

[文章编号] 1004-0609(2001)05-0895-05

层状磷酸盐的水热合成及其热稳定性^①

张 蓁^{1, 2}, 胡 源¹, 宋 磊^{1, 2}, 朱玉瑞², 范维澄¹, 陈祖耀²

(1. 中国科学技术大学 火灾科学国家重点实验室, 合肥 230026; 2. 中国科学技术大学 化学系, 合肥 230026)

[摘 要] 用水热法合成了具有良好结晶度和大层间距的 α 磷酸锆、 α 磷酸锡及 α 磷酸钛晶体(记为 α -MP, $M = \text{Zr, Sn, Ti}$), 其组成通式为 $\alpha(\text{MHPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。并用 XRD, TEM, HREM, IR 及 TG/DSC 等方法对其进行了表征。结果表明, 合成 3 种层状磷酸盐的优化实验条件(反应时间, 温度, 磷酸浓度)分别为 α -ZrP: 48 h, 180 $^\circ\text{C}$, 8 mol/L; α -SnP: 6 h, 180 $^\circ\text{C}$, 9 mol/L; α -TiP: 6 h, 180 $^\circ\text{C}$, 10 mol/L。水热法是一种较优越的制备层状磷酸盐的方法, 得到的晶体形貌规整并具有较高的热稳定性。

[关键词] 层状化合物; α 磷酸盐; 水热合成; 热分析

[中图分类号] O 614.41⁺; O 643

[文献标识码] A

α 磷酸盐是一类阳离子型层状化合物, 其分子式可用通式 $M(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 表示(简称为 α -MP, $M = \text{Zr, Sn, Ti, etc}$)。它具有离子交换、质子导电、择形吸附和催化性能^[1, 2], 并具有较高的热稳定性和耐酸碱性。其磷酸盐层板是制备插层化合物和层柱催化材料^[3~5]的优良基体, 其晶体形貌、层板有序性和热稳定性等对复合材料的制备有较大的影响。

常规的制备方法主要有回流法^[1]和沉淀法^[6], 但这些方法均存在反应时间长、操作繁琐或产品结晶度低以及层间距小等缺点。水热法作为制备材料的有效途径^[7], 其应用日益广泛。水热法制备材料的特点之一是在超临界条件下, 通过调节温度、压力和时间 3 个参数控制晶体的形貌。作者用水热法合成了 α -ZrP, α -SnP 和 α -TiP 晶体, 实验过程简单, 在较短的反应时间内即可获得良好的晶体。实验中系统考察并比较了 3 种磷酸盐晶体的形貌及热稳定性, 为进一步探索采用水热法制备磷酸盐类层状化合物及其插层或柱撑复合材料, 选取优良的基体提供帮助。

1 实验

1.1 仪器和试剂

在有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中进行水

热合成反应。

$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 为上海化学试剂公司产品, 分析纯; 钛酸丁酯为上海试剂三厂产品, 分析纯; $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为如皋市化学试剂厂产品, 分析纯; 85% 浓磷酸为上海振兴化工一厂产品, 分析纯。

1.2 样品制备

分别取 3 g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 3 g 四氯化锡和 3 mL 钛酸丁酯依次放入 3 个不同的烧杯中, 分别加入一定量的蒸馏水, 溶解均匀, 在搅拌下滴加一定量的浓磷酸, 形成凝胶液, 调节体系酸度使 $\text{pH} < 1$, 磷酸浓度为一定值。将该凝胶液转入反应釜中, 再把反应釜放入恒温箱, 在一定温度下反应一定时间后取出, 冷却至室温, 用蒸馏水充分洗涤至 $\text{pH} \geq 5$, 在 50~60 $^\circ\text{C}$ 下真空干燥, 得到不同制备条件下的一系列样品。本文作者仅以每种磷酸盐的优化条件下的产品为例进行讨论。

1.3 表征方法

用日本理学 Rigaku Dmax/rA 型转靶 X 射线衍射仪($\text{CuK}\alpha$ 射线 $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) 表征晶体结构(XRD); 用 H-800 型透射电镜表征晶体形貌(TEM 和 ED); 用 VECTOR-22 型 FT-IR 分析仪进行基团分析(IR), KBr 压片, KBr 与样品的比例为 100:1, 波数范围为 4000~400 cm^{-1} ; 在 NETZSCH STA-409C 型热分析仪上进行 TG/DSC 分析, 升温速率

