

新型大孔有机膦酸锆的合成及其表征

贾云洁¹ 张月娟¹ 李明磊¹ 王国华¹ 王润伟² 徐庆红^{*,1}

(¹ 北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

(² 吉林大学无机合成与制备化学国家重点实验室, 长春 130012)

摘要: 论文以草甘膦锆(ZrGP)为原料、乙二醇和乙醇混合物为共撑物,介绍了一种新型孔材料的合成方法。利用乙醇将草甘膦锆层板撑开后,乙二醇两端的羟基与草甘膦锆内不同层板上的羧基发生脱水成酯反应,进而生成窗口型孔材料。扫描电镜和 XRD 分析表明,合成得到的材料内部孔径大约为 55 nm 左右,是典型的大孔。由于所形成的孔壁由无机骨架和有机链共同组成,该孔材料具有较大的比表面积,达到 $260 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。此外,该孔材料孔内存在大量的可配位基团,因而该材料在吸附、催化等领域会有广阔的应用前景。

关键词: 草甘膦锆; 共撑材料; 酯化; 脱水; 成孔

中图分类号: O614.41·2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)01-0143-06

Synthesis and Characterization of a New Macroporous Organic Zirconium Phosphonate

JIA Yun-Jie¹ ZHANG Yue-Juan¹ LI Ming-Lei¹

WANG Guo-Hua¹ WANG Run-Wei² XU Qing-Hong^{*,1}

(¹State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

(²State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract: Taking zirconium glyphosate (ZrGP) as raw material and a mixture of glycol and ethanol as support material, this paper described a general process to synthesize a new type of porous material. After pushing open the layers of ZrGP by ethanol, this window-type porous compound was formed by esterification between hydroxyls on both ends of glycol and the carboxyls internal laminated panel of ZrGP accompanying with dehydration. SEM image and XRD patterns proved that the pore size distributions of the modified assembly centered at about 55 nm, which was classified as macroporous. Since the formed pore walls were built up by inorganic skeleton and organic chain, the specific surface area of the sample was determined to $260 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. In addition, the new macroporous material will have a great prospect in adsorption and catalysis due to the existence of coordinative groups in pores.

Key words: zirconium glyphosate; support material; esterification; dehydration; pore-forming

0 引 言

磷酸锆类层状化合物是一类多功能材料,以含一分子结晶水的 $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (α -ZrP)和含有两分

子结晶水的 $\text{Zr}(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (γ -ZrP)最具代表性,由 Clearfiel 等首次合成得到^[1-2]。后来,一些有机物小分子以及金属离子可以通过离子交换或酸碱中和嵌入磷酸锆层间,大量的磷酸锆衍生化合物(Zr

收稿日期:2011-07-12。收修改稿日期:2011-09-07。

国家自然科学基金(No.50602004);吉林大学无机合成与制备化学国家重点实验室开放课题基金;北京化工大学大学生科技训练计划资金资助项目。

*通讯联系人。E-mail: xuqh@mail.buct.edu.cn, Tel: 010-64425037

(O₃PR)₂, R=烷基, 芳基, 苄基, 羧基等)^[3-6]及有机物插层磷酸锆^[7]相继被合成出来, 研究客体对主体插层作用的插层化学进入了一个新的时代。

层状材料是一类具有特殊结构和功能的主体化合物, 包括阳离子型黏土(蒙脱土, 高岭土等)、阴离子型黏土(水滑石类化合物等)、石墨、层状金属化合物、过渡金属硫化物以及金属盐类层状化合物等^[3,8]。该类材料的基本结构特点是晶体结构规整, 同一平面内的原子与原子之间以牢固的共价键相结合, 相邻层与层之间存在范德华力和(或)静电作用力等非共价相互作用。这种弱相互作用使得层外客体分子可以进行层间插层、层与层之间能够发生剥离以及层内板层上的羟基被修饰等作用, 从而进行主体材料的有机化修饰以及整体材料的功能化改进。

