

无机微孔材料磷酸镍的合成与表征

王秀丽 高秋明*

(高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

在水热条件下, 合成了三种新型磷酸镍无机微孔材料, 通过 ICP、CHN 元素分析、EDX 确定了成分, 对其进行了红外光谱、XRD 粉末衍射结构表征, 用 SEM 观察了它们的形貌, 通过 TG-DTA 和 TG-DSC 分析了它们的热稳定性。

关键词: 合成 性质 磷酸镍 微孔
分类号: O614.81*3 O613.62

沸石型分子筛以及近年来开发的新型无机微孔材料, 由于它们结构与性能上的特点, 已被广泛地应用在催化、吸附及离子交换等各个领域。在实际应用中, 对分子筛型材料不断提出新的性能与结构方面的要求, 进一步促进了新型无机微孔材料的研究与开发。分子筛型磷酸盐无机微孔材料的研究与开发是在沸石分子筛发展的基础上实现的。1982 年美国联合碳化物公司 Wilson 与 Flanigen 等首次报道合成了 20 余种新型 $\text{AlPO}_4 \cdot n$ 分子筛^[1], 打破了沸石分子筛由硅氧四面体和铝氧四面体组成的传统观念。此后, 许多分子筛型磷酸盐微孔材料被合成出来^[2-7]。如: 1986 年吉林大学冯守华、徐如人等合成了系列 $\text{GaPO}_4 \cdot C_n$ ($n = 1 \sim 12$) 型分子筛, 以及许多掺杂的或未掺杂的 AlPO_4 和 GaPO_4 微孔材料被合成出来并且性质得到了研究。由于过渡金属元素具有未充满的 d 轨道, 具有可变价态, 具有很好的氧化还原性, 同时由于 $d-d$ 电子跃迁, 使其具有良好的光、电、磁及催化性能。所以把过渡金属元素引入分子筛骨架中将有希望得到性能优异的材料, 这正是无机材料科学家们努力的一个方向。 MoPO_4 、 VPO_4 、 CoPO_4 、 FePO_4 等过渡金属磷酸盐微孔材料已被制备出来, 但是它们的热稳定性较差, 在脱除模板剂后, 微孔骨架也随之塌陷, 不是理想的分子筛材料。而 NiPO_4 的稳定性较好^[8,9], 加上镍本身就是很好的催化剂, 所以, 微孔磷酸镍将是一类很好的分子筛材

料, 它在吸附、离子交换尤其是催化方面具有非常诱人的应用前景。有关微孔磷酸镍的研究已有两种很大孔的 24 员环的 VSB-1^[8] 和 VSB-5^[9] 被报道。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

所用试剂均为国产分析纯。美国 Thermo Nicolet FTIR 光谱仪, 日本理学 Rigaku X-RAY DIFFRACTOMETER 衍射仪, 德国 Netzsch STA 449C TG-DTA 联用热分析仪, 日本 Shidzu EPMA-8705QH2 电子探针仪, 英国 Oxford INCA Energy 能谱仪, 德国 Elementar Zario EL 元素分析仪。

1.2 材料的合成

材料是在水热体系下合成的, H_3PO_4 (85wt%) 和 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分别作为磷源和镍源, 乙二醇为模板剂。一般步骤为: 一定量的 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解在水中, 然后逐滴加入 H_3PO_4 (85wt%), 最后搅拌条件下加入模板剂, 所得混合物室温下搅拌 0.5h, 放入聚四氟乙烯衬里的不锈钢反应釜, 填充量为 70% (V), 置于 180℃ 的烘箱中晶化 6d, 过滤, 用水洗涤, 在大气下干燥。具体合成条件列于表 1。

