

## 高热稳定性高有序性中孔 Zr-P-Al 材料的合成

刘子玉<sup>1,2</sup>, 齐 越<sup>1</sup>, 张 莹<sup>1,2</sup>, 曲丽红<sup>1,2</sup>, 桑石云<sup>1,2</sup>, 刘中民<sup>1</sup>

(1 中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁大连 116023; 2 中国科学院研究生院, 北京 100039)

**摘要:** 以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为模板剂,采用水热法合成了中孔氧化锆,依次用磷酸和水合氯化铝溶液对其进行后续处理,得到了具有高热稳定性、高有序性的中孔 Zr-P-Al 材料. 样品的 XRD,TEM 和氮气物理吸附测试结果表明,反应凝胶中的水量和陈化条件对样品结构有很大影响. 当反应凝胶配比为  $Zr(SO_4)_2$ :CTAB:H<sub>2</sub>O = 1:0.27:240 时,所得样品具有较规整的六方结构. 此样品经磷酸处理后,有序程度进一步提高. 将磷酸处理过的样品再用水合氯化铝溶液处理,得到的材料具有典型的中孔特征和很高的热稳定性. 最终产物经过 700 ℃ 焙烧后具有 416 m<sup>2</sup>/g 的比表面积,孔容积较大,孔径分布均匀,800 ℃ 焙烧后其比表面积仍可达到 227 m<sup>2</sup>/g. 样品的高稳定性来源于锆、磷和铝之间的相互作用.

**关键词:** 锆, 磷, 铝, 中孔材料, 后处理, 热稳定性, 长程有序性, 水热合成

**中图分类号:** O643 **文献标识码:** A

## Synthesis of Well-Ordered Mesoporous Zr-P-Al Material with Remarkable High Thermal Stability

LIU Ziyu<sup>1,2</sup>, QI Yue<sup>1</sup>, ZHANG Ying<sup>1,2</sup>, QU Lihong<sup>1,2</sup>, SANG Shiyun<sup>1,2</sup>, LIU Zhongmin<sup>1\*</sup>

(1 Dalian Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China;  
2 Graduate School of The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

**Abstract:** A well-ordered mesoporous Zr-P-Al material with high thermal stability (up to 800 ℃) was synthesized using cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as template by hydrothermal synthesis together with a two-step post-synthetic treatment. The samples were characterized by XRD, TEM and N<sub>2</sub> adsorption methods. It was found that the water amount in the starting gel system and the subsequent aging conditions greatly affected the structure of the material. With the gel composition of  $Zr(SO_4)_2$ :CTAB:H<sub>2</sub>O = 1:0.27:240 and aging at 80 ℃ for 4 h, a hexagonal zirconium oxide-sulfate was synthesized, which presented better long-range order after treated with phosphoric acid solution. Further treated with AlCl<sub>3</sub> solution, a mesoporous material with high thermal stability was prepared. The final material had a high surface area of 416 m<sup>2</sup>/g, regular pores with narrow pore size distribution and high pore volume after calcination at 700 ℃. Even after calcination at 800 ℃, the material still kept a BET area of 227 m<sup>2</sup>/g and the pore size distribution curve centered at 3.2 nm. The interaction among Zr, P and Al was suggested to be responsible for the thermal stability of the mesoporous material.

**Key words:** zirconium, phosphorus, aluminium, mesoporous material, post-synthetic treatment, thermal stability, long-range order, hydrothermal synthesis

将 M41S 的合成机理应用于金属氧化物,可以合成出具有类似结构的金属氧化物中孔材料<sup>[1~4]</sup>. 氧化锆具有酸碱两种活性中心及良好的离子交换性能,是一种理想的多功能催化剂. 合成高比表面积

的中孔氧化锆是中孔金属氧化物的研究热点之一.

中孔氧化锆的合成可以采用多种表面活性剂为模板剂<sup>[5]</sup>,其中比较常用的是阳离子表面活性剂<sup>[6]</sup>. 中孔氧化锆的热稳定性较差,除掉模板剂后

收稿日期: 2004-08-30. 第一作者: 刘子玉, 男, 1973 年生, 博士研究生.

