

柱撑阴离子粘土的合成、表征及催化性能研究

I. ZnAl-SiW₁₁ 及 ZnAl-SiW₁₁Z 的合成

胡长文* 贺庆林 王恩波

(东北师范大学化学系, 长春 130024)

采用水热合成及离子交换方法将缺位及单取代型 Keggin 结构钨硅杂多含氧酸根 SiW₁₁O₃₉⁸⁻ 及 SiW₁₁O₃₉Z(H₂O)⁶⁻ 嵌入 Zn-Al 型阴离子粘土层间, 得到了大层间距的新型层柱状微孔材料 ZnAl-SiW₁₁ 及 ZnAl-SiW₁₁Z (Z = Co²⁺, Ni²⁺ 和 Cu²⁺), XRD 与 IR 测试结果表明, 它们具有 9.7 Å 的通道高度。

关键词: 过渡元素 杂多含氧酸根 阴离子粘土 合成

同多及杂多含氧酸根柱撑层状阴离子粘土是近年来国际上开发的新型催化材料^{〔1〕}。由于具有独特的层状及微孔结构, 对某些有机分子反应具有较高的活性和选择性^{〔2〕}, 受到催化界高度重视。

层柱状阴离子粘土的化学通式为 $[M^{\text{II}}_x M^{\text{III}}_y (\text{OH})_2] \cdot [A^{\ominus}]_{x/y} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, 其中 M^{II} 和 M^{III} 分别代表层板上占据八面体氢氧化物中心位置的二价和三价金属离子, A[⊖] 为通道(层间)阴离子。它们作为碱性^{〔3〕} 和加氢^{〔4〕} 催化剂已有文献报道。最近, 笔者将过渡元素取代型钨磷杂多含氧酸根嵌入 ZnAl-NO₃ 层间, 并发现这些阴离子粘土对乙酸与正丁醇酯化反应具有较高活性及酯化选择性^{〔5〕}。本文在前文工作基础上, 从 NO₃⁻ 型阴离子粘土(ZnAl-NO₃) 出发, 采用离子交换法, 将缺位及单取代型的 Keggin 结构杂多含氧酸根 SiW₁₁O₃₉⁸⁻ 及 SiW₁₁O₃₉Z(H₂O)⁶⁻ (Z = Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, 分别略为 SiW₁₁ 和 SiW₁₁Z) 嵌入 ZnAl-NO₃ 粘土层间, 可望成为一类新型多功能微孔催化材料。

实 验 部 分

一、试剂、仪器及分析测试方法

所用试剂均为分析纯级。XRD 在日产 D_{max}-III C 自动 X-射线衍射仪上进行 (Cu 靶, Kα 射线, Ni 滤波片)。IR 光谱在美国产 PHA CENTAURI FT/IR 红外仪上测定。KBr 压片。元素组成分析在美国产 Lccman Labs Inc PLASMA-SPE 电感耦合等离子体发射光谱仪上进

收稿日期: 1994-10-12。

国家教委优秀青年教师基金与吉林大学无机水热合成开放研究实验室研究基金资助项目。

* 通讯联系人。

第一作者: 胡长文, 男, 40 岁, 副教授, 工学博士。研究方向: 多酸化学与催化化学。最近, 主要从事大层间距合成水滑石的插入化学研究(多酸型层柱化合物的分子设计、结构解析及催化活性研究)。

行。

二、合成方法

ZnAl-NO₃ 采用低温水热法合成。将硝酸锌与硝酸铝按 2:1 摩尔比配成溶液,在强力搅拌下以 15%NaOH 溶液调 pH 至 9~10,抽滤后入釜在 100℃ 条件下老化 18h,抽滤、水洗、烘干后备用。SiW₁₁ 及 SiW₁₁Z 按文献合成⁽⁶⁾。ZnAl-SiW₁₁ 及 ZnAl-SiW₁₁Z 采用离子交换法合成,将 ZnAl-NO₃ 粉末悬浮于一定量水中,向其中加入适量的 SiW₁₁ 及 SiW₁₁Z 的饱和溶液,在 95℃ 下交换 10~20h,经离心分离、水洗、烘干即得产品。

结 果 与 讨 论

一、元素组成分析

合成化合物的元素分析结果列入表 1。从表 1 可见,从各元素含量计算得到的分子式符合阴离子粘土通式,即 $x = 0.1 \sim 0.5$; 交换前后,粘土层上 Zn 与 Al 的含量比基本相同;比较层板上的正电荷与层间杂多含氧酸根所带负电荷发现,层间阴离子主要是杂多含氧酸根,但尚留少量 NO₃⁻,不过含量很低,仅占总重量的 1.2% 以下,因此认为交换基本完全。

表 1 样品的元素组成分析结果(wt. %)

