

以 1,6-己二胺为模板剂的层状磷酸锆晶体的合成与表征

王锦航, 刘中民, 孙振刚, 杨越, 何艳丽, 许磊, 齐越

(中国科学院大连化学物理研究所天然气化工与应用催化研究室, 辽宁大连 116023)

摘要: 采用水热法合成了以 1,6-己二胺(HDA)为模板剂的层状磷酸锆晶体 $[(\text{HDA})_2]_{0.5}[\text{Zr}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$,并用单晶及粉末 XRD,IR 和 TG-DTA 等对其结构和性质进行了表征. 该晶体是由磷酸锆无机层、有机胺以及水分子三部分构成的层状结构,层间距约为 1.77 nm,无机层结构为 $\bar{1}$ -型. 位于有机胺两端的氮与无机层表面部分羟基的氧以氢键连接,水分子占据磷酸锆层间的两种位置. 单晶结构模拟得到的 XRD 谱与从粉末样品采集的 XRD 谱基本吻合. 此晶体在 180 °C 下脱去水分子,在 220 °C 下加热 3 h 其结构未发生明显变化;有机胺模板剂在 250 °C 下开始分解.

关键词: 水热合成,己二胺,模板剂,磷酸锆,晶体结构

中图分类号: O643

文献标识码: A

Synthesis and Characterization of Layered Zirconium Phosphate Crystal with 1,6-Hexyldiamine as Template

WANG Jinhang, LIU Zhongmin*, SUN Zhengang, YANG Yue, HE Yanli, XU Lei, QI Yue

(Laboratory of Natural Gas Chemistry and Applied Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China)

Abstract: A novel layered zirconium phosphate crystal with organic di-protonated 1,6-hexyldiamine (HDA) cation, $[(\text{HDA})_2]_{0.5}[\text{Zr}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (abbreviated to $\bar{1}$ -(HDA)ZrP), was synthesized under hydrothermal conditions and characterized by single-crystal and powder XRD, IR and TG-DTA. The crystal is in orthorhombic space group $\text{Imm}2$ with $a = 3.4338 \text{ nm}$, $b = 0.5338 \text{ nm}$, $c = 0.6620 \text{ nm}$, $V = 1.21342 \text{ nm}^3$, $Z = 2$, $R = 0.0554$ and $R_w = 0.0754$. The title compound was of $\bar{1}$ -type layered structure which was formed by corner-sharing ZrO_6 octahedron and PO_4 , $\text{PO}_3(\text{OH})$ tetrahedron units, and the layer-to-layer distance was about 1.77 nm. The HDA molecule, which was perpendicular to the zirconium phosphate layer and bent a little like a bow, supported and connected the zirconium phosphate layer by the hydrogen bonds between the two end nitrogen atoms of HDA molecule and one of the two oxygen atoms stretching out of the zirconium phosphate layers. The water molecules occupied two positions between the layers. One was the cavities formed by HPO_4^{2-} tetrahedrons on the surface of the zirconium phosphate layer, and the other was amid HDA molecules with four water molecules in one group. The XRD pattern simulated from the single crystal structure analysis result was in accordance with that collected from the powder sample synthesized. The absorption bands of organic amine and water appeared in the IR spectrum of $\bar{1}$ -(HDA)ZrP, corroborated the crystal structure determined by XRD analysis. On heating, one and a half water molecules were lost at 180 °C and the HDA began to decompose at 250 °C. After getting rid of the water molecules by heating at 220 °C for 3 h, no obvious change in the crystal structure was observed.

Key words: hydrothermal synthesis, hexyldiamine, template, zirconium phosphate, single crystal structure

收稿日期: 2003-08-11. 第一作者: 王锦航, 男, 1975 年生, 硕士研究生.

联系人: 刘中民. Tel: (0411)84685510; E-mail: zml@dicp.ac.cn.

基金项目: 中国科学院知识创新工程项目(DICP K2000B3).