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

结构容易倒塌。人们尝试过多种方法来提高中孔氧化锆的热稳定性,其中加入  $\text{SO}_4^{2-}$  或  $\text{PO}_4^{3-}$  等稳定剂效果较好<sup>[7,8]</sup>,但除了 Huang 等<sup>[7]</sup>的工作外,很少有热稳定性达到 600 °C 以上的报道,而且以 CTAB 为模板剂合成的样品,孔径一般达不到中孔范围。在氧化锆合成体系中加入 Cr, Ce 或 Y<sup>[9,10]</sup>等组分也可以提高其热稳定性。Mamak 等<sup>[11~13]</sup>合成的 metal-Y-Zr 固溶体经 800 °C 焙烧后,其 XRD 谱在低角度区域存在一个弱衍射峰,但无吸附数据。最近 Cassiers 等<sup>[14]</sup>将合成的氧化锆用氨水进行处理,从而限制了氧化锆孔壁粒子的晶化,提高了样品的缩合度,所得样品经 800 °C 焙烧后有一定的比表面积,但样品的长程有序性不高,孔径分布很宽。到目前为止,还没有中孔氧化锆经 800 °C 焙烧后仍能保持高有序性和高比表面积的报道。

后处理加铝法曾被用于提高 MCM-41 的稳定性<sup>[15,16]</sup>,也能提高  $\gamma$ -磷酸锆的稳定性并增加其比表面积<sup>[17]</sup>,但将该法用于中孔氧化锆的合成还未见报道。另外,中孔氧化锆的合成多集中于考察表面活性剂的种类、表面活性剂与锆的比例以及晶化条件,却很少考察水量和陈化条件的影响。本实验以硫酸锆和 CTAB 为原料,系统地考察了初始凝胶中的水量、陈化温度及陈化时间对中孔氧化锆结构的影响,并依次用磷酸溶液和氯化铝溶液对氧化锆进行处理,考察了后处理方法对产物稳定性的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 样品的合成

将固体  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (CP, 北京刘李店化工厂) 与 CTAB (AR, 天津科密欧化学试剂开发中心) 混合并加入一定量的水,得到  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{CTAB} \cdot \text{H}_2\text{O}$  摩尔比为  $1 : 0.27 : x$  ( $x = 60 \sim 450$ ) 的凝胶。将此凝胶在不同温度下陈化一段时间后转移到带聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,在 100 °C 下静态晶化 50 h。冷却后固液分离,用去离子水将产物洗至中性,干燥后即制得中孔氧化锆原粉,记为 MZ。

将 MZ 与 0.25 mol/L 的磷酸 (AR, 沈阳联邦试剂厂) 溶液混合,控制液固比例为 20 ml/g,室温下搅拌 2 h 后分离并干燥,得到的样品记为 MZP。取 1 g MZP 与 100 ml 的 0.1 mol/L 乙胺 (CP, 北京化工厂, 33%) 溶液混合,室温下搅拌 24 h,然后加入 300 ml 0.2 mol/L 的  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (AR, 沈阳试剂三厂) 溶液,搅拌 0.5 h 后缓慢加入 0.2 mol/L 的 NaOH

(AR, 沈阳联邦试剂厂) 溶液,直到 pH 约为 4.2。将得到的混合物于 95 °C 下回流 40 h,冷却后经洗涤、干燥即得到最终产物,记为 Al-MZP。将样品置于马弗炉中缓慢升温到 500 ~ 800 °C,焙烧 6 h。

### 1.2 样品的表征

XRD 分析在日本理学 D/max-rB 型 X 射线衍射仪上进行, Cu K 辐射源,电压 30 ~ 40 kV,电流 40 ~ 50 mA,根据样品主衍射峰与结晶度最好的样品主衍射峰峰高之比确定相对结晶度。氮气吸附等温线采用 Micromeritics 2010 型物理吸附仪在 -196 °C 下测定,测定前样品于 350 °C 真空脱气处理至少 4 h。样品的比表面积通过 BET 方法求得,孔径及孔径分布由 BJH 方法计算。TEM 观察在日本 JEOL JEM-2000 EX 型透射电子显微镜上进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 合成条件的优化

