

综述与专论

磷酸锆化合物合成研究进展

薛艳, 田进军

(南阳理工学院, 河南 南阳 473004)

摘要: 磷酸锆类化合物是近年发展的一类新型多功能材料, 在催化领域有广泛应用。本文概述磷酸锆类化合物的合成方法及过程, 综述近年来层状磷酸锆和具有分子筛结构的多孔磷酸锆的合成进展, 并展望了磷酸锆化合物合成的方向。

关键词: 磷酸锆; 层状; 多孔材料; 研究进展

中图分类号: TQ134.12 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-253x(2007)09-033-4

Disquisition of Evolution in Zirconium Phosphate Compounds

XUE Yan, TIAN Jin-jun

(Nanyang Institute of Technology, Nanyang 473004, Henan, China)

Abstract: Zirconium phosphate is a novel mesoporous material with many function. The methods and process of preparing zirconium phosphate compounds were reported. Advances in preparation of layered and porous zirconium phosphate with the structure of molecular sieves were reviewed.

Key words: zirconium phosphate; layer; porous materials; disquisition of evolution

磷酸锆类化合物是近年发展起来的一类新型多功能介孔材料, 是著名的层状固体酸材料家族中研究最多的材料之一。磷酸锆本身具有固体酸催化功能^[1], 并且以层内空间作为反应器, 因反应物或产物形状不同, 导致它们进出层间的动力学过程不同, 从而在催化反应过程中出现形状选择性。由于磷酸锆具有良好的化学、热稳定性和机械强度, 并且可以提供相当大的比表面积, 所以在高效催化剂方向有很大的应用前景。磷酸锆的催化性能不仅在于它本身的酸性, 更重要的在于其它客体(或者柱撑剂)嵌入后得到的复合材料。一方面, 使磷酸锆酸性具有可调变性, 改善了孔道结构的几何特性和择形性能; 另一方面, 磷酸锆可以通过各种手段引入各类不同的活性物质, 以制备不同用途的催化剂和催化剂载体, 使其具有复合催化性能, 因此对这类复合材料的研究必将具有很广阔的发展前景。目前已有报道磷酸锆在催化中的应用有醇脱水^[2]、酯化^[3]、缩合^[4-6]、氧化^[7-10]、加成^[11]、羰基化^[12]、加

氢^[13-14]、聚合^[15]、取代^[16-18]等反应。

1 层状磷酸锆化合物的合成

磷酸锆类层状化合物是一类新型多功能介孔材料^[19-20], 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, 还具有较高的热稳定性和较好的耐酸碱性能, 因此对层状化合物的研究已经越来越引起人们的重视^[21-22]。磷酸锆有两种不同的结构类型^[23]: -磷酸锆和 -磷酸锆磷酸锆。

磷酸锆类层状化合物的制备方法主要有三种: 一种是 Clearfield 首先采用的溶胶回流法^[21]得到的 -ZrP 晶体粒径小, 层间距大约是 $d=7.56\text{Å}$; 一种是 Barboux 采用的 sol-gel 法^[24]得到的 -ZrP 晶体粒径仍较小, 层间距大约是 $d=7.60\text{Å}$; 一种是 Alberti 采用的直接沉淀法^[35]或者叫氟配合法, 用这种方法制得

收稿日期: 2007-5-28

作者简介: 薛艳(1980-), 女, 硕士, 助教。

的 γ -ZrP 晶体粒径较大, 结晶度高, 层间距大约是 $d=7.60\text{Å}$ 。这些方法都需要长时间的加热, 有的甚至需要加压。

氟离子在磷酸锆晶体合成上的应用极大地促进了磷酸锆晶体制备化学的发展^[25]。氟离子的引入, 使合成高晶化度的磷酸锆晶体成为可能。由于氟化物是很好的锆盐络合剂, 因此向反应体系中加入氢氟酸、氟化铵可使 F^- 与 Zr^{4+} 形成氟化锆络离子, 降低了溶液中锆离子的浓度, 避免了锆以非活性固体形成沉淀, 控制了体系中晶核的生成速度, 为晶体生长创造了有利条件。

Sung Herman H-Y、Serre C 等采用水热法直接以乙二醇为模板剂合成了两种层状磷酸锆^[26-27]。Wang D 等采用溶剂热法合成了一种乙二醇和无机铵混合型层状磷酸锆^[28], 通过水热法用 1,6-己二胺(HDA)模板剂合成了 γ -型层状磷酸锆晶体 $[(HDA)_2]_{0.5} \cdot [Zr(PO_4)(HPO_4)] \cdot 1.5H_2O$ (简记为 γ -(HAD)ZrP)^[29]。