自 1975 年 Alberti 等用苯磷酸与正四价锆盐直接沉淀法制备了苯磷酸锆^[9]以来, 磷酸锆内层间的有机化修饰以及利用有机磷酸直接合成有机磷酸锆类化合物的研究正在迅速开展起来^[9-11]。层状 ZrP 的有机磷衍生物同 ZrP 相似, 也是一种层状材料。如果该类材料中相对不同层板间的两羟基被特定有机链有效连接, 这样就可能合成得到具有类分子筛结构的窗口型多孔材料^[12-14]。这类多孔材料的侧壁由有机骨架构成, 使得其具有比原无机磷酸锆更大比表面积。与此同时, 由于有机基团结构以及链长的可调变性, 可以通过此合成手段得到不同孔径大小的大孔、介孔和微孔材料^[15]。在无机层板的屏蔽保护之下, 有机磷酸锆类化合物通常具有较高的热稳定性和机械强度。客体或柱撑剂的引入, 使得该类化合物在催化领域的研究方兴未艾, 孔径大小的可控性以及较大的比表面积为催化活性中心和被催化分子提供了充分的接触机会, 使催化剂的催化性能提高成为可能^[16-17]。良好的离子交换性能以及较大的内表面积也为甲醛以及金属离子吸附提供了必要条件^[18], 因而该类材料表现出巨大的应用潜力。

草甘膦(*N*-膦羧甲基甘氨酸, HOOCCH₂NHCH₂PO₃H₂, 简称为 Gly)是一种高效低毒的芽后灭生性除草剂, 系氨基酸的衍生物。草甘膦的分子结构中含有羧基、氨基、膦羧基等功能有机基团, 因而草甘膦分子可以发生酯化、亚硝化、羟烷基化和胺化等一系列化学反应^[19]。作为有效磷源, 草甘膦与氯化氧锆反应可以得到具有层状结构的有机磷酸锆类化合物材料, 如果该层状材料进一步与二醇类化合物发

生插层反应, 就有可能得到窗口型孔材料物质。另外, 羧基及氨基的存在, 使其发生孔内配位反应进而形成稳定的配位五元环成为可能。

2009 年, 本课题组实现了层状材料草甘膦锆的合成^[20]。材料结构分析表明, 草甘膦锆具有 α -ZrP 类层状化合物的结构, 其层间距在 1.65 nm 左右, 有机基团在层间为头对头的双层排布。这样的结构特征为该材料内部有机化修饰、进而形成孔结构成为可能。本论文以草甘膦锆为主体材料, 利用乙醇/乙二醇混合体系将草甘膦锆层板撑开, 然后乙二醇将撑开的草甘膦锆片层相互连接, 从而形成了无机板层和有机骨架相互连接的复合型孔材料。该材料孔径大部分分布在 55 nm 左右, 其比表面积大约为 260 m²·g⁻¹, 显示出良好的应用前景。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氢氟酸(40%, 分析纯)、硫酸(98%, 分析纯)、盐酸(37%, 分析纯)、乙二醇(99%, 分析纯)、酒石酸(99%, 分析纯)及无水乙醇(分析纯)均为北京化学试剂公司产品。氧氯化锆(分析纯)系天津市津科精细化工研究所产品。草甘膦(化学纯)来自河北奇峰化工有限公司。

