高层间距氧化铝柱层状钛酸盐的制备和表征

侯文华 颜其洁 傅献彩
(南京大学化学系, 南京 210008)

关键词: 高层间距, 氧化铝柱层状钛酸盐, 制备和表征

层柱化合物因其具有独特的大分子吸附和催化等性能而受到人们的高度重视。至今, 人们对层柱粘土和四价金属磷酸盐的制备和表征已作了比较详细和深入的研究^[1-3], 但对一系列以八面体骨架结构为基础的层状金属氧化物的“插入化学”(intercalation chemistry)的研究相对较少, 且大部分工作都局限在用有机胺来支撑此类层状金属氧化物^[4-7]。由于层间的有机物不耐高温, 此类层柱材料在各方面(尤其是催化方面)的应用就受到了很大的限制。合成高热稳定性和大层间距的层柱金属氧化物一直是该领域的研究重点之一。同层状粘土不同, 这类层状金属氧化物没有遇水膨胀性, 因而, 以往用于制备层柱粘土的各种常规方法对它们就不再适用。1989年, Cheng 等人^[8]采用分步交换法首次合成了具有较高热稳定性的氧化铝柱层状钛酸盐。作者在此基础上通过进一步改善各种制备条件, 制得了首例高层间距的、具有较高热稳定性的氧化铝柱层状钛酸盐。本文报导该化合物的制备和初步的结构表征。

1 实验部分

1.1 样品制备

$K_2Ti_4O_9$ 和 $H_2Ti_4O_9$ 的制备见文献^[4], 含铝 Keggin 离子柱化液的制备见文献^[8], 柱化液最终 pH 为 4.4, 在室温陈置 24 天备用。所用柱化液经 ^{27}Al NMR 检测主要含有 $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ Keggin 离子和少量的 $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ 。将 10 g $H_2Ti_4O_9$ 加入到 100 mL 50% 的正己胺乙醇溶液中, 室温连续搅拌三星期, 离心, 用 1:1 乙醇水溶液泡洗三次, 烘干, 得到正己胺柱层状钛酸盐。将 0.25 g 正己胺柱层状钛酸盐加入到 700 mL 含铝 Keggin 离子的柱化液中, 控温在 30 °C 左右, 连续搅拌 8 天。反应结束后离心, 水洗三次, 50 °C 烘干。

1.2 表征

样品的粉末 X 射线衍射 (XRD) 在日产岛津 XD-3A 型 X 射线衍射仪上测定, 采用 Cu 靶和 Ni 滤波片, 用单晶硅校正 2θ 角。比表面和孔径分布测定在美国产 Micromeritics ASAP-2000 型比表面和孔径测定仪上进行。测定前, 样品 (20 ~ 40 目) 先在 350 °C 抽空活化至系统真空度优于 0.2 Pa。

1993-10-12 收到初稿, 1993-11-11 收到修改稿。 联系人: 侯文华。

图 1 正己铵柱层状钛酸盐 XRD 谱
Fig.1 XRD patterns of n-hexylammonium titanate
a-room temperature
b-300 °C, 2h
c-500 °C, 1.5h

图 2 正己铵柱层状钛酸盐同铝 Keggin 离子交换产物的 XRD 谱
Fig.2 XRD patterns of the exchange product of n-hexylammonium titanate with Keggin ions
a-room temperature
b-500 °C, 2h c-700 °C, 2h

2 结果与讨论

所合成的 $K_2Ti_4O_9$ 和 $H_2Ti_4O_9$ 的层间距分别为 0.87 和 0.90 nm. 假定 K^+ 的离子半径为 0.15 nm, 则 $Ti_4O_9^{2-}$ 层板的厚度为 $(0.87-0.15 \times 2)=0.57$ nm. 从图 1a 可知, 正己铵柱层状钛酸盐的层间距为 2.16 nm($2\theta = 4.1^\circ$). 由于层间的正己铵离子不耐高温, 300 °C 热处理就导致层间距骤降到 0.92 nm($2\theta = 9.6^\circ$), 且峰形明显宽化(图 1b). 500 °C 热处理则彻底破坏了层柱结构, XRD 谱图上主要显示 TiO_2 的特征衍射峰(2θ 为 25.3° , 37.8° 和 48.1°)(图 1c).

