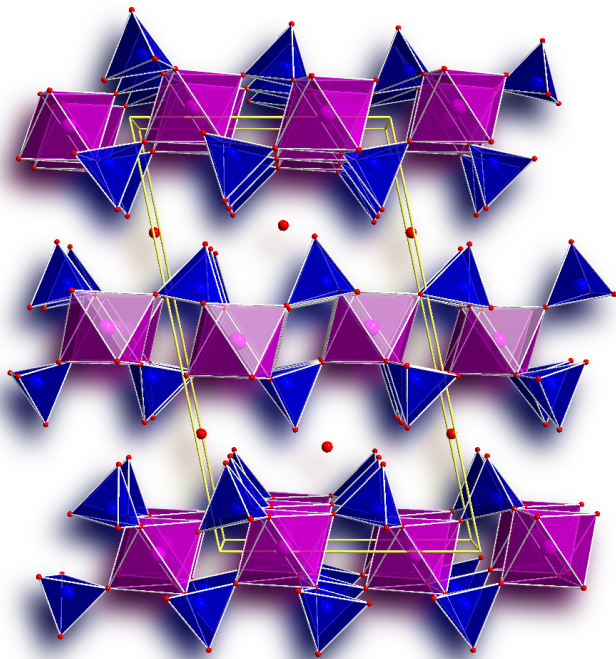


FOSFATI E FOSFONATI DI ZIRCONIO

Sali acidi cristallini dei metalli tetravalenti con struttura lamellare sono materiali molto interessanti per le loro proprietà di scambio e perché possono operare ad elevate temperature, anche in presenza di radiazioni o agenti ossidanti, senza apprezzabile degradazione. Un esempio è il fosfato di zirconio di tipo α (α -ZrP), un solido lamellare molto versatile e con speciali caratteristiche che lo rendono estremamente interessante dal punto di vista applicativo.

La formula è $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, mentre la sua struttura lamellare è costituita da una disposizione planare di atomi di Zr con simmetria pseudoesagonale al centro dello strato e da gruppi HPO_4 , posti alternativamente sopra e sotto il piano, che coordinano ciascuno tre diversi atomi metallici. L'impacchettamento delle lamelle crea delle cavità di tipo zeolitico ognuna delle quali viene occupata da una molecola di acqua. Tra le lamelle non ci sono legami a idrogeno e le forze che tengono insieme gli strati sono di tipo Van der Waals. La debole natura di tali forze facilita lo scambio ionico, l'intercalazione di specie guest nella regione interstrato e in opportune condizioni l'esfoliazione in singole lamelle di tale materiale.



Dati cristallografici:

Space group P21/n

$a = 9.060 \text{ \AA}$

$b = 5.297 \text{ \AA}$

$c = 15.414 \text{ \AA}$

$\alpha = \beta = 90^\circ$

$\gamma = 101.71^\circ$

Fig. 1: Struttura e dati cristallografici di α -ZrP

Il nostro metodo di sintesi permette di ottenere il fosfato di zirconio con elevata purezza e con differente grado di cristallinità. Attraverso la sostituzione isotattica di un tetraedro HPO_4 con un building-block diverso è possibile modulare e modificare le proprietà chimico-fisiche di α -ZrP. Introducendo ad hoc gruppi funzionali è possibile conferire al solido nuove e speciali proprietà.

I fosfonati di tipo α sono filler attivi nel campo dei nanocompositi polimerici. Essi possono essere esfoliati in singole lamelle aventi spessore dell'ordine di un nanometro. È possibile funzionalizzare tali materiali introducendo nella regione interstrato gruppi organici che ne aumentano la compatibilità con i polimeri. Inoltre questi composti hanno la capacità di intercalare le catene polimeriche nella regione interstrato rendendo facile una buona e omogenea dispersione del filler inorganico nelle matrici polimeriche.

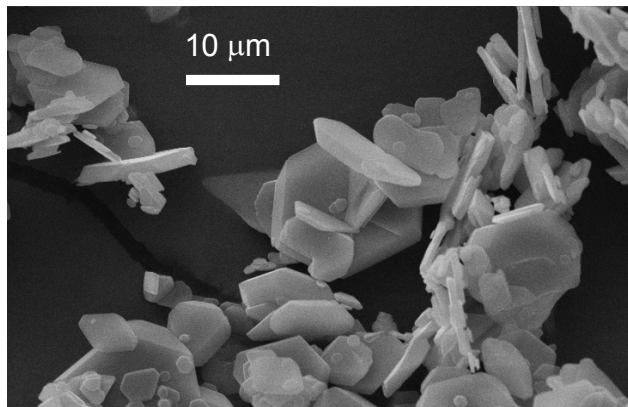


Fig. 2: Immagine SEM dei cristalli di α -ZrP e della dispersione colloidale in soluzione acquosa delle lamelle

Vista la loro grande versatilità, i fosfati/fosfonati di zirconio trovano numerose applicazioni in campo industriale, sia tal quali che opportunamente modificati.

α -ZrP e le sue forme ioniche trovano applicazione nel campo della catalisi, come supporti nella cromatografia gas-solido o su strato sottile e conduttore protonico in microcristalli e membrane.

I fosfonati di zirconio funzionalizzati ad hoc con specifici gruppi possiedono speciali proprietà che ne permettono l'uso nel campo dei filler di compositi polimerici e di membrane a conducibilità protonica, candidate ideali per la realizzazione di membrane ad elettrolita polimerico per celle a combustibile alimentate ad idrogeno (PEMFCs).

Un interessante derivato organico è il composto $\text{Zr}(\text{O}_3\text{POH})(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H})$, in cui la presenza del gruppo elettronegativo $-\text{PO}_3$ attaccato all'anello benzenico conferisce al gruppo $-\text{SO}_3\text{H}$ proprietà superacide (funzione di Hammett pari a -5). Inoltre l'idrofilicità del gruppo $-\text{SO}_3\text{H}$ facilita anche la formazione di dispersioni colloidali di tale composto in acqua. Questo fosfonato possiede una conducibilità protonica molto elevata (0.1 S/cm) che unita alle sue speciali caratteristiche rende tale materiale uno dei migliori conduttori allo stato solido disponibili sul mercato.