除了以上两种重要的具有层状结构的磷酸锆晶体 γ -ZrP 和 β -ZrP 以外 A. Clearfield 等^[30]还在二甲亚砜(DMSO)存在下合成出一种新型的层状化合物 $Zr(PO_4)F(OSMe_2)$ 晶体。与 γ -ZrP 和 β -ZrP 不同的是, 在化合物 $Zr(PO_4)F(OSMe_2)$ 中的锆磷比为 1:1, 是首次磷锆比为 1:1 的层状磷酸锆的研究报道。有趣的是该化合物如果与过量的磷酸溶液反应能够生成高晶化度的 γ -ZrP, 如果与磷酸铵一起回流却生成 β -ZrP 晶体。

除上述的几种层状磷酸锆晶体 Andersen 等人^[31]在 β -和 γ -ZrP 的水热合成研究中还发现了一种新的具有三维骨架结构的磷酸锆晶体, 并定义为 δ -ZrP, 其化学式为 δ -Zr(HPO₄)_{2o}。

2 具有分子筛结构的磷酸锆化合物的合成

尽管层状磷酸锆无机材料的研究已有几十年的历史, 但具有类分子筛骨架结构的磷酸锆晶体的研究却一直未见报道。近年来随着有机模板技术、氟配合法技术以及水热或溶剂热合成技术的应用, 使得一系列结构新颖的磷酸锆和氟化磷酸锆晶体相继被合成出来。1996 年 E. Kemnitz 等^[32]首次利用氢氟酸作矿化剂, 乙二醇为模板剂通过水热合成方法合成了具有三维空旷骨架结构的磷酸锆晶体 $[(enH_2)_{0.5}][Zr_2(PO_4)_2(HPO_4)F] \cdot H_2O$, 并命名为 ZrPO₄-1。此后他们又以不同类型的有机胺为模板剂合成了一系列具有二维或三

维结构的氟磷酸锆晶体材料, 简称为 ZrPOF-n^[33-34]。氟磷酸锆系列晶体材料的合成, 丰富了磷酸锆晶体材料的种类, 深化了人们对磷酸锆晶体的制备与结构的认识。这类晶体材料的不足之处是当加热除去模板剂时晶体骨架发生塌陷, 从而限制了该类晶体材料的应用。

1996 年 Ciesla Ulrike 分别用两种方法分别合成了多孔磷酸锆。第一种方法^[35]是用 $Zr(SO_4)_2$ 作为锆源、十六烷基三甲基溴化铵作为模板剂合成出类似分子筛 MCM-41 结构的多孔材料。这种材料在焙烧除去模板剂的过程中热稳定性差, 然后进一步用 H_3PO_4 处理, 处理后的产物能耐 773K 的高温。同样用两步法, 先水热后用磷酸处理的方法用十六烷基三甲基溴化铵合成出了微孔的磷酸锆结构, 孔径约为 0.8nm^[36]。另一种方法^[35]是将模板剂换成碳链更长的二十烷基三甲基溴化铵, 用二氧化锆作为锆源焙烧前不用酸处理, 具有更好的热稳定性。

用溶胶-凝胶法^[37]合成了中孔磷酸锆, 十六烷基三甲基溴化铵作为模板剂和磷酸以 1:1 混合, 搅拌 30min 后加入 $Zr(OC_3H_7)_4$ 的丙醇溶液, 室温下搅拌 2~3 天。在 540℃ 焙烧或用 HCl-EtOH 洗两种方法来除去模板剂。XRD 扫描发现在 2θ 角为 2° 左右出现磷酸锆吸收峰。

Sun 等^[38]用水溶液沉淀法在十六烷基三甲基氯化铵、十六胺、十二烷基硫酸钠等作模板剂时合成多孔 ZrP, 但孔结构不好, 高温热稳定性也无报道。Tian^[39]基于酸-碱对原理用三嵌段共聚物作为模板剂, 得到了孔径为 4~5nm 的中孔磷酸锆, 但比表面积和孔容均较小。用非离子表面活性剂聚乙烯醚 $C_{16}H_{33}(EO)_{10}$ 和 $C_{18}H_{35}(EO)_{10}$ 为模板剂^[40], 合成的 ZrP 材料具有像虫孔一样的孔排列, 孔径为 1.3~1.8nm 的无定形结构, 此多孔材料具有酸性质和高稳定性。

Zr-TMS1^[41]是用凝胶-溶胶法合成出的包含六角形圆柱形孔的磷酸锆材料。正丙醇锆和磷酸十二烷基酯表面活性剂混合形成胶体, 然后在 80℃ 油浴中晶化 4 天后得到类似 MCM-41 的中孔结构。中孔材料具有高的比表面积 560m²/g, 孔径约 2nm, 孔壁厚约 1nm。更长链的磷酸烷基酯可得到更大的孔径和比表面。

