

氧化铝柱层状镧钛酸盐的制备

陈亚芍* * 侯文华 颜其洁*

(南京大学化学系, 南京 210093)

本文采用分步交换法首次制得了一种新的层柱材料—氧化铝柱层状镧钛酸盐。应用 X 射线衍射 (XRD)、红外光谱 (IR) 及透射电子显微镜 (TEM) 等方法对该新材料进行了表征。结果表明, 此材料具有较大的层间距 ($d=2.05\text{nm}$, 600°C) 和较高的热稳定性 ($>700^\circ\text{C}$)。同时, 考察了合成条件的改变对该材料性能的影响。

关键词: $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ Keggin 离子 层状镧钛酸盐 层柱金属氧化物

层柱金属氧化物是一类新型多功能材料^[1,2]。1989年 S.Cheng 等^[3]首次报道了氧化铝柱层状钛酸盐的制备, 随后本实验室侯文华等对具有不同结构和性质的层板材料的柱撑方法进行了探讨, 成功地制得了氧化铝柱撑的铈酸盐和钛铈酸盐^[4,5], 并提出强酸性铈酸盐层板对铝聚合离子进入层板不利, 因而所得层柱产物层间距和比表面较小。考虑到 La 为碱性元素, 与 Nb 的性质有较大差异。本文以 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 为起始层板原料, 再次考察了分步交换法用于制备不同结构和性质的氧化铝柱层状金属氧化物的可行性, 首次制得了氧化铝柱层状镧钛酸盐。初步表征表明, 该材料具有较大的层间距和较高的热稳定性。

实 验

仪器 日产岛津 XD-3A 型 X 射线衍射仪, Cu 靶, Ni 滤波片; Nicolet 510P 傅立叶变换红外光谱仪; 日本岛津 Rigaku 热重差热分析仪; 日产 JEM-200CX 型透射电镜仪。

制备 将摩尔比为 1.2 : 1 : 3 的 K_2CO_3 、 La_2O_3 和 TiO_2 混合, 充分研细后在 1000°C 空气中反应 2 天。反应后产物水洗, 500°C 下干燥, 得到 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 。该产物暴露在空气中, 吸水形成 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。将 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与 $2\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{HNO}_3$ 在 30°C 下交换后得到 $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 。本实验制得的 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的 X 射线衍射图谱与文献^[6]报道一致。

$10\text{gH}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 加入到 100ml 50% 的正己胺乙醇溶液中, 60°C 搅拌 8 天, 室温下继续浸泡 10 天, 离心分离, 用 1 : 1 的乙醇水溶液洗三次, 于红外灯下烘干, 得到正己胺柱层状镧钛酸盐。记作 HALT。

含 $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ Keggin 离子柱化液的制备见文献^[3]。该柱化液在室温下老化一

收稿日期: 1994-12-27。

江苏省及国家自然科学基金资助项目。

* 通讯联系人。

* * 陕西师范大学访问学者。

第一作者: 陈亚芍, 女, 33 岁, 讲师。研究方向: 多相催化。

周后备用。

一定量的上述柱化液中加入 1g 正己铵柱层状钨钛酸盐,在一定温度下反应。产物离心分离,水洗后于烘箱中 60℃ 下干燥。记作 ALLT。具体反应条件见表 1。

表 1 几种产物的合成条件、层间距及层柱结构坍塌温度

Table 1 Synthetic Condition, Interlayer Spacing and Collapsing Temperature of the Pillared Samples

samples	ALLT1	ALLT2	ALLT3	ALLT4	ALLT5
amount of pillaring agent(ml)	200	200	200	200	200
amount of $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ used for n -hexane pillaring (g)	1	1	1	1	1
reaction temperature (℃)	75	50	30	30	30
reaction time (h)	28	28	28	72	480
interlayer spacing of lanthanum titanate pillared by					
Al_{13}^{7+} Keggin ions (nm)	2.68	2.45	2.05	2.21	2.32
interlayer spacing of the samples calcined at 500℃ (nm)	2.10	2.05	1.58	1.67	1.73
interlayer spacing of the samples calcined at 600℃ (nm)	2.05	2.01	1.58	1.67	1.70
collapsing temperature of the pillared structure	700	700	800	900	900