样品的 X 射线粉末衍射图(XRD)在 X 射线粉末衍射仪 XRD-6000 型(日本岛津公司)上得到, 使用 Cu 靶 K α 射线, 工作电压为 50 kV, 工作电流为 40 mA, 扫描的速度 10°·min⁻¹。通过 Vector22 型(德国 Bruker 公司)傅立叶红外光谱仪得到测定样品的红外光谱 (FTIR), 分辨率 2 cm⁻¹, 扫描范围 400~4 000 cm⁻¹。样品的比表面积和孔径分布通过比表面-孔径分布测定仪 AS-1C-VP (美国康塔公司)分析, 采用氮气为吸附质, 测试样品在 200 °C 脱气处理 2 h, 比表面采用多点 BET 法得到, 孔分布通过 NLDFT 法计算得到。样品的形貌分析在 Alpha-30A, Akashi-seisakusyo 扫描电子显微镜进行, 工作电压为 15 kV。使用 JEM-1000(JEOL 公司)对样品的内部结构进行透射电镜分析。样品的差热-失重分析在 HCT-2 热分析仪(北京恒久科学仪器厂)上进行, 升温范围从室温到 700 °C, 升温速率为 10 °C·min⁻¹。

1.2 实验制备

1.2.1 草甘膦锆的合成^[20]

准确称量氧氯化锆 2.03 g 溶解在 31.40 mL 去离子水中配成氧氯化锆水溶液, 准确称量草甘膦

2.18 g 溶于 350 mL 去离子水中配成草甘膦水溶液。按照 $n_{\text{F}}/n_{\text{Zr}}=10$ 的比例向氧氯化锆水溶液中添加氢氟酸(本实验中向氧氯化锆水溶液中添加 40% 的氢氟酸 4.0 mL), 将氧氯化锆水溶液和草甘膦水溶液在烧瓶中搅拌混合(无沉淀出现), 持续搅拌, 70 °C 水浴加热反应 6 h(出现大量白色絮状沉淀)。产物离心分离, 并用去离子水洗涤至上层清液呈中性, 70 °C 干燥, 样品碾磨成粉, 记作 ZrGP。

1.2.2 草甘膦锆/乙二醇酯化修饰型孔材料的合成

将 2.67 g 干燥的草甘膦锆、50 mL 乙二醇和 20 mL 乙醇混合搅拌均匀, 并向以上混合体系中加入 3.0 g 酒石酸和 2.0 mL 浓硫酸来调节混合体系的酸性。混合体系加热搅拌回流 12 h 后过滤, 并用去离子水洗涤数次, 80 °C 干燥。所得白色固体物质即为目标孔材料。

2 结果与讨论

2.1 合成孔材料的形貌分析

草甘膦锆是本课题组 2009 年合成得到的一种新型层状有机膦酸锆类材料物质, 这种材料在吸附、催化及发光等领域表现出了巨大的应用前景^[20]。本论文对草甘膦锆醇化修饰进行了研究。草甘膦锆经过乙二醇/乙醇混合体系支撑并被乙二醇进行骨架修饰, 修饰前和修饰后的扫描电镜照片分别如图 1a 及图 1b 所示。与常规合成得到的草甘膦锆相比, 被乙二醇修饰后的草甘膦锆形貌不再如原草甘膦锆那样规整, 说明在草甘膦锆被撑开的过程中, 其形态遭到破坏, 材料接近于无定形态。这可能是草甘膦锆在被撑开的过程中, 板层不同部位受力不均匀而造成的。

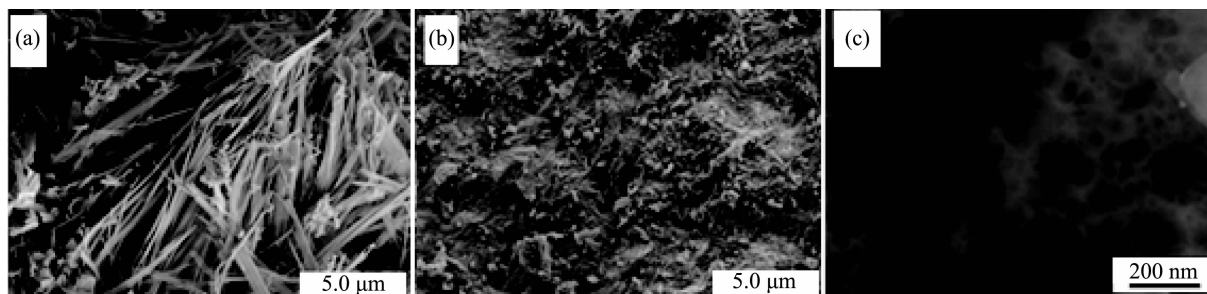


图 1 草甘膦锆(a)、修饰复合草甘膦锆(b)的扫描电镜及修饰复合草甘膦锆的透射电镜(c)