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(50003008); 中国科学院“知识创新工程”和开放课题资助项目(200007)

[收稿日期] 2001-01-23; [修订日期] 2001-07-01

[作者简介] 张 蓁(1963-), 女, 硕士。

为 10 ℃/min, 氮气作载气, 样品量约为 10 mg。

2 结果与讨论

2.1 XRD 谱图分析

表 1 给出了制备样品中较具代表性的样品的 XRD 谱图分析结果。图 1 所示为优化条件下样品 α -ZrP, α -SnP 和 α -TiP 的 XRD 谱。结果显示, 在优化的条件下制备的 3 个样品均为结晶良好的晶体, 其峰形尖锐规整。相应于 $d(002)$ 衍射峰的晶面

间距分别为 α -ZrP: 7.63 Å α -SnP: 7.83 Å α -TiP: 7.63 Å。优化实验条件如下 α -ZrP: 48 h, 180 ℃, 8 mol/L; α -SnP: 6 h, 180 ℃, 9 mol/L; α -TiP: 6 h, 180 ℃, 10 mol/L。

2.2 电镜结果

图 2 所示为样品的电镜像和相应的电子衍射图。其中, α -ZrP(TEM) 晶体形貌最为完美, 呈规则的六边形薄片状, 相应的薄片尺寸为 900 nm × 300 nm; α -TiP(TEM) 的晶体形貌也较规整, 可以看到六边形片状结构, 尺寸为 700 nm × 500 nm; 而 α -SnP 的 TEM 图显示其片层尺寸为 625 nm × 625 nm, 呈较为规则的正六边形。但当样品受到高压电子束轰击时晶格有些不稳定, 从 TEM 像上可以看到由于电子束轰击造成的凸凹不平的斑痕。此外, 3 个样品的电子衍射(ED) 像见图 2(a') ~ (c'), 衍射斑点较为清晰有序。 α -ZrP 几乎呈规则的六角形排列。 α -SnP 也呈现出多晶的良好衍射花样; α -TiP 在中间部位稍带一些非晶光晕。电镜结果表明, 水热法制得的层状磷酸盐具有良好的晶形和规则的形貌。

2.3 红外光谱分析

样品的 FT-IR 谱图见图 3。由于 α -ZrP, α -SnP 和 α -TiP 为同晶形的酸式盐, 其 IR 谱图十分相似。在 3 000 cm⁻¹ 以上的峰均为层间水的对称和不对称伸缩振动吸收峰, 1 620 cm⁻¹ 左右为水分子的弯曲振动峰, 说明在磷酸盐的晶体结构中只有一种水分

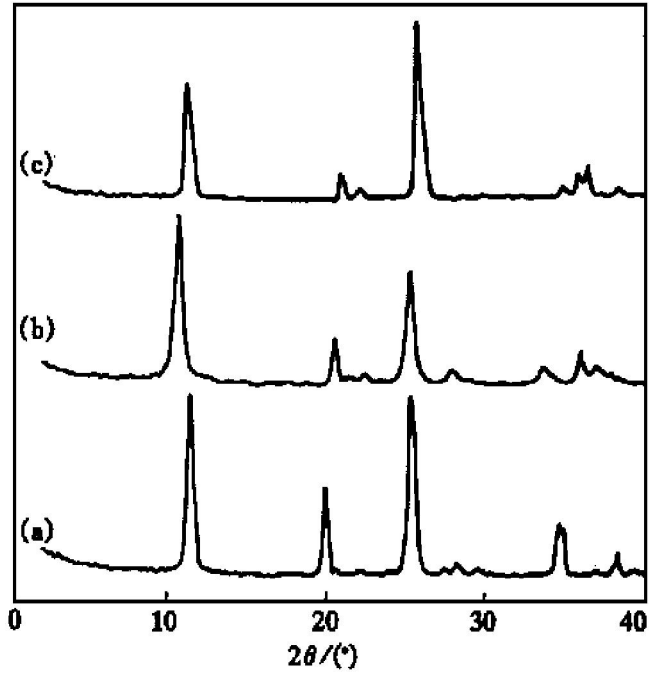


图 1 磷酸盐样品的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of samples
(a) — α -ZrP; (b) — α -SnP; (c) — α -TiP