由图 2a 可知, 正己铵柱层状钛酸盐同含铝 Keggin 离子柱化液反应后层间距由原来的 2.16 nm 下降到 1.84 nm($2\theta = 4.8^\circ$), 特征衍射峰强度也明显减弱. 说明原来层间的部分正己铵离子已被铝 Keggin 离子交换出来. 结合图 1c 和图 2b 的结果可知, 500 °C 热处理一方面赶走了层间残余的有机物, 另一方面则使铝 Keggin 离子脱水形成氧化铝. 因此, 此时所得产物应当是氧化铝柱层状钛酸盐, 其层间距为 1.70 nm($2\theta = 5.2^\circ$). 扣除 $Ti_4O_9^{2-}$ 层板的厚度, 则其中氧化铝充当柱子的高度为 1.13 nm, 比现有文献报导值(0.96 nm)^[8] 大 0.17 nm. 从图 2c 可知, 进一步提高热处理温度至 700 °C 则导致层柱结构的破坏.

比表面测定结果表明, 起始原料 $K_2Ti_4O_9$ 的比表面只有 $3.3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 而所得氧化铝柱层状钛酸盐的比表面为 $72.4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 这是氧化铝作为柱子将 $Ti_4O_9^{2-}$ 层板撑开从而在层间提供许多内孔表面的缘故. 图 3 为 500 °C 焙烧所得氧化铝柱层状钛酸盐的低温(-197

图 3 氧化铝柱层状钛酸盐的 N_2 吸附脱附等温线
Fig.3 Nitrogen adsorption-desorption isotherm of alumina-pillared layered titanate(500 °C, 2h)

°C) 氮气吸附脱附等温线, 图中出现的滞后环清晰地表明该样品为多孔性材料. 孔径分析表明该样品既有微孔, 又有中孔.

参 考 文 献

- 1 Figueras F. *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **1988**,**30**:457
- 2 Alberti G, Costantino U. "Intercalation Chemistry", p.147. Eds. Whittingham M S, Jacobson A J. London: Academic Press, 1982
- 3 Alberti G, Costantino U, Marmottini F, et al. "Pillared Layered Structures: Current Trends and Applications", p.119. Ed. Mitchell I V. London: Elsevier Applied Science, 1990
- 4 Izawa H, Kikkawa S, Koizumi M. *Polyhedron.*, **1983**, **2**(8):741
- 5 Nedjar R, Borel M M, Reveau B.J. *Solid State Chem.*, **1987**,**71**:451
- 6 Reveau B. *Rev. Chim. Miner.*, **1984**,**21**:391
- 7 Kikkawa S, Koizumi M. *Mat. Res. Bull.*, **1980**,**15**:533
- 8 Cheng S, Wang T. *Inorg. Chem.*, **1989**,**28**:1283

Preparation and Characterization of Alumina-pillared Layered Titanate with a High Interlayer Spacing

Hou Wenhua Yan Qijie Fu Xiancai

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210008)

Abstract This note mainly reports a successful preparation of a alumina-pillared layered titanate with a high interlayer spacing through a step-wise exchange process. X-ray diffraction patterns indicate that the resultant alumina-pillared layered titanate has an interlayer spacing of 1.70 nm, which is 0.17 nm higher than that of previously reported, and has a thermal stability over 500 °C. The surface area (N_2 , BET method) of the product is determined to be $72.4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. The N_2 adsorption and desorption isotherm of the product demonstrates that the resultant alumina-pillared layered titanate is porous, with both micropores and mesopores.

Keywords: High interlayer spacing, Alumina-pillared layered titanate, Preparation and characterization