层状磷酸锆晶体材料由于在催化、吸附和质子导电等领域中的广泛应用而引起人们的极大关注^[1,2]。层状磷酸锆主要有两种, $-\text{ZrP}^{[3]}$ 和 $-\text{ZrP}^{[4]}$ 。某些无机离子如 $\text{Na}^{+ [5]}$, $\text{K}^{+ [6]}$ 和 $\text{NH}_4^{+ [7]}$ 等通过离子交换反应,胺、醇、有机膦酸、某些酶及其他一些有机分子^[8~12]通过嵌入反应,可以嵌入到层状磷酸锆 $-\text{ZrP}$ 和 $-\text{ZrP}$ 的层间,形成具有特殊性质的层状磷酸锆衍生物^[4,13]。其中一些衍生物可被用于有机分子的吸附分离、酶催化反应和金属氧化物层柱催化剂的制备^[14,15]。链状有机胺分子可较容易地进入表面呈弱酸性的磷酸锆的层间,形成有机胺嵌入型层状磷酸锆。这类材料由于其层间距在较大范围内可调,空间位阻较小,是一类理想的嵌入反应的基体,并实际应用于金属氧化物柱撑层柱磷酸锆催化材料的制备^[16,17]。目前,人们对长链(C_3+)及短链(C_1, C_2)有机胺与 $-\text{ZrP}$ 及 $-\text{ZrP}$ 之间的嵌入反应过程和机理有一定的了解^[8,18],然而迄今人们获得的含有有机胺的磷酸锆晶体还不多。1994年, Poojary 等^[19]报道了一种水热法合成的层状氟磷酸锆, 1994年 Hursthouse 等^[20]采用溶剂热法合成了一种一维链状氟磷酸锆。此后, Kemnitz 等^[21~23]报道了一类具有二维、三维孔道结构的氟磷酸锆。有关有机胺模板的纯磷酸锆晶体的报道很少。近几年来,人们采用水热法直接以乙二胺为模板剂合成了两种层状磷酸锆^[24,25],采用溶剂热法合成了一种乙二胺和无机铵混合型层状磷酸锆^[26]。本文通过水热法用 1,6-己二胺(HDA)模板剂合成了 $-(\text{HDA})\text{ZrP}$ 型层状磷酸锆晶体 $[(\text{HDA})_2]_{0.5}[\text{Zr}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (简记为 $-(\text{HDA})\text{ZrP}$),并用单晶和粉末 X 射线衍射、红外光谱和热重-差热分析等方法对其结构和性质进行了研究。

1 实验部分

1.1 磷酸锆晶体的合成

将一定量的八水合氧氯化锆($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)、去离子水、1,6-己二胺、氢氟酸(40%) (或氟化铵)和正磷酸(85% H_3PO_4)按照计量比混合,生成白色胶体,搅拌 2 h。将反应混合物移入 23 ml 不锈钢合成釜中密封,在一定温度及自生压力下晶化 5 d,即得到磷酸锆晶体。

1.2 $-(\text{HDA})\text{ZrP}$ 大晶体的合成

将 3.22 g 八水合氧氯化锆(10 mmol), 2.33 g 的 1,6-己二胺(20 mmol), 0.2 g 氢氟酸(40%, 10

mmol), 3.45 g 正磷酸(30 mmol)和 18 g 去离子水(1 000 mmol)混合搅拌 2 h。然后将混合物料移入 23 ml 不锈钢合成釜中密封,在 190 及自生压力下晶化 5 d,即得到片状大晶体(收率高于 90%)。

1.3 $-(\text{HDA})\text{ZrP}$ 的表征

大单晶样品(0.2 mm × 0.15 mm × 0.02 mm)晶体的 XRD 谱在 Bruker 公司 SMART 1000 CCD 型 X 射线衍射仪上测定。Mo K 射线($\lambda = 0.071\ 073$ nm),扫描范围 $2\theta = 3.13^\circ \sim 25.07^\circ$ 。使用 SMART 和 SAINT 软件采集和简化数据。原始衍射强度数据采用经验吸收校正,结构采用直接法解出,全矩阵最小二乘法修正至 $R = 0.055\ 4$, $R_w = 0.075\ 4$, $(\)_{\text{max}} = 0.001\ 38\ \text{e}/\text{nm}^3$ 。用日本理学 D/max-rB 型 X 射线衍射仪测试合成样品的晶相,Cu K 辐射源($\lambda = 0.154\ 05$ nm),石墨单色器,电压 30 ~ 40 kV,电流 50 mA。用 Bruker 公司 EQUINOX 55 型红外光谱仪测定样品的红外光谱。将样品与 KBr 按 1:150 的比例混合均匀,经充分研磨,取约 30 mg 样品压片后装入样品槽中,扫描范围 $4\ 000 \sim 400\ \text{cm}^{-1}$ 。热重曲线用 Perkin-Elmer Pyris I 型热重分析仪在 N_2 气氛下测定,升温速率 $10^\circ/\text{min}$,测试温度范围 50 ~ 1 200。差热分析曲线用 Perkin-Elmer DTA7 型差热分析仪在 N_2 气氛下测定, N_2 气流速 40 ml/min,升温速率为 $10^\circ/\text{min}$,测试温度范围 50 ~ 1 200。