表 1 不同条件下水热法制备样品的 XRD 谱图分析结果

Table 1 XRD patterns of samples in different experimental conditions by hydrothermal method						
Sample	Experimental condition	Basal spacing $d/\text{Å}$				Optimum experimental condition
α -ZrP	48 h, 180 ℃, 8 mol/L	7.63(s)	4.48(ms)	3.56(vs)	7.63	48 h, 180 ℃, 8 mol/L
	72 h, 180 ℃, 2 mol/L	7.50(s)	4.45(ms)	3.54(vs)	7.50	
	6 h, 180 ℃, 10 mol/L	7.50(ms)	4.44(ms)	3.56(s)	7.50	
	48 h, 120 ℃, 10 mol/L	7.50(ms)	4.46(ms)	3.53(s)	7.50	
α -SnP	6 h, 180 ℃, 10 mol/L	7.83(vs)	20(ms)	3.45(s)	7.83	6 h, 180 ℃, 10 mol/L
	48 h, 120 ℃, 10 mol/L					
	24 h, 180 ℃, 10 mol/L	7.83(vs)	3.45(ms)	4.23(w)	7.83	
α -TiP	6h, 180 ℃, 9 mol/L	7.63(ms)	4.25(vw)	3.45(vs)	7.63	6 h, 180 ℃, 9 mol/L
	24 h/ 140 ℃/ 9 mol/L	7.63(w)	4.25(vw)	3.46(vs)	7.63	
	6 h, 180 ℃, 5 mol/L	7.63(vs)	4.25(w)	3.46(vs)	7.63	
	6 h, 180 ℃, 2 mol/L					