磷酸和十六烷基三甲基混合后, 搅拌 30min, 加入正丙醇锆盐, 在一定温度下水热合成, 除去模板剂后得到 326~340m²/g 的比表面积, 孔径最大分布在 2.5~2.7nm^[42]。

3 结论与展望

磷酸锆化合物作为多功能材料在化学、光学、电子学、电磁学、材料学、环境学等诸多领域具有巨大的潜在应用前景。对原有方法改进后可以合成具有高热稳定性及催化性能的磷酸锆多孔材料。此外,磷酸锆不仅可以直接作为催化剂,作为载体负载更多的活性组分,还可以制成超强酸催化剂。因此,负载型磷酸锆或掺杂改性磷酸锆、对磷酸基团进行有机衍生化或柱撑处理等都是将来磷酸锆化合物研究的重要方向。

参考文献:

- [1] Clearfield A, Costantino U, in: G. Alberti, T. Bein (Eds.), *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1996, 7: 107-150.
- [2] F Benvenuti, C Carlini, P Patrono, et al. *Appl. Catal.*, 2000, 193(2):147-153.
- [3] Y Ksmiya, S Sakata, Y. Yoshinaga, et al. *Catal. Lett.*, 2004, 199(1-2):45-47.
- [4] S M Patel, U V Chudasama, P A Ganeshpure. *J. Mol. Catal. A, Chem.*, 2003, 194, (1-2):267-271.
- [5] D Fildes, V Caignaert, D Villemin, P Jafarhs. *Green Chemistry*, 2001, (3):52-56.
- [6] R Q Zeng, X K Fu, C B Gong, et al. *J. Mol. Catal. A, Chem.*, 2005, 229, (1-2):1-5.
- [7] B Brack, D W Gammon E V Steen. *Micropor. Mesopm. Mat.*, 2000, 41:149-159.
- [8] Marcu, I Sandulescu, J M Milet. *Appl. Catal.*, 2002, 227(1-2):309-320.
- [9] L Szirtes, K Matusek. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 2000, 69(1):63-71.
- [10] G Alberti, S Cavalaglio, F Marmottini, et al. *Appl. Catal.*, 2001, 218(1-2):219-228.
- [11] S Rojas, S Murica-Mascar6s, P Terreros et al. *New J. Chem.*, 2001, 25: 1430-1437.
- [12] 杜以波, 张广积, 孙 鹤, 等. *催化学报*, 1999, 20(2): 145-149.
- [13] P D Knight, I Munslow, P N O'Shaughnessy, et al. *Chem. Common.*, 2004, (7):894-895.
- [14] P Giannoccaro, M Gargano, A Fanizzi, et al. *J. Mol. Catal. A, Chem.*, 2005, 227(1-2):133-140.
- [15] W Z Li, C G Qin, C S Lv, et al. *Catal. Lett.*, 2004, 94(1-2):95-102.
- [16] M C C Costa, R A W Johnstone, D Whittaker. *J. Mol. Catal. A, Chem.*, 1995, 103(3):155-162.
- [17] D P Das, K Parida. *Catal. Commun.*, 2006, 7(2): 68-72.
- [18] C Dume, J Kervennal, S Hub, et al. *Appl. Catal.*, 1999, 180(1-2):421-433.
- [19] Clearfield A., Alberti G., Costantino U. *Inorganic Ion Exchange Materials*. New York: Acaemic Press, 1984. Chap 1-4.
- [20] Alberti G, Casciola M, Costantino U., Vivani R., *Adv. Mater.*, 1996, 8:291-303.
- [21] Clearfield A, Stynas J A. [J]. *J Inorg. Nucl. Chem.*, 1964, 26:117-129.
- [22] Clearfield A, Smith G D. [J]. *Inorg. Chem.*, 1969, 8(3):431-436.
- [23] Alberti G, Vivani R, Marmottini F, Zappelli P. J. *Por. Mater.*, 1998, 5:205-220.
- [24] Benhamza H., Barboux P., Baohauss A. *J. Mater. Chem.*, 1991, 1:681-684.
- [25] Alberti G. and Torracca E. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1986, 63(3):455-60.
- [26] Sung Herman H-Y, Yu J. H, Williams I. D., *J. Solid State Chem.*, 1998, 140:46-55.
- [27] Serre C, Taulelle F, Ferey G. *Solid State Sci.*, 2001, 3(5): 623-632.
- [28] Wang D, Yu R, Kumada N, Kinomura N. *Chem Mater.*, 2000, 12(4):956-960.
- [29] 王锦航, 刘中民, 孙振刚, 等. *催化学报*, 2004, 25(5): 387-392.
- [30] Poojary D. M., Zhang B. L., Clearfield A, J. *Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1994:2453-2456.
- [31] Andersen A. M. K, Norby P., Hanson J. C., Vogt T., *Inorg. Chem.*, 1998, 37:876-881.
- [32] Kemnitz E, Wloka M, Troyanov S., et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl* 1996, 35:2677-2678.
- [33] M. Wloka, S. Troyanov and E. Kemnitz, *J. Solid State Chem.*, 1998, 135:293-301.
- [34] M. Wloka, S. Troyanov and E. Kemnitz, *J. Solid State Chem.*, 2000, 149:21-27.
- [35] Ciesla Ulrike, Schacht Stefan, Stucky Galen D, et al. *Angewandte Chemie, International Edition in English*, 1996, 35(5):541-543.
- [36] Wei Liu, Zhaoxia Song, Tasuku Ikegawa, et al. *Ma-*

