

文章编号: 1001-8719(2006)增刊-0196-02

新结构磷酸锌的合成与表征

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF A NOVEL ZINC PHOSPHATE

杨雅莉, 章福祥, 武光军, 王祖鹤, 关乃佳

YANG Ya-li, ZHANG Fu-xiang, WU Guang-jun, WANG Zu-yuan, GUAN Nai-jia

(南开大学 化学学院 新催化材料科学研究所, 天津 300071)

(Institute of New Catalytic Materials, Department of Materials, Nankai University, Tianjin 300071, China)

摘要: 在对苯二胺存在的条件下, 通过水热方法得到了具有新结构的磷酸, 相同条件下也得到了该材料的单晶体, 并通过单晶 X 射线衍射解析其结构。新结构的磷酸锌属单斜晶系, $P2_1$ 空间群, 结构组成为 $Zn_3(H_2O)(PO_4)_2$, 晶胞参数 $M=404.07$, $a=0.8747(3)\text{nm}$, $b=0.4890(7)\text{nm}$, $c=1.6731(2)\text{nm}$, $\beta=95.639(2)^\circ$, $V=0.7122(7)\text{nm}^3$, $Z=4$, $D_c=3.768\text{g/cm}^3$ 。通过共用顶点连接的 PO_4 四面体和 ZnO_6 、 $ZnO_5(H_2O)$ 六面体结构单元形成了 $Zn_3(H_2O)(PO_4)_2$ 的三维开放骨架, 而整个结构也可以看作是有三元环、四元环和八元环共同构成的。

关键词: 磷酸锌; 单晶; 水热方法; 开放骨架

中图分类号: O614.1/.8 **文献标识码:** A

Abstract: A new structural zinc phosphate was prepared by hydrothermal method in the present of $NH_2(C_6H_4)NH_2$. The single crystals were also obtained and their structures were solved by single-crystal X-ray diffraction. The new structural zinc phosphate with the composition of $Zn_3(H_2O)(PO_4)_2$ belongs to monoclinic crystalline system with $P2_1$ (No. 4) space group. Crystal data: $M=404.07$, $a=0.8747(3)\text{nm}$, $b=0.4890(7)\text{nm}$, $c=1.6731(2)\text{nm}$, $\beta=95.639(2)^\circ$, $V=0.7122(7)\text{nm}^3$, $Z=4$, $D_c=3.768\text{g/cm}^3$. Vertex linked PO_4 tetrahedra and ZnO_6 , $ZnO_5(H_2O)$ octahedra form the 3D open-framework of $Zn_3(H_2O)(PO_4)_2$. The whole structure was constructed by 3-, 4- and 8- membered rings.

Key words: zinc phosphate; single crystal; hydrothermal method; open framework

从 20 世纪 80 年代微孔磷酸铝的出现开始, 具有多孔结构的金属磷酸盐的合成、结构及应用研究就成为了多孔材料领域的研究热点, 这主要是由于金属磷酸盐具有沸石或类沸石骨架、数量多、结构多样, 并且在吸附、分离、催化反应、分子识别等多方面存在巨大的潜在应用。而在众多的金属磷酸盐中, 磷酸锌则是非常重要的一系列金属磷酸盐。首先, 微孔磷酸锌材料的数量是最多的, 目前已经报道的就有近百种; 其次, 磷酸锌材料具有多样的结构和丰富的化学组成^[1], 磷酸锌除了少数几个具有已知沸石的拓扑结构外, 大多数都具有全新的结构, 并且据报道目前已经得到了一系列具有超大微孔、特殊骨架连接和构成方式以及特殊孔道体系的磷酸锌^[2-4], 这使磷酸锌材料的合成、理化性质及性能探索受到科研工作者的广泛关注, 在具有多孔结构的金属磷酸盐材料中占有非常重要的地位。在本文中, 笔者采用水热合成方法, 制备了一种新型的具有三维开放骨架的磷酸锌材料 $Zn_3(H_2O)(PO_4)_2$, 并通过单晶 X 射线衍射进行了结构解析。

1 实验部分

1.1 合成

通过水热方法, 把一定比例的醋酸锌、98%磷酸、去离子水和对苯二胺的混合物装在不锈钢反应釜中进行样品的合成。具体步骤: 把去离子水分成 2 份, 其中 1 份溶解醋酸锌, 待醋酸锌全部溶解后加入对苯

收稿日期: 2006-08-13

基金项目: 国家自然科学基金(20233030, 20573059)、973 计划(2003CB615801)资助项目

通讯联系人: 关乃佳, E-mail: guannj@nankai.edu.cn

二胺, 搅拌 30 min, 另 1 份去离子水稀释 98% 的磷酸, 然后加入到上述含有锌的混合物中, 电磁搅拌 2 h 后, 转入到反应釜中, 放置在恒温干燥箱内, 于 170 °C 静态晶化 6 d, 得到的产物经过冷却、过滤、洗涤、干燥等步骤, 成为无色透明的针状晶体, 并通过粉末 XRD 初步判定为新物相。