Fig.1 SEM images of ZrGP (a), modified ZrGP (b) and TEM image of modified ZrGP (c)

图 1c 为乙二醇修饰草甘膦锆组装体的透射电镜照片。从图中我们可以清楚地看出, 原来草甘膦锆层状结构基本消失, 取而代之的是一些较为规整的孔道, 这些孔的直径大约在 50~60 nm 之间, 系典型的大孔。

2.2 合成孔材料的结构分析

图 2a 为草甘膦锆的 XRD 图。从图中可以看出, 草甘膦锆具有 α -ZrP 类层状结构。根据草甘膦锆的特征衍射峰 001 可以计算出其层间距为 1.65 nm, 层与层之间是以分子间力作用方式堆积在一

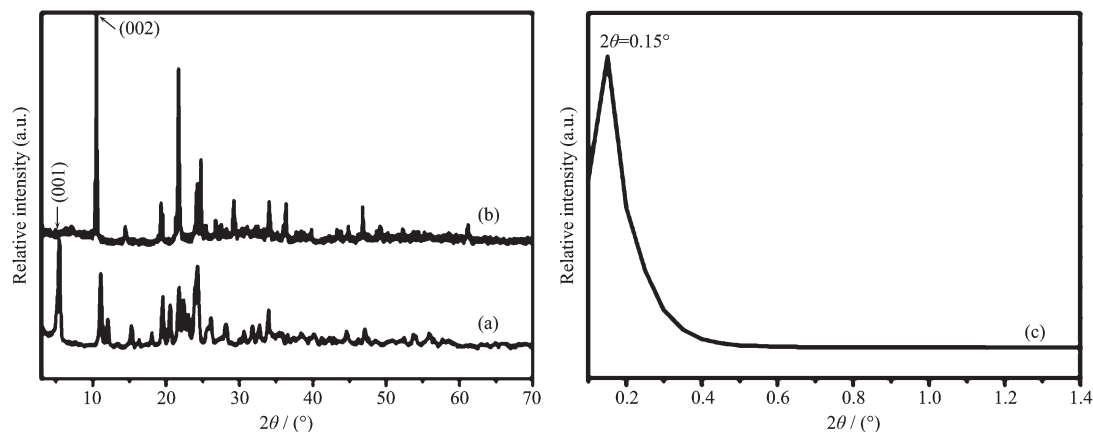


图 2 草甘膦锆 XRD 广角衍射图(a); 修饰复合草甘膦锆 XRD 广角衍射图(b); 修饰复合草甘膦锆 XRD 小角衍射图(c)

Fig.2 XRD patterns of ZrGP measured in wide angel area (a); XRD patterns of modified ZrGP measured in wide angel area (b); XRD patterns of modified ZrGP measured in low angel area (c)

起,草甘膦在层间近似成头对头排列(图 3 为草甘膦锆的结构示意图)^[20]。图 2b 为修饰复合草甘膦锆材料的常规角度 X-射线衍射图,从图可以看出,该修饰型有机磷酸锆晶型比较单一、与草甘膦锆相比,其结构发生了明显变化。图 2c 是修饰复合草甘膦锆小角度 X-射线衍射图。从衍射图可以看出,该材料在 0.15° 有一较强的衍射峰,其对应的材料内部孔径大约为 55 nm,与透射电镜所观察到的孔径大小基本相吻合。由此可见,在该孔材料形成过程中,原来的草甘膦锆层板因有机物存在而被撑开,被撑开的草甘膦锆层板与乙二醇作用可形成较均匀的大孔。乙二醇在此结构中起到连接上下层板的作用,层间有可能发生了与层板相连的有机链末端羧基与乙二醇之间的脱水缩合酯化反应。修饰过程的化学反应方程式如下所示(式中 B 表示原草甘膦锆的无机骨架部分):