2 结果与讨论

2.1 $-(\text{HDA})\text{ZrP}$ 的合成条件

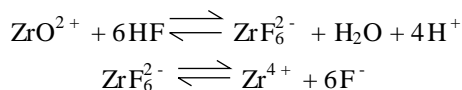
$-(\text{HDA})\text{ZrP}$ 的合成条件及结果列于表 1。可以看出,如不加 HF 或 NH_4F 作为矿化剂,合成产物是无定形固体,得不到晶体(No 1)。矿化剂 HF 或 NH_4F 对于合成含有模板剂的 $-(\text{HDA})\text{ZrP}$ 相是必要的。以 HF 作为矿化剂时,可得到纯 $-(\text{HDA})\text{ZrP}$ 相(No 2)。以 HF 为矿化剂,并提高晶化温度至 190 时,产物中除 $-(\text{HDA})\text{ZrP}$ 相外,还有少量的无定形产物(No 3)。190 下晶化时,并提高 HF 用量至 12.5 mmol,仍可得到较纯的 $-(\text{HDA})\text{ZrP}$ 相,但其晶化度略低(No 4)。继续增加 HF 的用量,样品的结晶度继续降低(No 5)。这说明 HF 虽然可以促进 $-(\text{HDA})\text{ZrP}$ 晶体的形成,但过多的 HF 反而不利于晶化。这可能是由于在水热合成过程中氟离子与锆离子形成氟锆配合物,而此配合物同时发生分解反应:

表 1 -(HDA) ZrP 的合成条件与结果

Table 1 Synthetic conditions and results of [(HDA)H₂]_{0.5}[Zr(PO₄)(HPO₄)]·1.5H₂O

Sample No	Starting composition (n ₀ /mmol)							/	Product phase
	ZrOCl ₂	HDA	H ₃ PO ₄	H ₂ O	HF	NH ₄ F			
1	10	20.0	30	1000	—	—	170	amor	
2	10	20.0	30	1000	10.0	—	170	-(HDA) ZrP(s)	
3	10	20.0	30	1000	10.0	—	190	amor + -(HDA) ZrP(vs)	
4	10	20.0	30	1000	12.5	—	190	-(HDA) ZrP(m)	
5	10	20.0	30	1000	20.0	—	190	-(HDA) ZrP(w)	
6	10	30.9	30	1000	—	10.0	190	-(HDA) ZrP(s)	
7	10	25.8	30	1000	—	10.0	190	-(HDA) ZrP + cubic(w)	
8	10	28.6	30	1000	—	10.0	190	-(HDA) ZrP(s)	
9	10	28.6	30	1000	—	10.0	210	-(HDA) ZrP(s)	

HDA — 1,6-hexyldiamine; (HDA) ZrP — [(HDA)H₂]_{0.5}[Zr(PO₄)(HPO₄)]·1.5H₂O; cubic — cubic crystal with a = 1.02011 nm
s — strong, vs — very strong, m — medium, w — weak