#### 2.1.1 水量的影响

图 1 为不同水锆比合成的 MZ 样品的 XRD 谱。图中在低角度区域出现衍射峰,说明样品具有中孔结构。在  $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Zr}) = 60 \sim 240$  时,随着水含量的增加,样品的主衍射峰逐渐变强变尖,而当  $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Zr}) > 240$  时,样品的主衍射峰强度逐渐减弱并宽化。 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Zr}) = 60 \sim 240$  时,  $d$  值随着水量的增加而增大,说明样品的晶胞参数逐渐增大,在  $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Zr}) = 240$  时达到最大值,此时除了主衍射峰外还可以看到另外两个衍射峰,而且其衍射角的正弦平方比符合  $\sin^2 \theta_1 : \sin^2 \theta_2 : \sin^2 \theta_3 = 1 : 3 : 4$ ,说明此样品具有二维六方结构。这三个衍射峰分别归

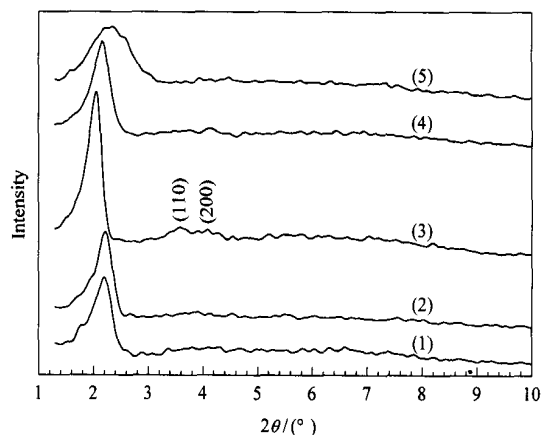


图 1 不同水锆比合成的 MZ 样品的 XRD 谱

Fig 1 XRD patterns of mesoporous zirconia (MZ) synthesized at different  $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Zr})$  ratios  
 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Zr})$ : (1) 60, (2) 120, (3) 240, (4) 300, (5) 450

属于 (100), (110) 和 (200) 衍射面. Ciesla 等<sup>[18]</sup>认为,这种结构的样品具有圆柱形的规则孔道,孔道内充满了表面活性剂,孔壁由  $ZrO_x(SO_4)_{2-x}$  组成. 本文中若非特别提及,均采用  $n(H_2O)/n(Zr) = 240$ .

### 2.1.2 陈化温度的影响

在溶胶-凝胶过程中,陈化是一个重要的过程. 样品的结构取决于凝胶配比,同时还受限于随后的陈化条件,因为陈化阶段仍存在样品结构的形成过程<sup>[19]</sup>. 图 2 为反应凝胶在不同温度陈化 2 h 后水热晶化所合成样品的 XRD 谱. 可以看出,25 ℃ 陈化的样品只有一个相对较弱而且较宽的 (100) 衍射峰,没有高级衍射峰,说明此时样品的长程有序性较差. 当反应凝胶在 50 ℃ 陈化后, (100) 衍射峰强度大大增强,高级衍射峰 (110) 和 (200) 开始出现,说明样品的结构趋于完善,而且  $d$  值也有所增大. 70 ℃ 陈化后得到的样品同样可以看到三个衍射峰,但 (100) 衍射峰更强,  $d$  值也更大. 反应凝胶经 80 ℃ 陈化后,虽然  $d$  值不再增大,但样品具有更强的衍射峰,说明此样品具有更规整的中孔结构.

