

研究简报

层状金属氧化物的固相合成及性质研究

谢鲜梅

姚以朝

徐文暘

(太原工业大学, 精细化工研究所, 太原 030024)

关键词: 层状金属氧化物 固相反应

许多具有层状结构的物质只在二维方向上存在强的化学键, 相邻层之间以范德华力、氢键及静电等较弱的力结合。目前, 交联粘土的研究^[1]正是致力于以交换或插入方法扩大层间距, 增大表面积来制备大孔分子筛以满足大直径有机分子的催化、吸附等应用要求。但是, 交联粘土的热稳定性较差, 很难适应于工业生产对催化剂的要求, 为此, 对层状原料的开发研究得到人们的普遍重视^[2,3]。本研究利用固相反应, 以适当的金属盐和氧化物为原料, 经过高温焙烧制备出性能优良的层状金属氧化物。

实 验 部 分

以 KNO_3 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 TiO_2 为原料按不同配比混合, 研磨后在 460°C 下焙烧 3 小时, 使盐充分分解, 再经研磨机研磨到均相, 在 1100°C 下高温反应制备出高结晶度、高稳定性的层状金属氧化物 (简称为 K-Co-Ti-LMO)。将合成样品水洗后, 110°C 烘干, 用于性能测试。

结 果 与 讨 论

一. 物相鉴定

K-Co-Ti-LMO 的 XRD 谱图见图 1, 由图可见, 本研究制备的 LMO 与文献报道的 Cs-Mg-Ti-LMO^[4] 属类质同晶体, 它们属正交晶系, 符合 Imm2 空间群。在 K-Co-Ti-LMO 结构中, Co 和 Ti 分别与 O 原子配位形成带负电荷的板层结构, 带正电荷的钾离子填充在其间以达到电荷平衡, 这种钾离子具有一定的离子交换能力, 为 LMO 的进一步交联, 制备大孔分子筛打下基础。

表 1 类质同晶体的晶胞参数

Table 1 Lattice Parameters of Isomorphs			
phase	$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$
Cs-Mg-Ti-LMO	3.827	17.03	2.981
K-Co-Ti-LMO	3.816	15.604	2.973

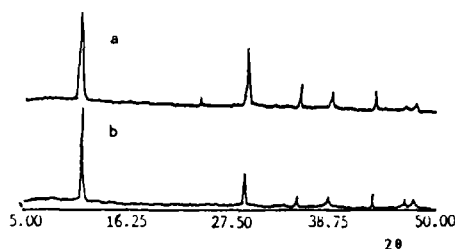


图1 K-Co-Ti-LMO 的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of K-Co-Ti-LMO

a. Cs-Mg-Ti-LMO

b. K-Co-Ti-LMO

由表1可知, 由于K、Co同晶取代了Cs、Mg原子, 使所得到的LMO晶胞参数, 特别是 b 值有一定的收缩作用, 很显然是由于半径较小的钾原子替代了半径较大的铯原子之故。XRD的结果也证明了这一点。

二. 配比、反应温度及反应时间对合成的影响

据文献报道^[5], 层状金属氧化物是一种非化学计量化合物。总结大量实验结果, 得到K-Co-Ti-LMO符合化学式 $K_xCo_{x/2}Ti_{2-x/2}O_4$, $0.8 < x < 1.2$ 。

反应温度是获得高结晶度K-Co-Ti-LMO另一重要因素, 结果见图2。由图可见, 当反应温度低于800℃时, 由于反应物分子不能获得足够的能量以进行离子重排, 得到所需要的层状结构。

在900–1100℃的反应温度之间, 不同反应温度合成的K-Co-Ti-LMO平衡结晶度不同, 并且各自在不同反应时间趋于平衡。

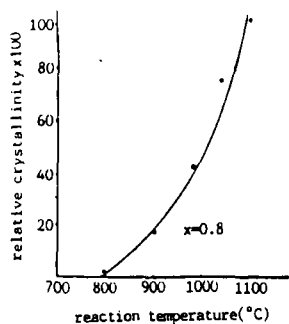


图2 反应温度对结晶度的影响

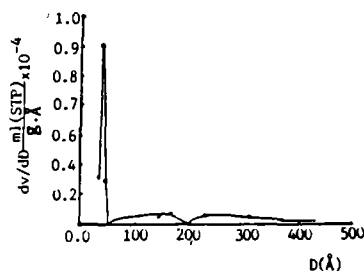
Fig.2 Effect of reaction temperature
on crystallinity