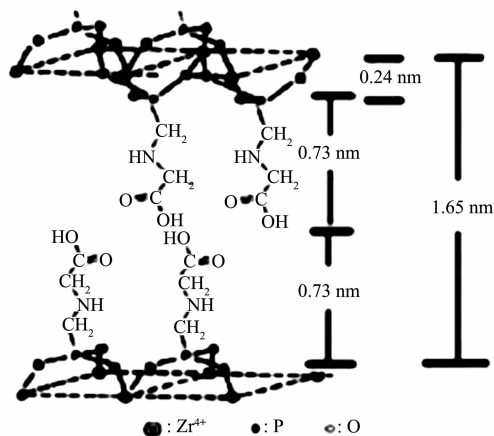
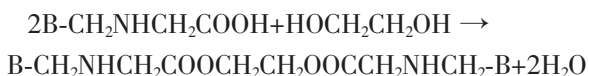


图 3 ZrGP 结构示意图

Fig.3 Scheme on structure of ZrGP

图 4a 为草甘膦锆红外吸收光谱。从谱图我们可以看出,原来属于草甘膦分子中的 P-OH 红外吸收(位于 917 cm^{-1} 处)和 P=O(位于 1271 cm^{-1} 处)红外吸收^[9]在所合成材料(图 4a 和图 4b)中均未出现,说明 P-OH 及 P=O 与 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 生成了 P-O-Zr 键(P-O-Zr 键的红外吸收出现在 1000 cm^{-1} 至 1100 cm^{-1} 处)。修饰复合草甘膦锆的红外光谱(如图 4b 所示)显示,发生层间酯化脱水反应后,材料内部所生成的酯基红外吸收位于 1754 cm^{-1} 处,该谱峰非常尖锐且对红外光谱吸收明显。与草甘膦锆红外吸收谱图进行比较我们不难发现,酯基较羧基的红外吸收发生了明显的红移现象(红移大约 30 cm^{-1})。另外,

我们从图中曲线也可以很容易发现,由于乙二醇分子中亚甲基的引进,使所形成修饰孔材料中亚甲基的红外吸收(位于 2800 至 2900 cm^{-1} 之间)信号明显加强,从而证明了草甘膦锆的乙二醇修饰获得成功。

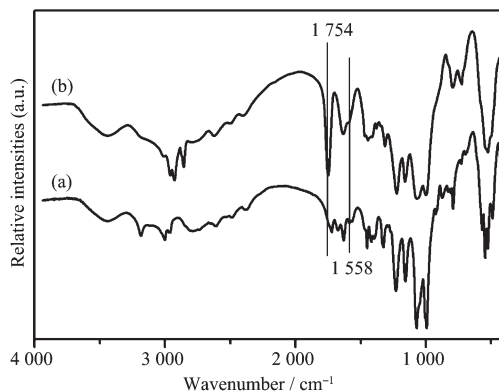


图 4 草甘膦锆(a)和修饰复合草甘膦锆(b)的红外光谱图

Fig.4 FTIR spectrum of ZrGP (a) and modified ZrGP (b)

从修饰复合草甘膦锆的差热-失重图(如图 5 所示)的曲线走势可以明显地看出,该材料在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 之前失重率大约为 2.5%,这部分的失重可能来自于材料合成过程中所带入的吸附水脱除;合成孔材料在 $220\sim 250\text{ }^\circ\text{C}$ 之间出现的明显失重可能来自于未反应而被吸附于材料中的乙二醇失去,这部分的失重大约在 6.5% 左右; $300\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ 之间样品的失重最大,大约为 40%,该部分的失重来自于材料内部有机链的分解。同时从差热曲线也可以发现该阶段先发生吸热而后出现放热现象,这与有机链先吸热发生分解而后进行燃烧放热规律相一致。当加热温度到达 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 之后,样品不再失重。从上述曲线及数据分析可以看出,该大孔材料在 $220\text{ }^\circ\text{C}$ 之前是很稳定的。样品经过 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 以上温度煅烧后生成了稳定相焦磷酸锆^[21],这可以从材料加热过程中 XRD 曲线变化