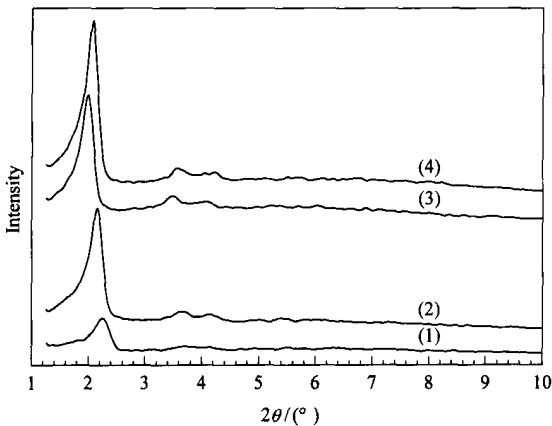


图 2 不同温度陈化后合成的 MZ 样品的 XRD 谱  
Fig 2 XRD patterns of MZ samples synthesized after aging at different temperatures (aging time 2 h)  
(1) 25 ℃, (2) 50 ℃, (3) 70 ℃, (4) 80 ℃

### 2.1.3 陈化时间的影响

所有经 80 ℃ 陈化的 MZ 样品均在低角度区域出现 (100), (110) 和 (200) 三个衍射峰,说明样品均具有较好的长程有序性,但各样品的 (100) 衍射峰强度有较大差别. 图 3 为 80 ℃ 下陈化不同时间后 MZ 样品的相对结晶度. 从图中可以看出,当陈化时间从 1 h 增加到 4 h 时,样品的相对结晶度增加较快,而当陈化时间超过 4 h 后,样品的相对结晶度则变化较小. 因此,为得到结晶度好的样品,应将反应凝

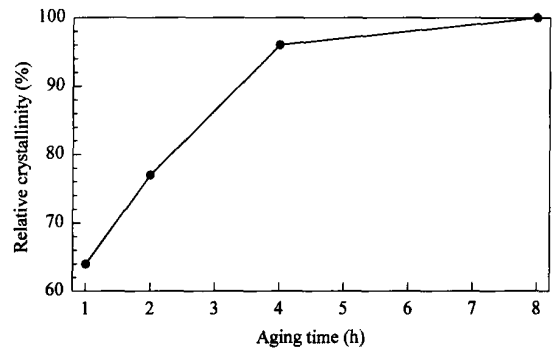


图 3 陈化时间对 MZ 样品相对结晶度的影响  
Fig 3 Effect of aging time on the relative crystallinity of MZ samples (aging temperature 80 ℃)

胶在 80 ℃ 至少陈化 4 h.

### 2.2 磷酸及铝盐后处理的影响

所有的 MZ 样品经 400 ℃ 焙烧后,其 XRD 谱在低角度区域无任何衍射峰,样品的热稳定性差,焙烧后其中孔结构完全倒塌. 为提高其热稳定性,依次将 MZ 样品用磷酸和铝盐处理,得到的 MZP 和 Al-MZP 样品的 XRD 谱见图 4. 经磷酸处理后,样品的 (100) 衍射峰强度增加,高级衍射峰更加明显,说明磷酸处理提高了样品的长程有序性. 这是因为,与硫酸根相比,磷酸根与锆复合的能力更高<sup>[20]</sup>,处理后磷酸根部分取代了 MZ 中的硫酸根,同时使氧化锆中没有完全缩合的 Zr-OH 与磷酸根缩合,从而提高了样品的缩合度和有序性.

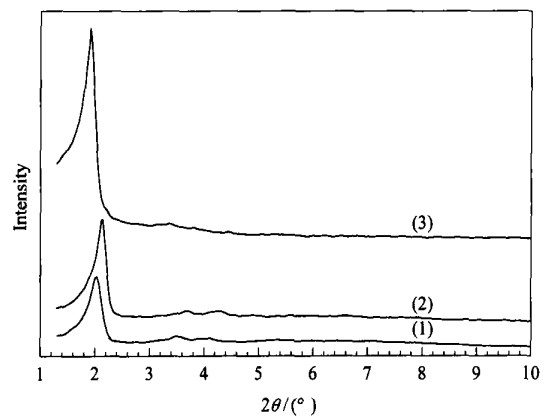


图 4 不同样品的 XRD 谱  
Fig 4 XRD patterns of different samples (aging at 80 ℃ for 4 h)  
(1) MZ, (2) MZ treated with  $H_3PO_4$  (MZP),  
(3) MZP treated with  $AlCl_3$  (Al-MZP)

从图 5 (a) 中,特别是图中圆环区域内可以看出,MZ 样品具有六方结构,但整体有序程度不高,这可能是由样品的缩合度比较低造成的. 磷酸处理

后,具有六方结构的区域大大增加,孔的排列更加有序(图 5(b)),说明处理后样品的有序程度增大,这与 XRD 分析的结论相一致.从图 5(b)中观测到的晶胞参数  $a_0 = 4.6 \text{ nm}$ ,也与从 XRD 数据计算得到的  $a_0 = 4.7 \text{ nm}$  ( $a_0 = 2d/\sqrt{3}$ )基本相同.