Note: s—strong, vs—very strong, ms—midst strong, w—weak, vw—very weak

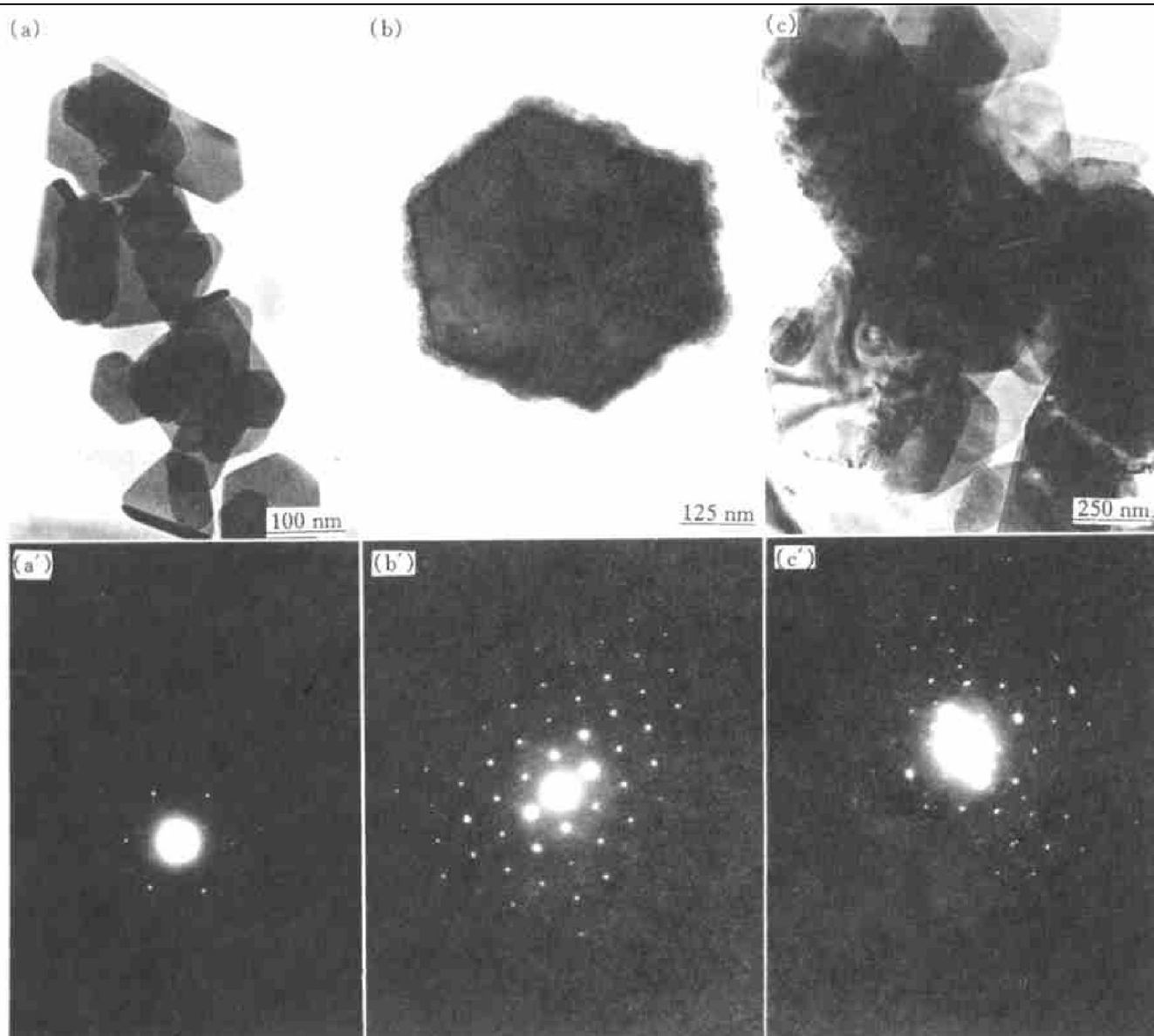


图 2 样品的形貌图((a)~(c))及其相应的电子衍射图

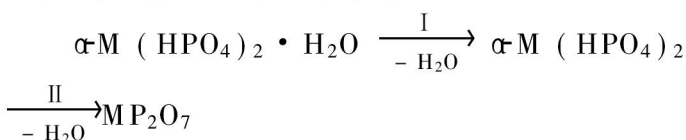
Fig. 2 Morphologies ((a)~(c)) and electron diffraction pattern ((a')~(c')) of samples
(a) α -ZrP; (b) α -SnP; (c) α -TiP

子存在。在 $1400 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 之间的吸收带主要是层间 HPO_4^{2-} 的特征峰。其中 $960 \sim 1250 \text{ cm}^{-1}$ 之间的强吸收为 PO_4^{3-} 的伸缩振动峰, 其峰形尖锐而且分裂成几个小峰, 反映出层板表面的 PO_4^{3-} 不只一种振动形式, 说明层板本身的结构较为完美。此外, 在 2400 cm^{-1} 附近没有吸收峰, 说明晶体的结晶度高。根据 Maclachlan^[8] 和 Slade^[9] 的归属, 结合 XRD 结果, 可以确证水热法制备的 3 种磷酸盐的组成可用通式 $\alpha(\text{M}\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 表示。

2.4 TG 及 DSC 曲线

图 4 和 5 所示分别为水热合成的 α 磷酸盐样品的热分析曲线(TG/DSC)。结果显示, 采用水热法制备的 α -SnP 和 α -TiP 比常规方法所得产品的热稳定性高^[10]。3 种晶体的 TG 曲线都有两个失重台阶。其中, 第一级为失去表面吸附水和结晶水, 第

二级为脱除结晶水后的 $\text{M}(\text{HPO}_4)_2$ 中的 P-OH 的缩合过程, 但不同样品的失水起始温度不同(见表 2), 说明 3 种晶体的热稳定性是有差异的。显然, α -ZrP 最为稳定。这也是 α -ZrP 被研究和应用得最为深入和广泛的原因之一。此外, 在 900°C 以上, 增重或失重现象都有发生, 原因尚待进一步研究, 而相应于 DSC 曲线上的放热峰则为 MP_2O_7 的晶体化作用过程。其热失重过程可表示为:



3 结论

用水热法合成层状磷酸盐, 制得的晶体结晶

表 2 水热法制备样品的 TG/DSC 分析结果

Table 2 Results of TG/DSC of three samples obtained by hydrothermal method

Sample	Temperature of first-stage mass loss/ °C	Mass loss(I) / %	Temperature at endothermic peak	Temperature of second-stage mass loss/ °C	Mass loss(II) / %	Temperature at endothermic peak/ °C
α -ZrP	120~ 450	5. 80(5. 98)	160	450~ 620	4. 82(6. 36)	570
α -SnP	125~ 225	4. 40(5. 47)	180	225~ 630	5. 60(5. 81)	Indistinctive
α -TiP	150~ 330	6. 79(7. 00)	285	330~ 530	5. 82(7. 50)	480