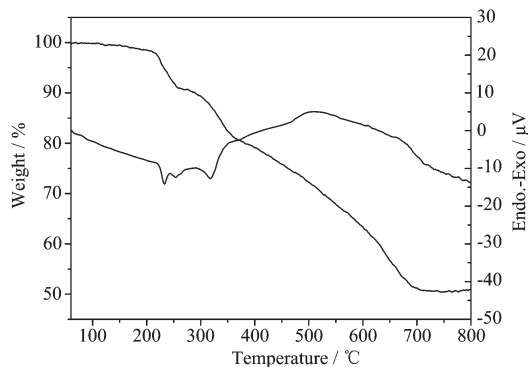


图 5 修饰复合草甘膦锆的差热-失重曲线图

Fig.5 TG-DTA curve of modified ZrGP

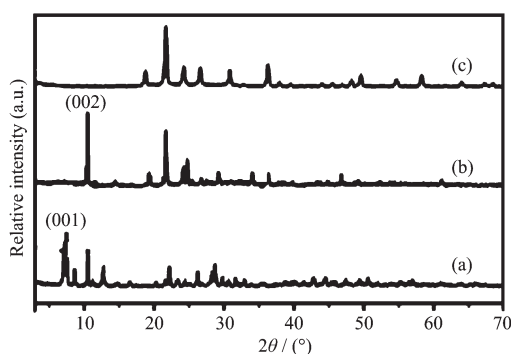


图 6 草甘膦锆(a)、修饰复合草甘膦锆(b)和修饰复合草甘膦锆煅烧 700 °C 得到的样品(c)的 XRD 衍射图

Fig.6 XRD patterns of ZrGP (a), modified ZrGP (b) and calcined product of modified ZrGP at 700 °C (c)

反映出来(如图 6c 所示)。

图 7 为该有机磷酸锆的孔径分布曲线。从图上可以明显看出, 该材料内部孔径分布主要集中于 50~60 nm 之间, 与 XRD 计算及透射电镜观察得出的结论相一致。

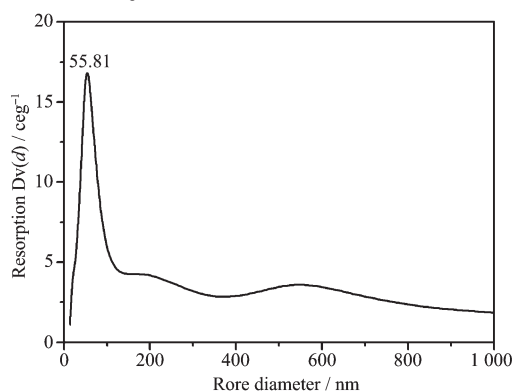


图 7 修饰复合草甘膦锆的孔径分布曲线

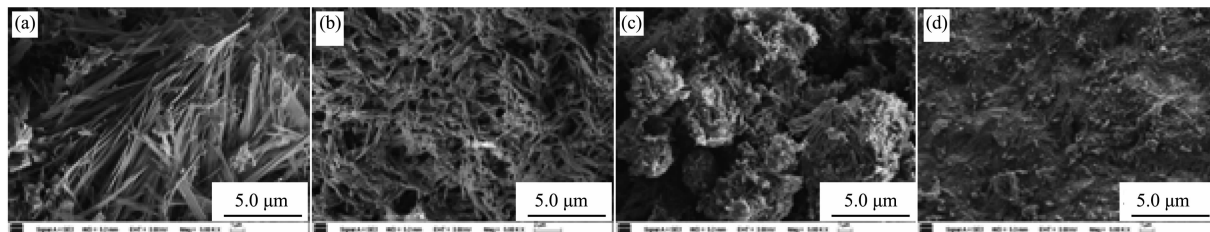
Fig.7 Pore width distribution curves of modified ZrGP