1.3 成分和性质的测定

1.3.1 成分测定

材料(I)和(II)的成分是通过 ICP 和 C、H、N 元素分析得到的, (II)中 Ni 和 P 的含量是在英国 Oxford

收稿日期: 2002-09-23。收修改稿日期: 2002-11-07。

中国科学院“百人计划”基金资助项目, 国家自然科学基金资助项目 (No. 20201013)。

* 通讯联系人。E-mail: qmgao@mail.sic.ac.cn

第一作者: 王秀丽, 女, 26 岁, 硕士研究生; 研究方向: 新型空旷结构无机材料。

表 1 材料的合成条件

Table 1 Synthetic Conditions of the Materials

resources in molar ratio	crystallization conditions		
	time/d	temp./℃	products
1NiCl ₂ · 6H ₂ O: 1Zn(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O: 3H ₃ PO ₄ : 4en: 3NH ₄ F	6	180	compound (I)
2NiCl ₂ · 6H ₂ O: 3H ₃ PO ₄ : 4en: 3NH ₄ F	6	180	compound (II)
1NiCl ₂ · 6H ₂ O: 1Cu(NO ₃) ₂ · 3H ₂ O: 3H ₃ PO ₄ : 4en: 3NH ₄ F	6	180	compound (III)

INCA Energy 能谱仪上测定的,并经过了 C、H、N 元素分析。

1.3.2 X-射线粉末衍射

我们对材料(I)、(II)、(III)进行了 X-射线粉末衍射,于室温条件下在日本理学 Rigaku X-RAY DIFFRACTOMETER 衍射仪上使用 Cu 靶进行测定,扫描方式为 $2\theta/\theta$ 联动, 2θ 的范围为 $3^\circ \sim 60^\circ$,扫描步长为 0.02° 。

1.3.3 红外光谱

材料的红外光谱是在室温条件下,采用 KBr 压片,在美国 Thermo Nicolet FTIR 光谱仪上测试的,扫描范围为: $400 \sim 4000\text{cm}^{-1}$ 。

1.3.4 热分析

通过热重和差热分析测定了材料(I)和(II)的热稳定性,实验使用德国 Netzsch STA 449C TG-DTA 联用热分析仪,在氩气(载流速度为 $20\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)下进行,以刚玉坩埚为容器,升温速度为 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,测试了材料在 $32 \sim 800^\circ\text{C}$ 的热重曲线。材料(III)的热稳定性是通过 TG-DSC 测定的。

1.3.5 形貌分析

材料(I)、(II)、(III)的形貌使用日本 Shidzu EPMA-8705QH₂ 电子探针仪测定。

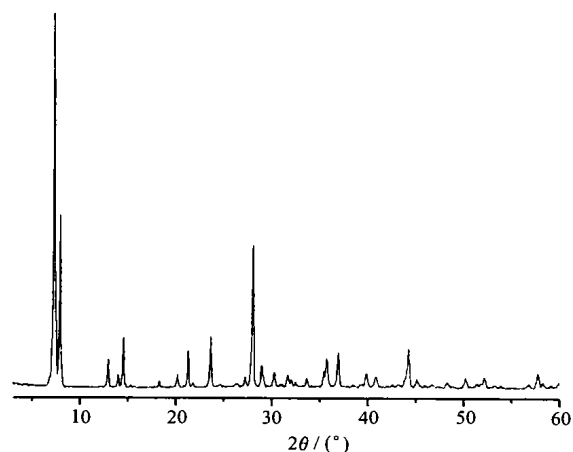


图 1 材料(I)的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD pattern of material (I)

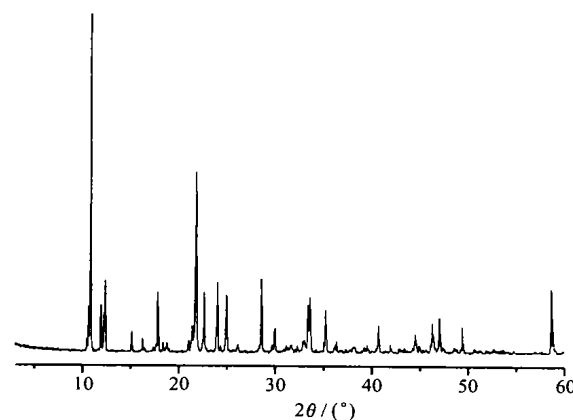


图 2 材料(II)的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD pattern of material (II)