1.2 晶体结构的测定

使用 Rigaku D/MAX 2500 型 X 射线衍射仪进行初步物相表征 (CuK α , 石墨单色器, 管电压 40 kV, 管电流 100 mA); 采用 Bruker IFS-88 型红外光谱仪进行 FT-IR 分析; 在 Bruker Smart 1000 CCD 衍射仪上收集单晶衍射数据。

2 结果与讨论

挑选尺寸为 0.22 mm × 0.16 mm × 0.08 mm 的单晶体用于单晶结构分析, 在 $2.34^\circ \leq 2\theta \leq 26.38^\circ$ 范围内共收集到了 3732 个衍射点, 其中包含 1451 个独立衍射点, 1312 个可观察点 [$I > 2\sigma(I)$] ($R_{int} = 0.0361$), 强度数据经过半经验吸收校正。非氢原子坐标由直接法解出, 用基于 F^2 的全矩阵最小二乘法对非氢原子进行各向异性温度因子修正。单晶结构测定结果显示, $Zn_3(H_2O)(PO_4)_2$ 属于单斜晶系, $P2_1/c$ (No. 14) 空间群, 晶胞参数 $M = 404.07$, $a = 0.8747(3)$ nm, $b = 0.4890(7)$ nm, $c = 1.6731(2)$ nm, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 95.639(2)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 0.7122(7)$ nm 3 , $Z = 4$, $D_c = 3.768$ g/cm 3 , 最终结构偏离因子 $R_1 = 0.0439$, $wR_2 = 0.1346$, (all data) $R_1 = 0.0481$, (all data) $wR_2 = 0.1397$ 。

通过单晶 X 射线衍射测定产物的分子式为 $Zn_3(H_2O)(PO_4)_2$, 其不对称结构单元中含有 14 个非氢原子, 其中包括晶体学不等价的 P 原子 2 个、Zn 原子 3 个。P 原子和 Zn 原子分别以四配位 [$P(1)O_4$, $P(2)O_4$] 和六配位形式 ($Zn(1)O_6$, $Zn(2)O_6$, $Zn(3)O_5(H_2O)$) 存在, 其中 P—O 键键长在 0.1500 ~ 0.1569 nm, 平均键长为 0.1539 nm, Zn—O 键键长在 0.1891 ~ 0.2461 nm, 平均键长为 0.2046 nm。Zn(1)O $_6$ 、Zn(2)O $_6$ 、Zn(3)O $_5(H_2O)$ 八面体和 P(1)O $_4$ 、P(2)O $_4$ 四面体之间通过共用顶点的氧原子形成 Zn—O—P 氧桥键相互连接, 其键角范围为 102.5 ~ 157.5°; Zn(1)O $_6$ 、Zn(2)O $_6$ 和 Zn(3)O $_5(H_2O)$ 八面体之间通过氧桥键 Zn—O—Zn 连接, 其键角范围为 84.61 ~ 100.13°。Zn—O—Zn 键中的氧原子是 1 个 3 桥氧原子, 除连接 2 个 Zn 原子外还与 1 个 P 原子相连, 所以结构中存在三元环、四元环、八元环。Zn $_3(H_2O)(PO_4)_2$ 具有三维的开放骨架, 在沿着 b 轴的方向含有一维八元环孔道体系 (由 ZnO $_6$ 、PO $_4$ 、ZnO $_5(H_2O)$ 、PO $_4$ 交替连接围成), 其中与 Zn 原子配位的水分子位于八元环孔道的内部, 其整个结构可以看作是由三元环、四元环、八元环构成的, 如图 1 所示。

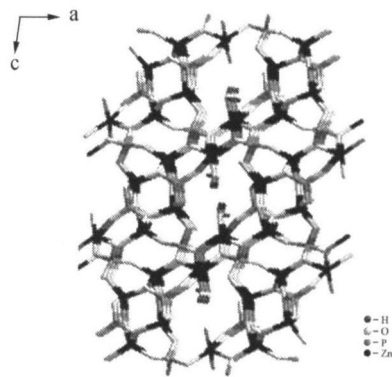


图 1 沿 b 轴方向 $Zn_3(H_2O)(PO_4)_2$ 骨架的透视图
Fig. 1 Perspective of the open framework of $Zn_3(H_2O)(PO_4)_2$ viewed down b axis

3 结论

(1) 通过水热方法, 在含有对苯二胺的反应混合物中, 成功制备了具有新的物相结构新型磷酸锌材料 $Zn_3(H_2O)(PO_4)_2$ 。

(2) $Zn_3(H_2O)(PO_4)_2$ 具有三维的开放骨架, 一维八元环孔道, 整个结构可以看作是由三元环、四元环、八元环构成。

参考文献:

- [1] Rao C, Natarajan S, Choudhury A, et al. Acc Chem Res, 2001, 34: 80—87.
- [2] Yang G, Sevov S. J Am Chem Soc, 1999, 121: 8389—8390.
- [3] Neeraj S, Natarajan S, Rao C. Chem Commun, 1999, 2: 165—166.
- [4] Rodgers J, Harrison W. J Mater Chem, 2000, 10: 2853—2856.