磷酸锆晶体的生长过程可看作是由氟锆配合物分解释放锆离子,以及锆离子在模板剂的作用下定向生长两个步骤构成的.当氟锆配合物释放锆离子的速度与晶体生长所消耗的锆离子的速度相当时,晶体的生长过程较为理想.当 HF 用量较少时,此生长过程较短,不易生成高晶化度的产物;当 HF 用量较多时,较高的氟离子浓度不利于氟锆配合物分解反应,从而降低了结晶速度.以 NH₄F 为矿化剂时,在较大的模板剂用量范围(10 ~ 20 mmol)内均可合成出较纯的 -(HDA) ZrP 相(No 5, No 6 和 No 9).但是, NH₄F 用量较多(20 mmol)时,晶化并不理想,晶体的结晶度较低.降低 NH₄F 用量,同时增加模板剂用量至 30.9 mmol 时,结晶度有大幅度提高(No 6).令人感兴趣的是,模板剂用量分别为 30.9 和 25.8 mmol 时,虽然产物的结晶度有所差别(No 6 和 No 7),且 No 7 样品有一些致密相杂晶,但均可得到 相晶体.然而,当模板剂用量介于二者之间

时,产物则完全转变为 晶体(No 8).这是一个突变,说明所研究的合成体系对模板剂用量的敏感是复杂的.在 No 8 样品原料组成的基础上,提高晶化温度至 210 ,则产物又完全转变为 相晶体(No 9).这预示着 相和 相随着晶化温度的变化可互相转化.相和 相晶体在细微处有许多差别,如前者的层间距为 1.53 nm,后者的层间距为 1.77 nm,但总体上均为层状结构,具有一定的相似性.

由以上结果可以看出, -(HDA) ZrP 的最佳合成条件为: n(ZrOCl₂) n(HDA) n(H₃PO₄) n(HF) n(H₂O) = 1 2 3 1 100, = 170 , t = 5 d.

2.2 -(HDA) ZrP 的晶体结构

-(HDA) ZrP 沿 [010] 方向的晶体结构(图略)具有 -型无机层,层间由 1,6-己二胺支撑,沿 [010] 方向二胺分子整体略有弯曲成弓形.图 1 为沿 [010] 方向 -(HDA) ZrP 的无机层结构.可以看出, PO₄ 四面体与 ZrO₆ 八面体上下交替连接形成双层结构,位于磷酸锆层内的 PO₄ 四面体分别与四个 ZrO₆ 八面体连接,位于层表面的 PO₄ 四面体有两个顶点与

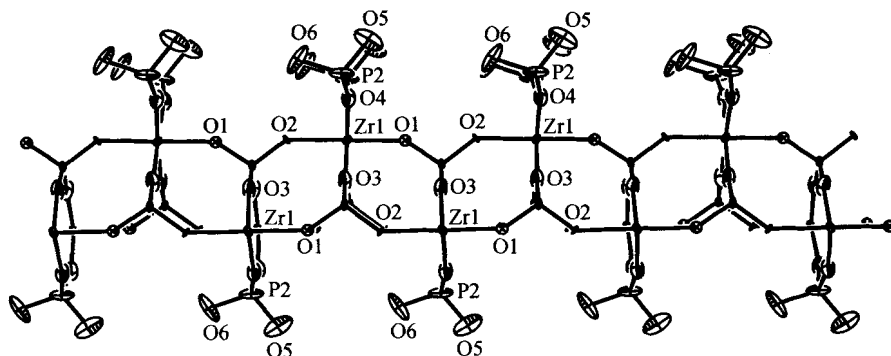


图 1 -(HDA) ZrP 沿 [010] 方向的无机层结构

Fig 1 Inorganic layer structure of -(HDA) ZrP along [010]

磷酸锆层连接,另两个顶点指向层间(O5,O6)。

-(HDA) ZrP 晶体样品的单晶衍射结果如表 2 和表 3 所列。其中化合物的非氢原子坐标和等效热参数列于表 2,主要键长列于表 3。该化合物属正交晶系,Imm2 空间群。晶胞参数 $a = 3.4338(14)$ nm, $b = 0.5338(2)$ nm, $c = 0.6620(3)$ nm, $V = 1.21342$ nm³, $Z = 2$, $\rho = 1.89$ g/cm³。

由上述结果可以看出, -(HDA) ZrP 晶体结构中含有较多的水分子 ($n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{HDA}) = 1.5$); 层间距较大,相邻磷酸锆层表面的两个相对的 PO₄ 四面体中心的磷原子间距为 0.94 nm,相邻磷酸锆层中相应锆原子的间距为 1.74 nm。较大的层间距使晶体的空间位阻较小,有利于与较大的无机离子发生交换反应及与有机分子发生嵌入反应。