2 结果与讨论

2.1 成分分析

成分分析结果列于表 2。

2.2 X-射线粉末衍射

材料(I)、(II)、(III)的 X-射线粉末衍射图谱分别如图 1~图 3 所示,由图可见,它们的结晶性较好,且在较低的 2θ 角处有峰,这说明它们是具有空旷骨架结构的新型材料。

2.3 红外光谱

材料(I)、(II)、(III)的红外光谱如图 4 所示。由图可见,材料(I)在 958cm^{-1} , 994cm^{-1} 处出现了 P-O 的对称伸缩振动, 1031cm^{-1} 和 1097cm^{-1} 处出现了 P-O

表 2 合成材料的组成

Table 2 Compositions of the Synthesized Materials

compounds	Ni/%	Zn/%	P/%	C/%	H/%	N/%	compositions
(I)	15.55	14.12	14.31	2.52	2.615	3.44	Ni ₆ Zn ₅ P ₁₁ C ₅ N ₅ H ₅₅ O ₅₆
(II)	40.78	—	19.28	0.82	3.08	5.31	Ni ₁₀ P ₉ C ₂ N ₁₁ H ₉₀ O ₆₀
(III)	13.56	—	13.97	5.515	6.165	6.44	NiP ₂ C ₂ N ₂ H ₂₄ O ₁₄

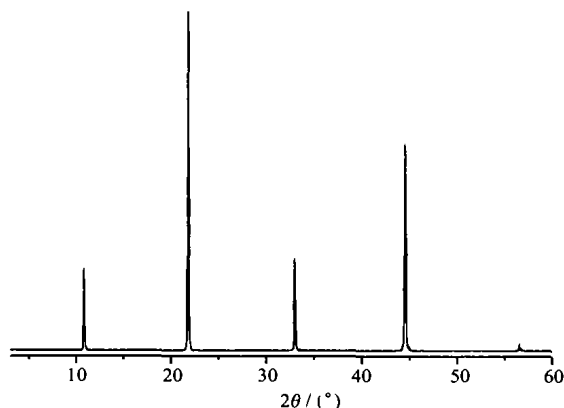


图3 材料(Ⅲ)的XRD谱图

Fig. 3 XRD pattern of material (III)

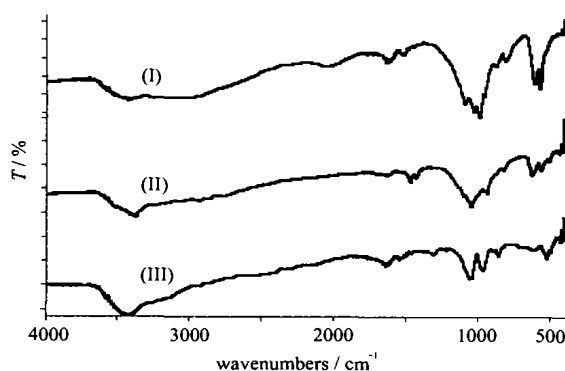


图4 材料(I)、(II)、(Ⅲ)的红外光谱

Fig. 4 IR Spectra of materials (I), (II) and (III)

的反对称伸缩振动,在 570cm^{-1} 和 601cm^{-1} 处出现了P-O的弯曲振动;在 2975cm^{-1} 处的吸收峰为C-H的伸缩振动;而N-H和O-H的伸缩振动吸收峰重叠出现在 3400cm^{-1} 左右; $1500\sim 1650\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰归属为N-H的弯曲振动。由图可见,化合物(II)和(Ⅲ)的红外光谱与(I)相似,即:在材料(II)和(Ⅲ)红外光谱的类似位置也出现了这些特征吸收峰,说明在合成的磷酸镍中,存在着有机模板剂乙二胺,这与成分分析的结果一致。