Table 1 Elemental Analysis of the Samples (wt%)

samples	Zn	Al	Si	W	Z	NO ₃ ⁻	molecular formula
ZnAl-NO ₃	35.8	8.3				19.1	(Zn _{0.64} Al _{0.36} (OH) ₂) · 0.36NO ₃ · 0.49H ₂ O
ZnAl-NO ₃ Co	14.4	3.3	0.7	49.6	1.3	0.4	(Zn _{0.64} Al _{0.36} (OH) ₂) · 0.07 (SiW _{11.2} O ₃₉ Co _{0.94} (H ₂ O)) · 0.02NO ₃ · 0.50H ₂ O
ZnAl-SiW ₁₁ Ni	13.2	3.7	0.7	49.6	1.4	0.1	(Zn _{0.60} Al _{0.40} (OH) ₂) · 0.07 (SiW _{11.1} O ₃₉ Ni(H ₂ O)) · 0.01 NO ₃ · 0.70 H ₂ O
ZnAl-SiW ₁₁ Cu	13.3	3.5	0.8	62.5	1.9	0.2	(Zn _{0.61} Al _{0.39} (OH) ₂) · 0.09 (SiW _{11.3} O ₃₉ Cu _{0.97} (H ₂ O)) · 0.007NO ₃ · 0.60H ₂ O
ZnAl-SiW ₁₁	20.8	5.0	0.6	46.3		1.2	(Zn _{0.63} Al _{0.37} (OH) ₂) · 0.045 (SiW ₁₁ O ₃₉) · 0.037NO ₃ · 0.80H ₂ O

二、层柱化合物结构

图 1 为样品的 XRD 谱图。ZnAl-NO₃ 出现明显的层状结构特有的规则衍射峰,且具有良好的结晶度。其 001 面衍射峰 ($2\theta = 9.6^\circ$) 的 d 值($d_{001} = 8.9 \text{ \AA}$) 为底面间距,符合 NO₃⁻ 型阴离子粘土的结构特征⁽⁷⁾。当杂多含氧酸根取代 NO₃⁻ 进入 Zn-Al 层间后,各衍射峰均发生程度不同的位移。001 面衍射峰位移至 6.16° 左右,相应 d 值扩大到 $14.4 \text{ \AA}$ 。此值扣除层板厚度($4.7 \text{ \AA}$)⁽⁸⁾,所得层间通道高度约为 $9.7 \text{ \AA}$ 。取代过渡金属离子 Z 不同时,由于对 Keggin 结构阴离子体积几乎无影响,故得到与 Z 种类无关的几组十分相似的衍射谱图。通道高度同杂多含氧酸直径吻合⁽⁹⁾ 的结果表明, SiW₁₁ 与 SiW₁₁Z 已插入 Zn-Al 粘土层间,交换反应进行得较完全,同元素分析结果吻合⁽¹⁰⁾。

IR 光谱提供了杂多含氧酸根的结构信息。如图 2 所示, ZnAl-NO₃ 在 1384 cm^{-1} 处出现了 NO₃⁻ 的很强的伸缩振动峰⁽⁷⁾,而在交换后的样品中, NO₃⁻ 的这一振动峰明显减弱,表明交换后的样品中 NO₃⁻ 含量很低,与 XRD 及元素分析结果一致。在 $700 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ 范围内, SiW₁₁ 和 SiW₁₁Z 的特征振动峰完好保留,表明层间的 SiW₁₁ 与 SiW₁₁Z 仍以完整的 Keggin

结构形式存在。

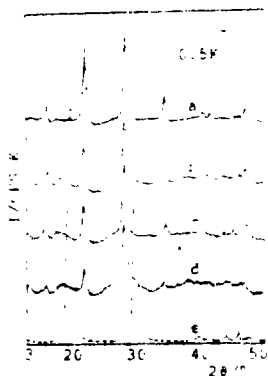


图1 合成样品的XRD谱图

Fig. 1 X-ray powder diffraction patterns of the samples

a: ZnAl-SiW₁₁Co; b: ZnAl-SiW₁₁Ni; c: ZnAl-SiW₁₁Cu;
d: ZnAl-SiW₁₁; e: ZnAl-NO₃



图2 样品的IR光谱图

Fig. 2 IR spectra of the samples

参 考 文 献

- [1] Kwon, T., Tsigdinos, G. A., Pinnavaia, T. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 3653(1988).
- [2] 徐 征、贺鹤鸣、蒋大振、吴 越, *物理化学学报*, **10**, 6(1994).
- [3] Miyata, S., Kumura, T., Hattori, H., Tanabe, K., *Nippon Kagaku Zasshi*, **92**, 514(1971).
- [4] Brocker, F. J., Kaempfer, K., *Chem. Ing. Techn.*, **47**, 513(1975).
- [5] 胡长文、刘彦刃、周端文、王恩波, 第七届全国催化学术会议论文摘要集, 大连, A25A, A25B, p52~55(1994).
- [6] Tourne, C. M. et al, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1124(1969).
- [7] Cavani, F. et al, *Catalysis Today*, **11**, 173(1991).
- [8] Kwon, T., Pinnavaia, T. J., *Chem. of Miner.*, **1**, 381(1989).
- [9] Brown, G. M. et al, *Acta Cryst.*, **B33**, 1038(1977).
- [10] Narita, E. et al, *Chem. Lett.*, 805(1991).

STUDY ON SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND CATALYSIS OF PILLARED ANION CLAY

I. SYNTHESIS OF ZnAl-SiW_{11} AND $\text{ZnAl-SiW}_{11}\text{Z}$

Hu Changwen He Qinglin Wang Enbo

(Department of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun 130024)

Layered double hydrotalcites pillared by heteropolyoxometates, ZnAl-SiW_{11} and $\text{ZnAl-SiW}_{11}\text{Z}$ ($\text{Z} = \text{Co}^{2+}$, Ni^{2+} and Cu^{2+}) have been synthesized *via* both hydrothermal reaction and anion exchange. A procedure for intercalation layered double hydroxides is described: powder X-ray diffraction, IR and thermogravimetric measurements confirm that for SiW_{11} and SiW_{11}Z intercalation takes place and results in gallery heights of $9.7\text{\AA}$.

Keywords: transition element heteropolyoxometate anion clay synthesis