2.3 -(HDA) ZrP 的 XRD 结果

模拟 -(HDA) ZrP 单晶结构可得到一个 XRD

表 2 -(HDA) ZrP 晶体的原子坐标和热参数 U

Table 2 Atomic coordinates and thermal parameter U of -(HDA) ZrP crystal

Atom	x	y	z	U (eq)
Zr1	0.2963(1)	0.0000	0.4953(4)	0.011(1)
P1	0.2706(1)	0.0000	-0.0033(9)	0.014(1)
P2	0.3626(1)	0.5000	0.5101(13)	0.031(1)
O1	0.2953(4)	0.0000	0.1874(13)	0.014(4)
O2	0.2974(3)	0.0000	-0.1865(13)	0.021(5)
O3	0.2459(2)	0.2327(13)	-0.0030(30)	0.044(2)
O4	0.3386(2)	0.2680(12)	0.4830(20)	0.032(2)
O5	0.3964(4)	0.5000	0.3661(18)	0.071(5)
O6	0.3770(4)	0.5000	0.7338(17)	0.068(4)
N1	0.3744(4)	0.1510(70)	1.0220(70)	0.095(13)
C1	0.4076(4)	0.0000	1.0230(70)	0.066(9)
C2	0.4438(5)	0.1230(50)	0.9620(40)	0.044(6)
C3	0.4811(5)	0.0000	0.9390(40)	0.114(11)
O11	0.3363(12)	0.5000	-0.0140(60)	0.263(16)
O12	0.4597(4)	0.2720(50)	0.4540(30)	0.081(9)

表 3 -(HDA) ZrP 晶体的键长和键角

Table 3 Bond length and bond angle of -(HDA) ZrP crystal

Bond	Length (nm)	Bond	Length (nm)	Bond	Length (nm)
Zr1-O1	0.2039(10)	Zr1-O3 # 1	0.2033(5)	Zr1-O3 # 2	0.2033(5)
Zr1-O4	0.2041(6)	Zr1-O4 # 3	0.2041(6)	Zr1-O2 # 4	0.2107(10)
O3-Zr1 # 7	0.2033(5)	O2-Zr1 # 6	0.2107(10)	P1-O1	0.1521(8)
P1-O2	0.1522(7)	P1-O3	0.1505(5)	P1-O3 # 3	0.1505(5)
P2-O4	0.1497(6)	P2-O4 # 5	0.1497(6)	P2-O5	0.1503(8)
P2-O6	0.1561(9)	N1-C1	0.1400(30)	C1-N1 # 3	0.140(30)
N1-N1 # 3	0.1610(70)	C1-C2	0.1460(30)	C1-C2 # 3	0.146(30)
C2-C2 # 3	0.1310(50)	C3-C2 # 3	0.1449(10)	C2-C3	0.1449(10)
C3-C3 # 8	0.1300(40)				

Bond	Angle (°)	Bond	Angle (°)
O1-Zr1-O3 # 1	89.6(5)	O3 # 2-Zr1-O4 # 3	178.1(7)
O1-Zr1-O3 # 2	89.6(5)	O4-Zr1-O4 # 3	89.0(4)
O3 # 1-Zr1-O3 # 2	89.2(4)	O1-Zr1-O2 # 4	180.0(2)
O1-Zr1-O4	88.5(5)	O3 # 1-Zr1-O2 # 4	90.4(5)
O3 # 1-Zr1-O4	178.1(7)	O3 # 2-Zr1-O2 # 4	90.4(5)
O3 # 2-Zr1-O4	90.9(2)	O4-Zr1-O2 # 4	91.5(5)
O1-Zr1-O4 # 3	88.5(5)	O4 # 3-Zr1-O2 # 4	91.5(5)
O3 # 1-Zr1-O4 # 3	90.9(2)	O3 # 3-P1-O3	111.2(5)
O3 # 3-P1-O1	108.3(7)	O5-P2-O4 # 5	110.5(6)
O3-P1-O1	108.3(7)	O4-P2-O4 # 5	111.6(6)
O3 # 3-P1-O2	110.0(7)	O5-P2-O6	110.9(11)
O3-P1-O2	110.0(7)	O4-P2-O6	106.6(7)
O1-P1-O2	108.9(4)	O4 # 5-P2-O6	106.6(7)
O5-P2-O4	110.5(6)	P1-O1-Zr1	147.1(9)
P1-O2-Zr1 # 6	141.8(8)	P2-O4-Zr1	165.2(7)
P1-O3-Zr1 # 7	169.0(5)	C1-N1-N1 # 3	54.8(13)
N1 # 3-C1-N1	70.0(3)	N1 # 3-C1-C2	162.0(4)
N1-C1-C2	115.7(17)	N1 # 3-C1-C2 # 3	115.7(17)
N1-C1-C2 # 3	162.0(4)	C2-C1-C2 # 3	53.3(18)
C2 # 3-C2-C3	63.1(11)	C2 # 3-C2-C1	63.4(9)
C3-C2-C1	125.4(19)	C3 # 8-C3-C2 # 3	152.3(11)
C3 # 8-C3-C2	152.3(11)	C2 # 3-C3-C2	54.0(2)