2.4 形貌分析

材料(I)、(II)、(Ⅲ)的形貌如图5所示(从左到右分别为(I)、(II)、(Ⅲ))。材料(I)为长方柱状晶体,大小为 $(2\sim 6)\mu\text{m} \times (2\sim 6)\mu\text{m} \times (200\sim 300)\mu\text{m}$;材料(II)为由片状小晶体聚集而成的直径为 $300\sim 400\mu\text{m}$ 的球状,而材料(Ⅲ)为长方块状的大晶体,大小约为 $2\text{mm} \times 1\text{mm} \times 0.1\text{mm}$,它可能是单晶。我们正在通过改变合成条件来控制生成物的大小和形状,以期得到结晶良好的单晶。

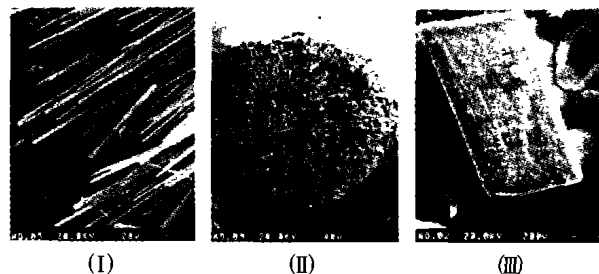


图5 材料(I)、(II)、(Ⅲ)的扫描电镜图像

Fig. 5 SEM images of materials (I), (II) and (III)

2.5 热分析

材料(I)和(II)的TG-DTA曲线分别列于图6和图7。材料(Ⅲ)的TG-DSC曲线列于图8。

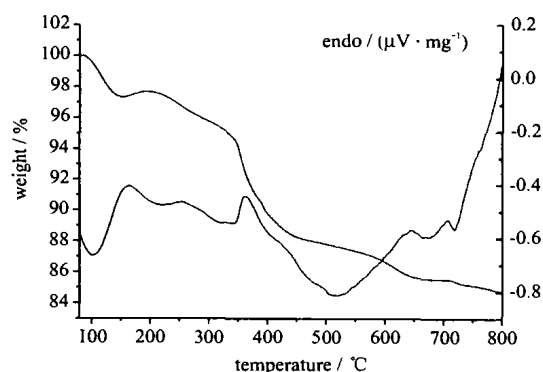


图6 材料(I)的TG-DTA曲线

Fig. 6 TG-DTA curves of material (I)

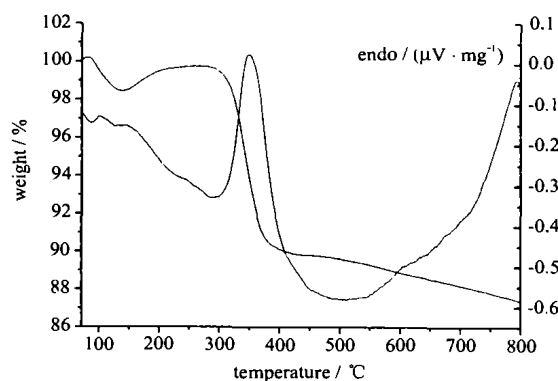


图7 材料(II)的TG-DTA曲线

Fig. 7 TG-DTA curves of material (II)

材料(I)的热重曲线上分别在 $88\sim 167^\circ\text{C}$, $206\sim 322^\circ\text{C}$, $322\sim 475^\circ\text{C}$ 和 $475\sim 668^\circ\text{C}$ 处各有一个失重台阶,第一和第二个失重台阶对应于结晶水的失去,第三个失重台阶的失重为 7.30% ,而材料(I)中乙二胺的质量百分含量为 7.15% ,所以它对应于乙二胺的分解,第四个失重台阶对应于羟基的脱去。这四个阶段在DTA曲线上分别对应于 162°C 、 253°C 、 359°C

