和表面吸附硝酸 根的脱除<sup>[1]</sup>:160℃~260℃的失重包括配位醋酸根 以及金属聚合离子中的配位羟基的脱除<sup>[1]</sup>:260℃~ 360℃的失重则包括剩余醋酸根和以不同方式配位 的羟基的脱除<sup>[7]</sup>。DTA曲线在40℃~150℃以及 160℃~240℃范围均有吸热峰出现;而在260~ 360℃范围内的放热峰则对应于醋酸根的脱除。 400℃以上范围的失重量对应于层板羟基的脱 除<sup>[3]</sup>。

图 5 为 α-ZrP、Olig-ZrP 以及 Al/Cr-ZrP 的 TEM 照片。可以看到 α-ZrP 是一种具有规则六方形态的 晶片、粒径大小约为 200nm。α-ZrP 的层片被剥离



Table 1	Influence of the	e Temperature o	on the	Properties	of
---------	------------------	-----------------	--------	------------	----

caletning	BET specific asea	pore valume
temperature / °C	$(m^2 \cdot g^{-1})$	./(m <b>L</b> ⋅ g <sup>-/</sup> ]
70	209	0.144
100	232	0.172
200	263	0.184
300	306	0.302
400	310	0 350

后, 层间插入金属聚合离子导致 Olig-ZrP 的边缘呈 不规则形态的晶片结构。培烧后 Al/Cr-ZrP 的外形 较规整、片状形态更为明显、片与片之间有明显的叠 加。

表 1 为 Olig-ZrP 及其在不同温度下培烧后产物 的 BET 比表面和孔体积数据。 $\alpha$ -ZrP 的比表面积仅 为 8m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup>, 孔体积只有 0.03mL · g<sup>-1</sup>; 经过金属聚 合离子柱撑后 Al/Cr-ZrP 的层间形成了层间孔,内 表面充分暴露,比表面积和孔体积都大大提高了。 随着培烧温度的升高,产物的比表面积由 209m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup>升高至 310m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup>,孔体积则从 0.144mL · g<sup>-1</sup> 上升至 0.350mL · g<sup>-1</sup>,说明产物层间孔随处理温度 的增高而逐渐增多。

Olig-ZrP 在 N<sub>5</sub> 气氛下分别于 200℃, 300℃和 400℃下焙烧。图 6 为产物的 XRD 谱图,在 2 $\theta$  分别 为 2. 24、2. 38、2. 45°处显示出特征衍射峰, 对应层 间距分别为 3. 94nm、3. 72nm、3. 60nm。与焙烧前 Olig-ZrP 的 XRD 特征衍射峰相比,产物的特征衍射 峰峰形逐步变宽、层间距随焙烧温度略有降低。 Olig-ZrP 在 400℃下焙烧后,产物为混合金属氧化物 柱撑  $\alpha$ -磷酸锆: Al/Cr-ZrP。





Fig. 6 XRD patterns of Olig-ZrP calcinated at different temperatures

图 7 为 Al/Cr-ZrP 的孔径分布图。可以看出产 物的孔道以微孔为主,集中分布于 2,3 和 1.5nm 左



右、这些孔道是柱撑后形成的层间孔、3~8mm 处也 有部分孔.可能是剥离后的层板相互叠加形成的,更 大孔径的孔很少。图 8 为 Al/Cr-ZrP 的吸脱附等温 曲线,该等温线曲线为 I型 Langmuir 吸附曲线、吸脱 附滞后环扁平、属于平行板孔。



## 4 结 论

(1)胶体化有机胺的种类对混合金属聚阳离子 柱撑 α-磷酸锆的结构有一定影响。以乙醇胺胶体 化得到的混合金属聚阳离子柱撑 α-磷酸锆层间距 更大。

(2)低离子浓度有利于混合金属聚合离子溶液 与胶体化 α-磷酸锆进行离子交换。低离子浓度下、 选择较高的离子用量可以合成出具有高层间距的混 合金属聚阳离子柱撑 α-磷酸锆。

(3) 混合金属聚阳离子柱撑 α-磷酸锆经过焙烧形成混合金属氧化物柱撑 α-磷酸锆、其层间距约为 3.60nm.并且具有明显的层状结构。

· 170 ·

## 参考文献

- [1] Clearfield A., Stynes J. A. Inorg. Chem., 1964, 26, 117.
- [2] DU Yi-Bo(杜以波), Ll Feng(李 峰), HE Jing(何 節) Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.), 1998. 14,79
- [3] Olivera-Pastor P., Maza-Rodriguez J., Maireles-Torres P. et al Mater. Chem., 1994, 4(2), 179.
- [4] DU Yi-Bo(杜以波). Evans D. G., SUN Peng(孙 騎) Shiyou Xuebao(Acta Petrolei Sinica), 2000, 16(2), 68.
- [5] TANG Yi(唐 颐), XU Jin-Suo(徐金琐), GAO Zi(高

滋) Cushua Xuebao(Chinese Journal of Custal.) 1998, 19, 354.

- [6] Alcantara-Rodriguez M., Olivera-Pastor P., Rodriguez-Castellon et al J. Mater. Chem., 1996, 6(2), 247.
- [7] Perez Reina F. J., Rodriguez-Castellon E., Jimenez-Lopez A. Langmur., 1999, 15, 8421.
- [8] Jimmenez-Jimenez J., Mairdlds-Torres P., Olivera-Pastor P. et al Langmuir., 1997. 13, 2857.
- [9] XU Jin-Suo(徐金桢), TANG Yi+笛 颐), ZHANG Hua (张 华) Goodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chemical Journal of Chinese Universities), 1997, 18, 88.

## Studies on Mixed Metal Oxides Pillared *a*-Zirconium Phosphate

LIU Yan GUO Can-Xiong SUN Peng Evans D. G. DUAN Xue\*

(Key Laboratory of Science and Technology of Controllable Chemical Reactions. Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

The mixed metal oxides of aluminum and chromium pillared  $\alpha$ -zirconium phosphate ( $\alpha$ -ZrP) was prepared and characterized. The influences of the amine used in the colloidization of  $\alpha$ -ZrP, and the concentration as well as the total amount of the cations of the intercalation solution on the properties of the pillared material have been investigated. It was found that the pillared product with colloidized by ethanolamine had an interlayer distance higher than that colloidized by *n*-propylamine. The relatively low concentrations and comparatively large amount of cations benefit the increase of the interlayer distance of the product. The mixed metal oxides pillared  $\alpha$ -zirconium phosphate (Al/Cr-ZrP) showed an interlayer distance of 3. 60nm and the BET surface area about 310m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup>. Such a large surface area is mainly contributed from the formation of the large amount of interlayer pores by pillaring.

Keywords: pillared layered compound *a*-zirconium phosphate metal oxide