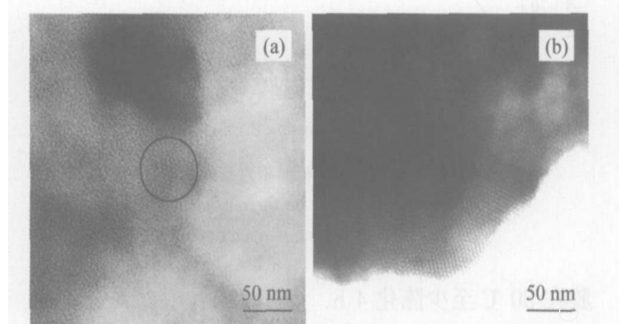


图 5 MZ 和 MZP 样品的 TEM 表征  
Fig 5 TEM images of MZ (a) and MZP (b)

铝可以和磷生成多种骨架结构,特别是当 pH 约为 4.2 时,  $\text{Al}^{3+}$  可以形成 keggin 结构的聚合物  $\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}(\text{Al}_{13})$ ,聚合物自身所具有的羟基和水分子是活性位<sup>[21]</sup>,可与 MZP 样品中的磷发生交联,使铝进入 MZP 样品中,从而带来新的性质.经过铝盐处理后,XRD 谱上的(100)衍射峰的强度大大增加,高级衍射峰仍然存在(图 4(3)),说明铝的加入促进了结构的完整性.与 MZP 相比,Al-MZP 的(100)衍射峰向低角度移动,说明铝处理后样品的  $d$  值进一步增大,从而使  $a_0$  更大,增加了其孔径在中孔范围内的可能性.

### 2.3 样品的热稳定性

焙烧后样品的氮吸附等温线见图 6,不同温度焙烧后样品的孔结构参数列于表 1.从图 6(a)中可以看出,焙烧后 MZP 样品的氮吸附量非常小,比表面积( $8 \text{ m}^2/\text{g}$ ,表 1)也非常低,说明其孔结构已经倒塌.这是因为后处理时磷酸的浓度较低,少数的磷酸根不足以稳定氧化锆样品.这与 Chen 等<sup>[22]</sup>的报道不同,他们在相似条件下得到的样品 600 下仍结构稳定而且孔排列有序.这可能是由于合成条件的不同或所用硫酸锆纯度的不同造成的.当 MZP 样品经铝处理并在 500 焙烧后,样品呈现出典型的 IV 型等温线,其 BET 表面积由原来的  $8 \text{ m}^2/\text{g}$  剧增到  $462 \text{ m}^2/\text{g}$ ,孔容也增加到  $0.357 \text{ cm}^3/\text{g}$ .吸附等温线中存在两个吸附突跃,相对压力  $p/p_0 < 0.05$  时的吸附突跃是由氮气在孔壁表面上单层分布引起的,而不是存在微孔的缘故<sup>[23]</sup>.  $p/p_0 = 0.2 \sim 0.4$

时出现了由氮气的毛细凝聚现象引起的吸附突跃,说明此材料可归属为中孔.从图 6(b)中可以看出,样品的孔径分布很窄,其最可几孔径为 2.9 nm. Corma<sup>[24]</sup>在以氮气为吸附质测定 MCM-41 的孔结构时发现,若孔径在 2.5 ~ 4.0 nm 范围内,则吸附等温线没有滞后环. Al-MZP 样品的孔径在此范围内,吸附等温线也没有滞后环.

