具有不同层间距的氧化铝柱层状钛铌酸盐的制备

侯文华 颜其洁 彭秉成 傅献彩

(南京大学化学系, 南京 210008)

关键词: 层状钛铌酸盐, 层柱状, 氧化铝, 层间距

层柱金属氧化物是近年来受到人们普遍重视的一类新型多孔材料^[1-3]. 与层状粘土^[4]不同, 层状金属氧化物通常无遇水膨胀性. 因此, 要制备热稳定的无机氧化物柱层状金属氧化物是比较困难的. 事实上, 目前这方面的研究工作大部分都局限在用有机胺来支撑此类层状金属氧化物^[5-7]. 1989 年, Cheng 等人^[1]首次采用分步交换法制备了具有单一层间距的氧化铝柱层状钛酸盐. 作者也报导了大层间距氧化铝柱层状钛酸盐的制备^[8]. 由于这类材料的主要用途之一是制作分子筛和择形催化剂, 对于不同大小的分子客体就要求具有不同层间距的层柱金属氧化物. 考虑到 Ti 和 Nb 都是十分重要的催化活性组分以及不同的层板结构可能对制备及最终产物结构和性能的影响, 我们选择了 KTiNbO_5 作为起始层板材料, 尝试用分步交换法来制备热稳定的、具有不同层间距的氧化铝柱层状钛铌酸盐. 最近, 我们发现通过改变制备条件可以获得具有不同层间距的氧化铝柱层状钛铌酸盐. 本文首次报导这类新材料的制备.

1 实验部分

KTiNbO_5 按文献^[5]制备. 用 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 交换 KTiNbO_5 得到 HTiNbO_5 . 1g HTiNbO_5 中加入 20mL 50% 的正己胺乙醇溶液, $60\text{ }^\circ\text{C}$ 搅拌 7 天, 离心、乙醇泡洗、烘干得正己胺柱层状钛铌酸盐. 含铝 Keggin 离子的柱化液制备见^[8], 经 ^{27}Al NMR 检测, 其中主要含 $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ 和 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

将正己胺柱层状钛铌酸盐加入到含铝 Keggin 离子的柱化液中进行离子交换反应. 反应结束后, 离心、水洗三次, $60\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干. 考察各种反应条件对制备的影响, 具体的反应条件和相应的样品编号见表 1.

2 结果与讨论

同层状钛酸盐 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 一样^[8], KTiNbO_5 也具有典型的层状结构^[5]. 合成的 KTiNbO_5 和 HTiNbO_5 的粉末 X 射线衍射图谱与文献报导的结果基本一致^[5]. KTiNbO_5 的层间距为 0.91nm ($2\theta=9.7^\circ$), 已知 K^+ 的离子半径为 0.15nm , 则 TiNbO_5 层板的厚度应为 0.61nm .

1994-01-25 收到初稿, 1994-02-26 收到修改稿. 联系人: 侯文华.

图 1 正己胺柱层状钛铌酸盐的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of layered *n*-hexylammonium titanoniobate
a-room temperature; b-300 °C, 2h;
c-500 °C, 2h

图 2 正己胺柱层状钛铌酸盐同铝 Keggin 离子反应产物的 XRD 谱图

Fig.2 XRD patterns of the reaction product of *n*-hexylammonium titanoniobate with Keggin ions
a-room temperature; b-300 °C, 2h;
c-500 °C, 2h; d-700 °C, 2h.

从图 1a 可知, HTiNbO₅ 同正己胺反应后层间距由原来的 0.88nm($2\theta=10.1^\circ$) 增加到 2.27nm($2\theta=3.9^\circ$), 说明正己胺已进入到 HTiNbO₅ 的层间从而将层板撑开。元素分析表明, HTiNbO₅ 层间 65% 的离子交换位为有机铵离子占据。从图 1 还可以看出, 层状的正己胺钛铌酸盐不耐高温, 300 °C 热处理导致层间距由原来的 2.27nm 下降到 1.64nm($2\theta=5.4^\circ$)(图 1b), 说明层间的部分正己胺离子发生了分解。500 °C 处理后代表层间距的 (002) 面特征衍射峰消失 (图 1c), 表明层状结构已破坏。

表 1 氧化铝柱层状钛铌酸盐的制备条件和层间距 (*d*)

Table 1 Preparation conditions and interlayer distances(*d*) of alumina-pillared layered titanoniobates

Sample	<i>T</i> / °C	Reaction time	Molar ratio of Al/Ti in mixture	Ageing time of pillaring agent, t/day	<i>d</i> /nm (500 °C, 2h)
ALTN-1	30	3 2h	2.1	7	1.23
ALTN-2	30	4days	2.1	7	1.26
ALTN-3	50	32h	2.1	7	1.30
ALTN-4	30	24days	3.4	9	1.38

图 2、3 为不同反应条件下含铝 Keggin 离子柱化液与正己胺柱层状钛铌酸盐进行离子交换反应所得产物的 XRD 谱图。以 ALTN-1 为例, 从图 2 可知, 层状的正己胺钛铌酸盐同含铝 Keggin 离子柱化液交换后层间距由原来的 2.27nm 下降到 2.05nm($2\theta=4.3^\circ$), 代表层间距大小的特征 X 射线衍射峰明显变宽。说明层间的一部分有机铵离子已被 Keggin 离子交换出来, 与 C、H、N 元素分析结果变小相一致。随着处理温度的升高, 残留的有

机铵离子逐渐分解, 相应的层间距也逐渐变小. 结合图 1c 的结果可知, 在 500 °C 处理后, 所得交换产物层间的有机铵离子完全分解, 代之支撑层板的则是由铝 Keggin 离子受热脱水而形成的氧化铝, 此时样品 ALTN-1 的层间距为 1.23nm($2\theta=7.2^\circ$). 继续升温到 700 °C 热处理则导致层状结构的破坏.