Symmetry generated atoms: #1(-x+0.5, y-0.5, z+0.5); #2(-x+0.5, -y+0.5, z+0.5); #3(x, -y, z); #4(x, y, z+1); #5(x, -y+1, z); #6(x, y, z-1); #7(-x+0.5, -y+0.5, z-0.5); #8(-x+1, -y, z)

谱^[22],同时测试 -(HDA) ZrP 粉末样品的 XRD 谱,结果如图 2 所示.可以看出,两者基本吻合.这一方面说明单晶结果的可靠性,另一方面也证明所合成的晶体样品具有很高的纯度和结晶度,并与单晶的结构一致.

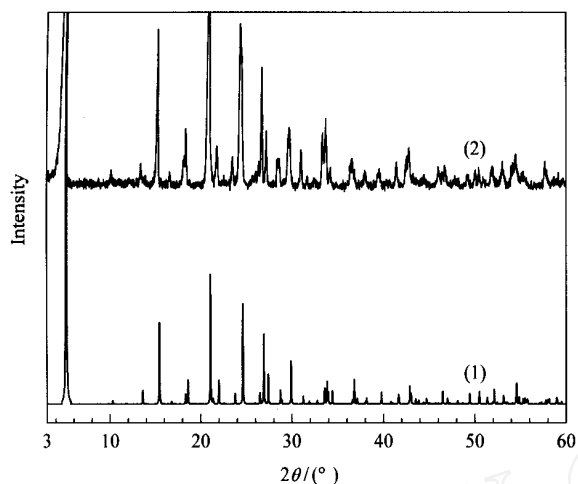


图 2 单晶模拟 XRD 谱与粉末 XRD 谱

Fig 2 XRD pattern simulated from single crystal and XRD pattern collected from powder of -(HDA) ZrP

(1) Simulated data, (2) Experimental data

2.4 -(HDA) ZrP 的红外光谱

图 3 为 -(HDA) ZrP 晶体的红外光谱.在 1 550 和 1 620 cm^{-1} 附近出现两个特征吸收峰,它们分别归属为 CH_2 和 NH_2 基团的弯曲振动;在 1 100 ~ 900 cm^{-1} 间的宽吸收带归属于 PO_4 基团的反对称伸缩振动,在 560 cm^{-1} 附近的吸收峰由 PO_4 基团的弯曲振动所引起.另外,在 3 300 ~ 2 800 cm^{-1} 间的宽吸收带是二胺分子中 N-H 和 C-H 伸缩振动叠加

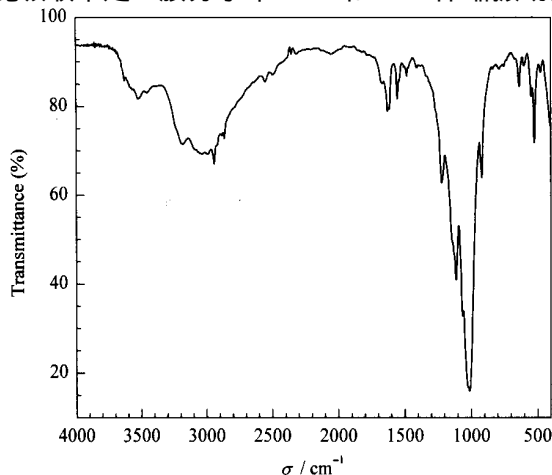


图 3 -(HDA) ZrP 晶体的红外光谱

Fig 3 IR spectrum of -(HDA) ZrP crystal

的结果,在 3 600 ~ 3 300 cm^{-1} 间的吸收带是水分子中 O-H 的伸缩振动.