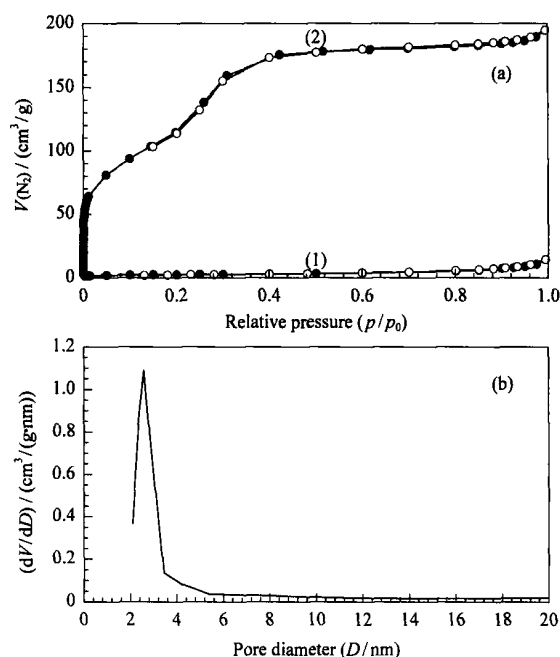


图 6 MZP 和 Al-MZP 的氮气吸附等温线  
Fig 6  $\text{N}_2$  adsorption isotherms (a) of MZP (1) and Al-MZP (2) and pore size distribution of Al-MZP (b)  
(Calcined at 500 for 6 h)

从表 1 可以看出,样品的比表面积和孔容积在 700 前变化很小,在 700 ~ 800 变化较大.随着焙烧温度的升高,样品的孔径由 2.9 nm 逐渐增加到 3.2 nm,这是由高温焙烧时样品表面的羟基脱水缩合而引起孔壁变薄造成的.经 600 焙烧后,样品的比表面积为  $412 \text{ m}^2/\text{g}$ ,孔容为  $0.338 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,700 焙烧后的结果与此相近.值得注意的是,经

表 1 不同样品的孔结构参数

Sample	Calcination temperature (°C)	Surface area ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Pore volume ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Pore size (nm)
MZP	500	8	—	—
Al-MZP	500	462	0.357	2.9
Al-MZP	600	412	0.338	3.0
Al-MZP	700	416	0.314	2.7
Al-MZP	800	227	0.160	3.2

800 焙烧后 Al-MZP 仍能保持  $227 \text{ m}^2/\text{g}$  的比表面积,这可能是目前报道的此焙烧温度下中孔氧化锆材料所具有的最大比表面积。

为进一步考察 Al-MZP 的热稳定性,对不同温度焙烧后的样品进行 XRD 分析,结果如图 7。可以看出,随着焙烧温度的提高,样品的衍射峰逐渐向高角度移动,说明其晶胞参数逐渐变小。这是由模板剂的脱除以及表面羟基的高温缩合引起的骨架收缩,在焙烧后的 MCM-41 样品中也观察到了类似的现象<sup>[25]</sup>。经 500 和 600 焙烧后,样品的 XRD 谱中除了(100)衍射峰外,还可以看到(110)衍射峰,说明后处理方法不仅提高了样品的热稳定性,同时也提高了样品的有序性。由于 MZP 样品焙烧后结构倒塌,所以 Al-MZP 样品的高热稳定性和高有序性可能是由 Zr、P 及 Al 之间的相互作用引起的。

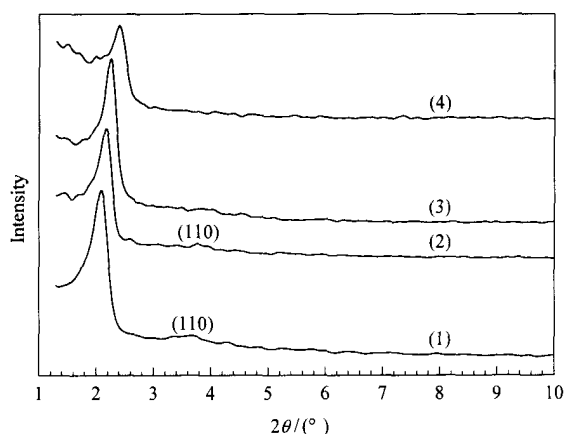


图 7 不同温度焙烧的 Al-MZP 样品的 XRD 谱

Fig 7 XRD patterns of Al-MZP calcined at different temperatures (1) 500, (2) 600, (3) 700, (4) 800