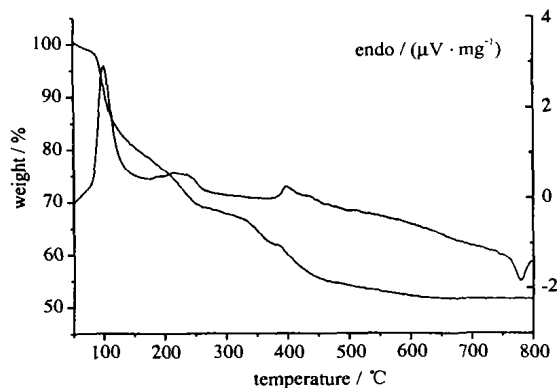


图 8 材料(Ⅲ)的 TG-DTA 曲线

Fig. 8 TG-DSC curves of material (III)

和 646℃ 处的吸热峰。

材料(Ⅲ)的热重曲线上有两个失重台阶, 92 ~ 153℃ 处的对应于水的失去, 在 297 ~ 415℃ 阶段的失重为 9.58% (该化合物中乙二胺和 NH_4^+ 的含量为 10.72%), 它对应于乙二胺和 NH_4^+ 的分解。DTA 曲线上的 102℃ 和 351℃ 处有两个吸热峰, 分别对应于水的失去与乙二胺和 NH_4^+ 的分解。

材料(Ⅲ)的热重曲线上, 第一个失重台阶为 56 ~ 209℃, 失重为 24.83% (该化合物中水的含量为 25.68%), 此阶段为水的失去。第二 (209 ~ 334℃) 和第三个台阶 (334 ~ 396℃) 的失重分别为 8.7% 和 6.08% (该化合物中乙二胺的含量为 14.76%), 可

见乙二胺在这两个阶段分解。到 611℃ 该化合物不再失重, 此时所剩物质的重量百分比为 51.94%, 这与材料(Ⅲ)组成式 $\text{NiP}_2\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_{24}\text{O}_{14}$ 中 P_2O_5 和 NiO 占质量的 51.47% 相一致。

参 考 文 献

- [1] Wilson S. T., Lok B. M., Messina C. A. et al *ACS Symp. Ser.*, **1983**, **218**, 79.
- [2] Soghomonian V., Chen Q., Haushalter R. C. et al *Chem. Mater.*, **1993**, **5**, 1690.
- [3] Loiseau T., Riou D., Férey G. et al *J. Solid. State. Chem.*, **1994**, **111**, 397.
- [4] Bonavia G., Haushalter R. C., Zubiera J. *J. Solid. State. Chem.*, **1996**, **126**, 292.
- [5] DeBord J. R. D., Reiff W. M., Haushalter R. C. et al *Chem. Mater.*, **1997**, **9**, 1994.
- [6] Bonhomme F., Thoma S. G., Rodriguez M. A. et al *Chem. Mater.*, **2001**, **13**, 2112.
- [7] Brandao P., Philippou A., Hanif N. et al *Chem. Mater.*, **2002**, **14**, 1053.
- [8] Guillou N., Gao Q., Nogues M. et al *C. R. Acad. Sci. Paris, t. 2, Serie II c. p.*, **1999**, 387.
- [9] Guillou N., Gao Q., Forster P. M. et al *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, **40**(5), 2831.

Syntheses and Properties of Microporous Materials of Nickel Phosphates

WANG Xiu-Li GAO Qiu-Ming*

(State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructures,
Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050)

In hydrothermal synthetic conditions, we synthesized three kinds of microporous materials of nickel phosphates, and conformed their compositions by ICP-AES, EDX, and C H N element analyses. They were characterized by IR, XRD, SEM, and TG-DTA/TG-DSC. The XRD patterns demonstrated that the material structures are open-frameworks. The IR spectra of the compounds show the presence of vibrational bands characteristic of ethylenediamine at $1400 \sim 1700\text{cm}^{-1}$, and the intense bands at $800 \sim 1200\text{cm}^{-1}$ are associated with the stretching vibrations of phosphate groups. Bands at $400 \sim 650\text{cm}^{-1}$ were attributed to bending vibrations of phosphate groups.

Keywords: syntheses properties microporous materials nickel phosphates