2.5 -(HDA) ZrP 的热稳定性

-(HDA) ZrP 的失重曲线与差热曲线示于图 4.可以看出,该晶体在 50 ~ 180 °C 间分两段失去层间水:第一段(50 ~ 80 °C)失去晶体结构中 1 个分子水,第二段(80 ~ 180 °C)再失去 0.5 个分子水.两段理论失重之和(7.4%)与实测失重(7.2%)较接近.在 180 ~ 280 °C 间,TG 曲线较为平坦,此后略有下降,而 DTA 曲线有一个较大的吸热峰.由于是在 N_2 气氛中加热,故此吸热峰可能是由于 C-C 键或 C-N 键的断裂吸热产生的.在 280 ~ 400 °C 间,TG 曲线有 5% ~ 7% 的失重,同时 DTA 曲线上有相应的吸热峰.这可能是由于层间的有机胺分解产生的.在 400 ~ 650 °C 间,TG 曲线也有 5% ~ 7% 的失重,而的 DTA 曲线上对应的却是一个放热峰.此失重可能是由于磷酸锆层表面的 HPO_4^{2-} 脱水及有机胺的部分分解,放热过程可能反映了有机胺分解产物与主体之间有某种键合发生.在 650 ~ 1 000 °C 间,TG,DTG 和 DTA 曲线都没有明显的变化.在 1 000 °C 以上,DTA 曲线有两个吸热峰,TG 曲线上有与之对应的两段失重.第一段失重量约为 5.8%,第二段失重过程在 1 200 °C 下尚未完成.在 700 °C 下样品的总失重为 20%,而按照模板剂完全脱出及 HPO_4^{2-} 完全脱水生成焦磷酸锆 ZrP_2O_7 计算,总失重应为 28%.这说明此时生成了较稳定的产物,有机胺在加热过程中不仅仅发生生成不稳定产物的热分解反应.

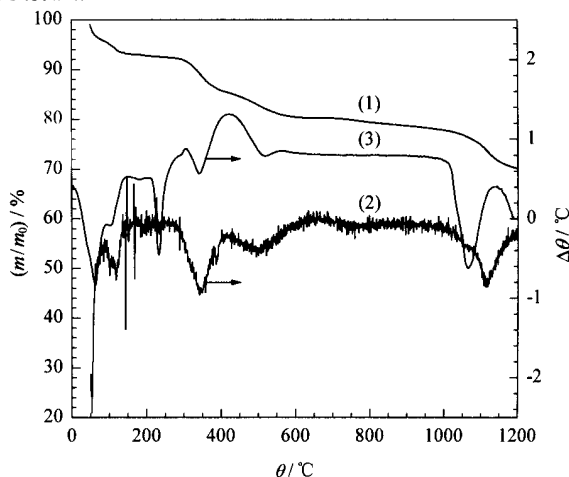


图 4 -(HDA) ZrP 晶体的 TGDTGDTA 曲线

Fig 4 TG-DTG-DTA curves of -(HDA) ZrP crystal

(1) TG, (2) DTG, (3) DTA

由图 5 可以看出, $-(\text{HDA})\text{ZrP}$ 样品在烘干前后的 XRD 谱衍射峰的位置未发生明显变化, 只是强度略有降低. 这说明 $-(\text{HDA})\text{ZrP}$ 晶体的层状结构未发生变化, 且在 220 以前的失重物质应该是水.