Note: data in parentheses are theoretical values

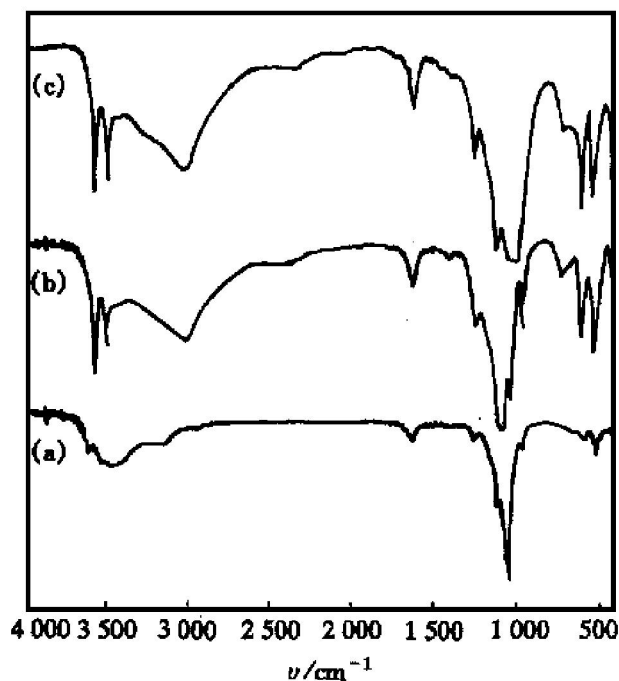


图 3 样品的 IR 谱图

Fig. 3 IR spectra of samples

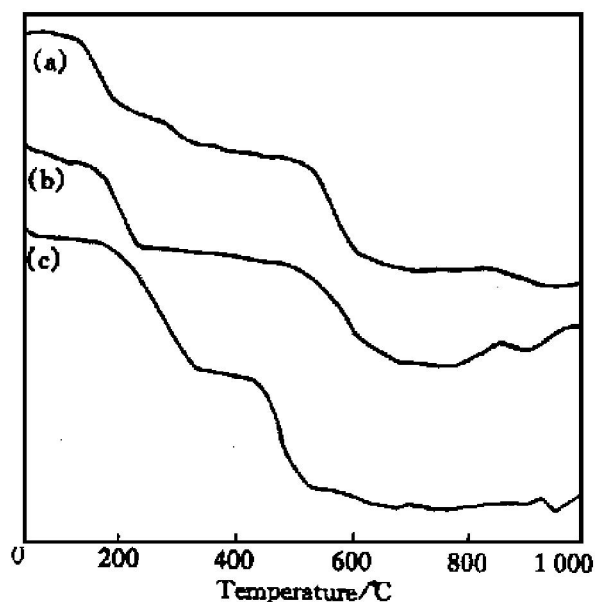
(a) — α -ZrP; (b) — α -SnP; (c) — α -TiP

图 4 样品的 TG 曲线

Fig. 4 TG curves of samples

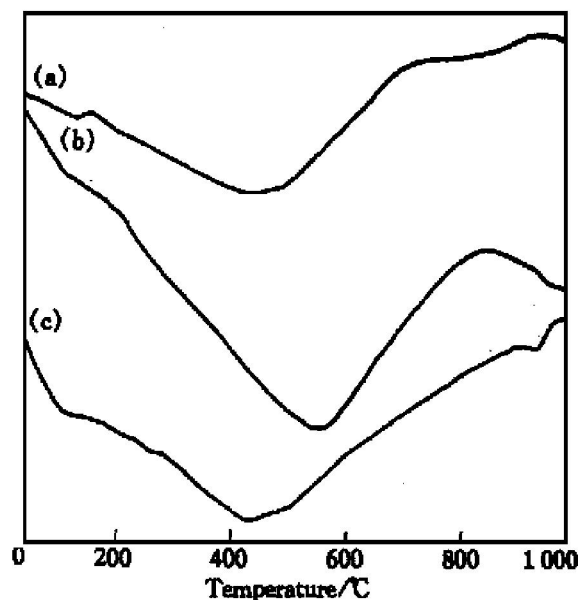
(a) — α -ZrP; (b) — α -SnP; (c) — α -TiP