图 3 不同反应条件下制得的氧化铝柱层状钛铌酸盐 (500 °C, 2h) 的 XRD 谱图

Fig.3 XRD patterns of alumina-pillared layered titanoniobates(500 °C, 2h) prepared at different reaction conditions

从表 1 和图 3 可以看出, 反应条件的不同导致了产物层间距的差异. 比较样品 ALTN-1 和 ALTN-2 的结果可知, 增加反应时间有利于铝 Keggin 离子与层间有机铵离子的交换. 所以, 样品 ALTN-2 比 ALTN-1 具有更大的层间距. 比较样品 ALTN-3 和 ALTN-1 的结果可知, 反应温度的适当提高可加快铝 Keggin 离子与层间有机铵离子的交换, 因而样品 ALTN-3 的层间距也比 ALTN-1 大. 在以上的基础上进一步改善反应条件所得的样品 ALTN-4 具有最大的层间距 ($d=1.38\text{nm}$, $2\theta=6.4^\circ$). 扣除层板的厚度, 氧化铝在层间充当柱子的高度为 0.77nm. 需要指出的是, 所有样品经 700 °C 焙烧后其层柱结构都遭到破坏. 进一步的结构表征和性能测试正在进之中.

参 考 文 献

- 1 Cheng S, Wang T. *Inorg. Chem.*, **1989**, **28**: 1283
- 2 Landis M E, Aufdembrink B A, Chu P, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, **113**: 3189
- 3 Anderson M W, Klinowski J. *Inorg. Chem.*, **1990**, **29**: 3260
- 4 Figueras F. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **1988**, **2**: 185
- 5 Kikkawa S, Koizumi M. *Mat. Res. Bull.*, **1980**, **15**: 533
- 6 Lambert J F, Deng Z, D'espinoze J B, Fripiat J J. *J. Colloid Interface Sci.*, **1989**, **132**: 325
- 7 Nedjar R, Borel M M, Raveau B. *J. Solid State Chem.*, **1987**, **71**: 451
- 8 侯文华, 颜其洁, 傅献彩. *物理化学学报*, **1994**, **10** (2): 100

Preparation of Alumina-pillared Layered Titanoniobates with Different Interlayer

Distances

Hou Wenhua Yan Qijie Peng Bingcheng Fu Xiancai

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210008)

Abstract A series of alumina-pillared layered titanoniobates with different interlayer distances were first prepared by using a step-wise exchange process. The effect of reaction conditions such as reaction temperature, reaction time, ageing time of pillaring agent, and molar ratio of two reactants was examined. The resultant pillared samples have a range of interlayer distances from 1.23 nm to 1.38nm, and are thermostable over 500 °C.

Keywords: Layered titanoniobate, Pillaring, Alumina, Interlayer distance

《物理化学学报》已发表的文章获奖名单 (四)

序号	作者	文章题目及所刊年、卷(期)、页	获奖名称
4-1	穆绍林	聚苯胺的电导率、电子顺磁共振和磁化率, 1988, 4 (1): 14	扬州大学师范学院优秀科研一等奖
4-2	傅孝愚 丁燕波	β -丙醇酸内酯气相热分解反应的过渡态——从头计算方法研究, 1988, 4 (1): 57	国家教委科技进步二等奖
4-3	李芝芬 黄忆宁 王蕾 徐一慧 刘瑞麟	NaCl、KCl 在 CH ₃ OH+DMF 或 DMSO 混合溶剂中的溶解度, 278、288、298、303、313K, 1988, 4 (2): 177	国家教委科技进步二等奖
4-4	侯正林 顾月婵 傅传补 印永嘉	F ₁₁₄ 双通道激光解离的动力学研究, 1988, 4 (2): 187	山东省科委优秀论文二等奖
4-5	罗勤慧 冯旭东 屠庆云 沈孟长	冠醚配合物热力学性质的研究Ⅶ、无水硝酸铜与若干冠醚在乙腈中的量热滴定, 1988, 4 (2): 212	南京大学首届新星科学奖 (研究生奖)
4-6	洪三国 冯文林 傅孝愚	MINDO/3 研究胞嘧啶异构体间异构化反应 基胞嘧啶与 4-亚氨基-2-巯基胞嘧啶异构反应, 1988, 4 (2): 146	国家教委科技进步二等奖
4-7	胡刚 张九	用 XPS 对 La _{1-x} Sr _x CoO ₃ 的研究Ⅲ、LaCoO ₃ 的还原及表面状态, 1988, 4 (2): 172	长春应用化学研究所理论成果奖
4-8	曾克成 沈联芳 曹天保 吴成泰	苯并氮杂冠醚化合物在氘代氯仿中的溶剂效应的动态 ¹ H NMR 研究, 1988, 4 (3): 244	湖北省化学化工学会优秀论文三等奖