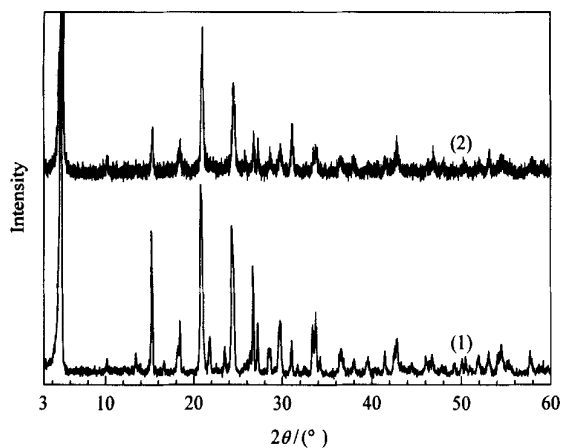


图 5 $-(\text{HDA})\text{ZrP}$ 样品除水前后的 XRD 谱

Fig 5 XRD patterns of $-(\text{HDA})\text{ZrP}$ before and after dehydration at 220 for 5 h
(1) Before dehydration, (2) After dehydration

参 考 文 献

- Clearfield A. *Comments Inorg Chem*, 1990, **10**(2/3): 89
- Alberti G, Casciola M, Costantino U, Vivani R. *Adv Mater*, 1996, **8**(4): 291
- Clearfield A, Stynes J A. *J Inorg Nucl Chem*, 1964, **26**(1): 117
- Clearfield A, Blessing R H, Stynes J A. *J Inorg Nucl Chem*, 1968, **30**(8): 2249
- Clearfield A, Garces J M. *J Inorg Nucl Chem*, 1979, **41**(6): 879
- Clearfield A, Djuric Z. *J Inorg Nucl Chem*, 1979, **41**(6): 885
- Poojary D M, Zhang B L, Dong Y P, Peng G Zh, Clearfield A. *J Phys Chem*, 1994, **98**(51): 13616
- Alberti G, Marmottini F, Cavalaglio S, Severi D. *Langmuir*, 2000, **16**(9): 4165
- Costantino U. *J Chem Soc, Dalton Trans*, 1979, (2): 402
- Alberti G, Costantino U. *J Inorg Nucl Chem*, 1978, **40**(6): 1113
- Kumar C V, Chaudhari A. *J Am Chem Soc*, 2000, **122**(5): 830
- Behrendt D, Beneke K, Lagaly G. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1976, **15**(9): 544
- Poojary D M, Shpeizer B, Clearfield A. *J Chem Soc, Dalton Trans*, 1995, (1): 111
- 杜以波 (Du Y B), Evans D G, 孙鹏, 周子牛, 段雪. *石油学报 (石油加工)* (Sun P, Zhou Z N, Duan X. *Acta Petrol Sin (Petrol Process Sect)*), 2000, **16**(2): 68
- 吴毓敏, 徐金锁, 唐颐, 高滋. *化学学报* (Wu Y M, Xu J S, Tang Y, Gao Z. *Acta Chim Sin*), 1998, **56**(11): 1099
- Shpeizer B G, Sylvester P, Cahill R A, Clearfield A. *Chem Mater*, 1999, **11**(5): 1201
- Perez-Reina F J, Rodriguez-Castellon E, Jimenez-Lopez A. *Langmuir*, 1999, **15**(24): 8421
- Alberti G, Cavalaglio S, Dionigi C, Marmottini F. *Langmuir*, 2000, **16**(20): 7663
- Poojary D M, Zhang B L, Clearfield A. *J Chem Soc, Dalton Trans*, 1994, (16): 2453
- Hursthouse M B, Malik K M A, Thomas J M, Chen J, Xu J, Song T, Xu R. *Russ Chem Bull*, 1994, **43**(11): 1787
- Kemnitz E, Wloka M, Trojanov S, Stiewe A. *Angew Chem, Int Ed Engl*, 1996, **35**(22): 2677
- Wloka M, Troyanov S I, Kemnitz E. *J Solid State Chem*, 1998, **135**(2): 293
- Wloka M, Troyanov S I, Kemnitz E. *J Solid State Chem*, 2000, **149**(1): 21
- Sung H H, Yu J H, Williams I D. *J Solid State Chem*, 1998, **140**(1): 46
- Serre C, Taulelle F, Ferey G. *Solid State Sci*, 2001, **3**(5): 623
- Wang D, Yu R, Kumada N, Kinomura N. *Chem Mater*, 2000, **12**(4): 956

(Ed WGZh)