2.3 大孔材料的可能形成机理

草甘膦锆原本是呈长条竹片状的材料, 其长度大约在 100 μm 左右(如图 1a 所示)。但当该物质被乙醇/乙二醇混合体系处理后, 其原来长条状的形貌几乎完全消失, 取而代之的是接近于粉体的物质。根

据文献^[20]可知, 草甘膦锆是在酸性条件下合成得到的, 要想使该物质结构发生变化(或者是说使该物质内部化学键发生断裂)生成其它物质, 碱性环境的提供是必不可少的。然而乙醇/乙二醇混合物的酸碱度接近于中性, 混合体系不可能处于碱性状态。那么, 原来长条竹片状的草甘膦形貌为何发生如此大的变化, 且这种变化又与大孔材料的形成有何关联?

图 8 显示了草甘膦锆在乙醇/乙二醇混合物中形貌变化的一个动态跟踪过程。最初与醇混合溶液接触时, 草甘膦锆形貌未发生大的变化(如图 8a 所示), 但当二者混合并加热回流 1 h 后, 草甘膦锆的长度大大缩短, 原来 100 μm 左右长的片状物质长度变成只有几十纳米长(如图 8b 所示); 混合物加热回流 2 h 后, 草甘膦锆的长度进一步缩短(如图 8c 所示); 当混合体系被加热回流 4 h 后, 原来片状物质几乎完全消失(如图 8d 所示)。这一变化过程说明, 草甘膦锆在混合醇的作用下, 长条片状的物质微形貌发生了断裂, 随着时间的推移, 这种断裂程度在加剧, 但较长的回流时间过后(大约需要 4 h), 这种断裂不再继续发生, 物质形貌不再发生大的变化。众所周知, 对于磷酸锆类材料来说, 有机醇和有机胺类化合物是使其发生剥层的有效试剂, 这类材料在以上两种试剂的作用下, 其板层间的氢键作用力将会被大大削弱。由于层内不同部位所进入的有机醇分子数量不均匀, 造成板层不同部位被撑开的程度不一样, 这样就会使得层板不同位置受力发生严重不均, 层板发生应力性断裂成为可能。断裂成碎片状层板上的有机链将与体系中乙二醇发生反应, 进而相互连接起来并形成具有一定直径大小的孔。由于层板上的有机链分布具有一定的空间取向, 使得所形成孔的直径大小变化在一个较小范围内, 所以电镜下所观察到的孔大小比较均一, 具有较小的变化幅度。一种可能的孔形成过程如图 9 所示。



(a) Without refluxing; (b) 1 h; (c) 2 h; (d) 4 h

图 8 草甘膦锆被乙二醇修饰成孔过程中不同回流时间下样品扫描电镜照片

Fig.8 SEM images of the pore-forming process of ZrGP in different refluxing time by the modification of Glycol