- terials Letters 58(2004):3328-3331.
- [37] Jimenez-Jimenez Jose, Maireles-Torres Pedro, O-livera-Pastor Pascual, et al. Advanced Materials (Weinheim, Germany), 1998, 10(10):812-815.
- [38] Y. Sun, P. Afanasiev, M. Vrinat, et al. J. Mater. Chem., 2000, (10):2320-2324.
- [39] B. Tian, X. Liu, B. Tu, et al. Nat. Mater., 2003 (2):159-163.
- [40] G.L. Zhao, Z.Y. Yuan, T.H. Chen. Materials Research Bulletin, 2005, (40):1922-1928.
- [41] Michael S. Wong, David M. Antonelli, and Jackie Y. Ying. Nanostructured Materials, 1997, (9):165-168.
- [42] E Rodriguez-Castellon, J Jimenez-Jimenez, A Jimenez-Lopez, Solid State Ionics, 1999, (125):407-410.

(上接第 32 页)

满足我国对高档润滑油的需求。

参考文献:

- [1] 刘立新. 聚-烯烃润滑油的生产及应用[J]. 石油与天然气化工, 1996, 25(2):78~80.
- [2] 董凤强, 于延云, 等. 应用新型 SiO₂/Al₂O₃ 催化剂制备润滑油基础油 [J]. 辽宁石油大学化工学报, 2004, 24(3):32-34.
- [3] 邴乃慈, 杨秋新, 等. Cr.Ni/AlO₃-SiO₂ 催化聚合-烯
- 炔制润滑油基础油[J]. 抚顺石油学院院报, 2003, 23(4):20-23.
- [4] 高恕荣, 刘炯. 国外聚烯烃油合成技术的进展[J]. 合成润滑材料, 1993, 4:20-26.
- [5] M.P. 阿特金斯. 润滑油[P]. CN:1162005A, 1997-10-15.
- [6] A-J. 迪麦奥, T.P. 玛坦. 低不饱和度的-烯烃的低聚合方法、所形成的聚合物以及含有该聚合物的润滑剂[P]. CN:1615321A, 2005-5-11.

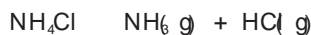


化学与生活

氯化铵的妙用 -- 防火布

如果将一块普通的棉布浸在氯化铵的饱和溶液中, 片刻之后, 取出晾干就成防火布了。将这块经过氯化铵浸泡处理的布用火柴点, 不但点不着, 而且还冒出白色的烟雾。你知道, 这是为什么吗?

原来, 经过这种化学处理的棉布(防火布)的表面附满了氯化铵的晶体颗粒, 氯化铵这种化学物质的热稳定性很差, 受热后会发生分解, 分解出两种不能燃烧的气体, 一种是氨气, 另一种是氯化氢气体。



这两种气体把棉布与空气隔绝起来, 棉布在没有氧气的条件下当然就不能燃烧了。当这两种气体保护棉布不被火烧的同时, 它们又在空气中相遇, 重新化合而成氯化铵小晶体, 这些小晶体分布在空气中, 就象白烟一样。实际上, 氯化铵这种化学物质是很好的防火能手, 戏院里的舞台布景、舰艇上的木料等, 都经常用氯化铵处理, 以求达到防火的目的。

更正声明

本刊于 2007 年 8 月“科技与开发”刊登的文章《棉籽油酯交换法制备生物柴油及其燃烧性能的研究》中, 作者“陈正中”的英文名字有误, 应为“CHEN Zheng-zhong”。特此更正。

对于我们工作中的疏漏, 谨向作者及读者致歉!