### 3 结论

将水热法与两步后处理过程结合起来,得到了具有高热稳定性和高有序性的中孔 Zr-P-Al 材料。在水热合成 MZ 时,凝胶中的水量以及陈化条件对样品结构有很大影响。磷酸溶液和氯化铝溶液的后处理过程大大提高了材料的热稳定性。最终产物经 800 焙烧后,其比表面积仍高达  $227 \text{ m}^2/\text{g}$ 。本实验方法也可以用于提高其他中孔氧化物的热稳定性,如中孔氧化钛和氧化镍等。

### 参 考 文 献

1 Antonelli D M, Ying J Y. *Chem Mater*, 1996, **8**(4): 874

- 2 Antonelli D M, Ying J Y. *Angew Chem, Int Ed*, 1995, **34**(18): 2014
- 3 Yang P D, Zhao D Y, Margolese D I, Chmelka B F, Stucky G D. *Nature*, 1998, **396**(6707): 152
- 4 Huo Q S, Margolese D I, Ciesla U, Feng P Y, Gler T E, Sieger P, Leon R, Petroff P M, Schüh F, Stucky G D. *Nature*, 1994, **368**(6469): 317
- 5 Suh Y W, Lee J W, Rhee H K. *Solid State Sci*, 2003, **5**(7): 995
- 6 Shen S D, Tian B Z, Yu C Z, Xie S H, Zhang Z D, Tu B, Zhao D Y. *Chem Mater*, 2003, **15**(21): 4046
- 7 Huang Y Y, McCarthy T J, Sachtler W M H. *Appl Catal A*, 1996, **148**(1): 135
- 8 Boyse R A, Ko E I. *Catal Lett*, 1996, **38**(3-4): 225
- 9 Kim J M, Shin C H, Ryoo R. *Catal Today*, 1997, **38**(2): 221
- 10 Crepaldi E L, Soler-Illia G J D A, Bouchara A, Grosso D, Durand D, Sanchez C. *Angew Chem, Int Ed*, 2003, **42**(3): 347
- 11 Mamak M, Coombs N, Ozin G. *J Am Chem Soc*, 2000, **122**(37): 8932
- 12 Mamak M, Coombs N, Ozin G. *Adv Mater*, 2000, **12**(3): 198
- 13 Mamak M, Coombs N, Ozin G. *Chem Commun*, 2002, (20): 2300
- 14 Cassiers K, Linssen T, Aerts K, Cool P, Lebedev O, Van Tendeloo G, Van Grieken R, Vansant E F. *J Mater Chem*, 2003, **13**(12): 3033
- 15 Shen S C, Kawi S. *Langmuir*, 2002, **18**(12): 4720
- 16 Shen S C, Kawi S. *Chem Lett*, 1999, (12): 1293
- 17 Xu J S, Gao Z. *Microporous Mesoporous Mater*, 1998, **24**(4-6): 213
- 18 Ciesla U, Schacht S, Stucky G D, Unger K K, Schüh F. *Angew Chem, Int Ed*, 1996, **35**(5): 541
- 19 Gavrilov V Y, Zenkovets G A. *Kinet Catal*, 2000, **41**(4): 561
- 20 Livage J, Henry M, Sanchez C. *Progr Solid State Chem*, 1988, **18**(4): 259
- 21 Holland B T, Isbester P K, Blanford C F, Munson E J, Stein A. *J Am Chem Soc*, 1997, **119**(29): 6796
- 22 Chen H R, Shi J L, Hua Z L, Ruan M L, Yan D S. *Mater Lett*, 2001, **51**(3): 187
- 23 Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, Vartuli J C, Beck J S. *Nature*, 1992, **359**(6397): 710
- 24 Corma A. *Chem Rev*, 1997, **97**(6): 2373
- 25 Janicke M, Kumar D, Stucky G D, Chmelka B F. *Stud Surf Sci Catal*, 1994, **84**: 243

(Ed ChRH)