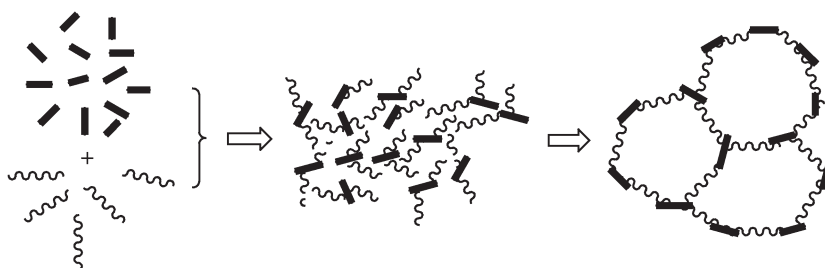


图 9 修饰复合草甘膦锆内部大孔的可能形成过程

Fig.9 Possible formation process of macroporous inside the modified ZrGP

3 结 论

本论文以草甘膦锆为主体材料合成了一种新型大孔材料。原草甘膦锆具有 α -ZrP 类层状结构, 在乙醇及乙二醇混合溶液作用下, 草甘膦锆的层板被撑开并断裂, 断裂之后的碎片与乙二醇作用, 彼此连接进而形成规整孔道。该新型大孔材料具有较大的比表面积, 且孔道内部的强极性环境以及大量的可配位氨基及羰基的存在为该新型大孔材料的应用打下了良好的基础。

参考文献:

- [1] Clearfield A, Stynes J A. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1964**, **26**:117-129
- [2] Clearfield A, Blessing R H, Stynes J A. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1968**, **30**:2249-2258
- [3] Alberti G, Costantino U, Allulli S, et al. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1978**, **40**:1113-1117
- [4] Dines M B, DiGiacomo P M. *Inorg. Chem.*, **1981**, **20**:92-97
- [5] Alberti G, Costantino U. *J. Mol. Catal.*, **1984**, **27**:235-250
- [6] Alberti G, Casciola M, Marmottini F, et al. *J. Porous. Mater.*, **1999**, **6**(4):299-305
- [7] MA Xue-Bing(马学兵), FU Xiang-Kai(傅相锴), NIU Li-Ming(牛丽明), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**, **22**(1):111-114
- [8] YU Shao-Ming(于少明), JIANG Chang-Long(蒋长龙). *Acta Energ. Sol. Sin. (Taiyangneng Xuebao)*, **2004**, **25**(5):670-673
- [9] LUO Bi-Kui(罗必奎), FU Xiang-Kai(傅相锴). *J. Ions Exchange Adsorpt. (Lizi Jiaohuan Yu Xifu)*, **1995**, **11**(2):162-166
- [10] FU Xiang-Kai(傅相锴), KANG Wei(亢为), WEN Shu-Ying(温淑英), et al. *Chin. J. Appl. Chem. (Yingyong Huaxue)*, **1995**, **12**(6):47-49
- [11] MA Xue-Bing(马学兵), FU Xiang-Kai(傅相锴), LI Long-Qin(李龙芹), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2001**, **17**(1):124-128
- [12] Wang Z K, Heising J M, Clearfield A. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, **125**:10375-10383
- [13] Fabrice O, Bruno B, Dominique M. *Chem. Mater.*, **2001**, **13**:163-173
- [14] WU Zong-Bin(吴宗斌), TIAN Peng(田鹏), LIU Zhong-Ming(刘中民), et al. *Prog. Chem. (Huaxue Jinzhan)*, **2006**, **18**(9):1092-1110
- [15] Clearfield A, Wang Z. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2002**, **15**:2937-2947
- [16] ZENG Ren-Quan(曾仁权), FU Xiang-Kai(傅相锴), SUI Yan(隋岩). *Chemistry. (Huaxue Tongbao)*, **2006**, **11**:814-821
- [17] XIE Tong(谢同), PENG Guang-Zhi(彭广志), YANG Yi-Fang(杨义芳), et al. *J. Salt Lake Sci. (Yanhu Yanjiu)*, **1998**, **6**(2/3):11-16
- [18] Zhang Y J, Yi J J, Xu Q H. *Solid State Sci.*, **2011**, **13**:54-58
- [19] XIE Ming(谢明), XU Yan-Hua(徐炎华). *China Environ. Sci. (Zhongguo Huanjing Kexue)*, **2011**, **31**(2):239-244
- [20] Xu Q H, Zhang Y Q, Yi J J, et al. *Micro. Meso. Mater.*, **2009**, **119**:68-74
- [21] Marcu I C, Sandulescu I, Schuurman Y, et al. *Appl. Catal. A*, **2008**, **334**:207-216