图 5 样品的 DSC 曲线

Fig. 5 DSC curves of samples

(a) — α -ZrP; (b) — α -SnP; (c) — α -TiP

良好, 形貌规整, 热稳定性高, 是一种较优越的方法。通过系统研究发现, α -ZrP 的热稳定性比 α -SnP 和 α -TiP 的高, 作为插层或层柱复合材料的基体 α -ZrP 更为有利。但是, 由于采用水热法制备的 α -SnP 和 α -TiP 具有较高的热稳定性, 而它们的磷酸盐层板更易于水解而层离或胶体化, 并具有制备原料价格低廉的优势, 作为合成新的功能性复合材料的基体, 同样有着诱人的应用前景, 而目前关于这方面的研究不多, 值得深入探索。

[REFERENCES]

- [1] Clearfield A, Stynes J A. The preparation of crystalline zirconium phosphate and some observations on its ion exchange behaviour [J]. J Inorg Nucl Chem, 1964, 26: 117- 129.
- [2] Alberti G, Casciola M, Costantino U. Inorganic ion-exchange particles obtained by delamination of α -zirconium phosphate crystals [J]. J of Colloid and Interface Sci

- ence, 1985, 107(1): 256– 263.
- [3] Hasegawa Y, Akimoto T. Intercalation of pyridine and quinoline into alpha-zirconium phosphate [J]. J Inclusion Phenom Mol Recog Chem, 1994, 20: 1– 7.
- [4] Okuno S, Matsubayashi G. Preparation and spectroscopies of layered zirconium organophosphonates containing pyridinium and its derivative [J]. Inorg Chem Acta, 1995, 233: 173.
- [5] Espina A, Menéndez F, Jaimez E, et al. Intercalation of α , ω -alkyldiamines into layered titanium phosphate from aqueous solutions [J]. Materials Research Bulletin, 1998, 33(5): 763– 771.
- [6] Albert G, Torracca E. Crystalline insoluble salts of polybasic metals(II) —Synthesis of crystalline zirconium or titanium phosphate by direct precipitation [J]. J Inorg Nucl Chem, 1968, 30: 317– 318.
- [7] Gérard Demazeaus. Solvothermal Processes: A route to the stabilization of new material [J]. J Mater Chem, 1999, 9: 15.
- [8] Maclachlan D J, Morgan R K. ^{31}P solid-state NMR studies of the structure of amine-intercalated α -zirconium phosphate(II) —titration of α -zirconium phosphate with *n*-propylamine and *n*-butylamine [J]. J Phys Chem, 1992, 96: 3458– 3464.
- [9] Robert C T Slade, James A, Knowles, et al. The isomorphous acid salts $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$, $\alpha\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$ and $\alpha\text{-Zr}(\text{HAsO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$ —comparative thermochemistry and vibrational spectroscopy [J]. Solid State Ionics, 1997, 96: 9.
- [10] Patrono P, La Ginestra A, Ferragina C, et al. Hydrothermal treatment of Zr, Ti, Sn and Ge hydrogen-phosphates—characterization of the derived compounds by thermal methods [J]. J of Thermal Analysis, 1992, 38: 2603.

Hydrothermal synthesis and thermal stability of layered compound of tetravalent metal phosphate

ZHANG Rui^{1,2}, HU Yuan¹, SONG Lei^{1, 2}, ZHU Yurui², FAN Weicheng¹, CHEN Zuyao²

(1. State Key Lab of Fire Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, P. R. China;

2. Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, P. R. China)

[Abstract] A series of well crystalline samples of acid salts with ideal general formula of $\alpha\text{-M}(\text{HPO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (α -Zirconium phosphate($\alpha\text{-ZrP}$), α -Tin phosphate($\alpha\text{-SnP}$) and α -Titanium phosphate($\alpha\text{-TiP}$)) were prepared by hydrothermal method and characterized by XRD, IR, TEM and TG/DSC. The results suggest that the optimum experiment conditions(time, temperature, phosphoric acid concentration) of forming these layered phosphate are 48 h, 180 °C, 8 mol/L for $\alpha\text{-ZrP}$; 6 h, 180 °C, 9 mol/L for $\alpha\text{-SnP}$ and 6 h, 180 °C, 10 mol/L for $\alpha\text{-TiP}$, and hydrothermal synthesis is an optimum route for preparing layered compound of tetravalent metal phosphate. The crystalline samples possess a highly thermal stability and regular morphology.

[Key words] layered compound; α -tetravalent metal phosphate; hydrothermal synthesis; thermal analysis

(编辑 龙怀中)