图3 LMO 的孔径分布图

Fig.3 Pore size distribution of LMO

三. K-Co-Ti-LMO 的吸附性能及孔分布测试

K-Co-Ti-LMO 的 N_2 吸附等温线表明, 其吸附行为属BET分类中的第Ⅱ类, 比表面积为 $0.96 m^2/g$ 。图3为K-Co-Ti-LMO的孔分布曲线, 由图可见, 本研究合成样品为小表面、大孔结构物。

四. K-Co-Ti-LMO 的离子交换性能研究

K-Co-Ti-LMO 是否具有离子交换性能, 是它能否用于制备大孔物质的关键。目前, 对于层状金属氧化物的离子交换多以溶液和熔融状态下进行为主^[6], 条件较为苛刻。本研究采用固相交换的方法, 在200℃下通过 NH_4Cl 的扩散达到离子交换的目的。其结果与 NH_4Cl 溶

液交换相同。正己铵离子的交换采用水溶液体系。结果见表2。

表2 离子交换前后 K-Co-Ti-LMO 的 $d(020)$ 值

Table 2 $d(020)$ Value of LMO Before and After Exchanging

sample	lowest X-ray line	
	2 theta	$d(\text{\AA})$
K-Co-Ti-LMO	11.34	7.80
ammonium-LMO	10.10	8.76
hexylammonium-LMO	3.80	23.25

由表2可见, K-Co-Ti-LMO 具有良好的离子交换性能。有机铵离子交换后, 可使其转变为大孔结构, 但由于有机物的存在, 交换产物热稳定性较差, 有待于进一步转化为无机物柱子交联产品, 才能应用于大分子的催化、吸附等过程。此项工作正在进行。

五. 形貌分析



图4 LMO 的 SEM 图

Fig.4 SEM photographs of LMO

a) K-Co-Ti-LMO

b) ammonium-Co-Ti-LMO

K-Co-Ti-LMO 和 ammonium-LMO 均具有完整的层结构, 同时也说明, 离子交换过程并不破坏 LMO 的板层结构, 仅仅改变网面间距。如图4。

根据以上实验, 得到如下结论: 1100℃ 的固相反应可制备纯的 K-Co-Ti-LMO, 合成物具有良好的离子交换性能, 可望作为大孔分子筛的制备原料。

参 考 文 献

- [1] Sterte, J., *Catalysis Today*, 2(2-3), 219-323(1988).
[2] Clearfield, A., Robet, B.D., *Inorg. Chem.*, 27(8), 3237-3240(1988).
[3] Mobil Oil Corporation, WO 8800093(1988).
[4] Mobil Oil Corporation, WO 8800090 (1988).
[5] Reid, A.F., Mumme, W.G., Wadsley, A.D., *Acta Cryst.*, B24, 1228-1233(1968).
[6] England, W.A., Birkett, J.E., Goodenough, T.B., Wiseman, P.J., *J. Solid State Chemistry*, 49, 300-308(1983).

**SOLID STATE SYNTHESIS
AND PROPERTIES OF LAYERED METAL OXIDE**

Xie Xianmei

Yao Yizhao

Xu Wenyang

(Research Institute of Speciality Chemicals, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024)

By using several analytic methods of modern apparatuses such as XRD, SEM and BET etc, the properties of K-Co-Ti-layered-metal-oxide (K-Co-Ti-LMO) prepared firstly have been studied. The effects of different synthetic conditions on crystallinity of LMO were discussed. The LMO shows a better ion exchange property of the K^+ ion with both aqueous and solid NH_4Cl . An X-ray diffractogram indicated pure K-Co-Ti-LMO with refined orthorhombic lattice parameters, $a=3.816\text{\AA}$, $b=15.604\text{\AA}$, $c=2.973\text{\AA}$. After exchanging K-Co-Ti-LMO with ammonium and hexylammonium, the $d(020)$ value of LMO increased from $7.80\text{\AA}$ to $8.76\text{\AA}$ and $23.25\text{\AA}$ individually. K-Co-Ti-LMO may be used in preparing large pore catalysts.

Keywords: layered metal oxide solid state reaction