结 果 与 讨 论

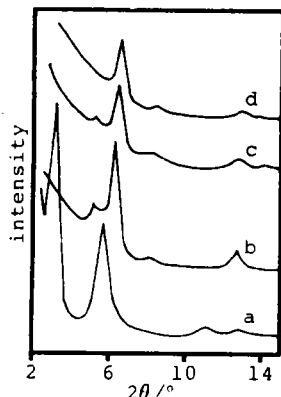
$\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 具有典型的层状结构,与 $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 结构相似^[7],其中,每个层板由三个八面体厚度的钙钛矿层($\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}^{2-}$)一个堆叠在另一个上形成片状,而 K^+ 则处于带负电荷的层板中间^[6]。层与层之间主要借助于金属离子的静电引力结合而成。 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的晶胞参数为 $a=b=0.387\text{nm}$, $c=2.98\text{nm}$, 则 $\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}^{2-}$ 层板的厚度为 1.19nm。XRD 数据分析结果表明, $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 保留了母体 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的结构,只是 c 参数稍有减少($c=2.77\text{nm}$)。

同层状粘土不同, $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 骨架上的电荷密度比较高,没有遇水膨胀的性能,不能直接与含铝 Keggin 离子的柱化液作用。本实验采用分步交换法,即先用正己胺将层板预先撑开,然后利用层间离子的可交换性,使之与铝 Keggin 离子进行交换反应,最后通过焙烧,来制备氧化铝柱层状钨钛酸盐。实验结果表明, $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 同正己胺不发生作用,而 $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 则能与正己胺乙醇溶液进行酸碱反应生成层状的正己铵柱钨钛酸盐,层间距由原来的 1.38nm 增加到 2.76nm($2\theta=3.2^\circ$)(见图 1a)。扣除 $\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}^{2-}$ 层板的厚度,其中,正己铵离子充当柱子的高度为 1.57nm,考虑到正己铵离子的链长为 1.14nm^[1],则层间应当有二层有机铵离子支撑,且柱子与层板之间的倾斜度为 $\sin^{-1}[1.57/(2 \times 1.14)]=44^\circ$ 。层状的正己铵柱钨钛酸盐不耐高温,300℃ 热处理导致层间距由原来的 2.76nm 下降到 1.70nm($2\theta=5.4^\circ$)(见图 1b),说明层间的有机铵离子发生了部分分解。DTA 分析结果也得出,层内的有机铵离子在 240~350℃ 的范围内分解。500℃ 热处理后 XRD 图谱上代表层间距的(001)面特征衍射峰完全消失(见图 1d),表明层柱结构已遭破坏。

图1 HALT 的 XRD 谱图

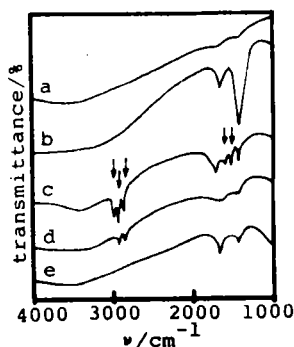
Fig. 1 XRD patterns of HALT

- a. room temperature;
- b. 300℃, 2h;
- c. 400℃, 2h;
- d. 500℃, 2h

图2 $K_2La_2Ti_3O_{10} \cdot H_2O$ 、 $H_2La_2Ti_3O_{10}$ 和 HALT 的 IR 光谱Fig. 2 IR spectra of $K_2La_2Ti_3O_{10} \cdot H_2O$ 、 $H_2La_2Ti_3O_{10}$ and HALT

$H_2La_2Ti_3O_{10}$ and HALT

- a. $K_2La_2Ti_3O_{10} \cdot H_2O$;
- b. $H_2La_2Ti_3O_{10}$;
- c. HALT at room temperature;
- d. HALT at 300℃ (2h);
- e. HALT at 500℃ (2h)



以上结果可由 IR 谱分析得到进一步证实。 $K_2La_2Ti_3O_{10} \cdot H_2O$ 用硝酸交换后在 1384cm^{-1} 左右产生的红外特征吸收峰,应归为 NO_3^- 的振动吸收,当 $H_2La_2Ti_3O_{10}$ 同正己胺反应后产生了位于 $1400\sim 1550$ 和 2900cm^{-1} 左右的红外吸收峰(见图 2c),分别归属于 N-H、C-H 的弯曲振动和 C-H 的伸缩振动,表明正己胺确已同 $H_2La_2Ti_3O_{10}$ 反应生成了正己铵柱层状镧钛酸盐。500℃ 热处理后,这些振动的特征吸收峰消失(见图 2e),说明层间有机铵离子完全分解,从而导致层柱结构破坏。

图 3 为正己铵柱层状镧钛酸盐与铝 Keggin 离子在 75℃ 下交换所得产物(ALLT1)的 XRD 图谱。反应后产物的层间距变为 2.68nm ($2\theta = 3.3^\circ$),且峰强度大大减弱。红外光谱结果(图 4)表明, $1400\sim 1550$ 和 2900cm^{-1} 左右代表 N-H、C-H 弯曲振动和 C-H 伸缩振动的红外吸收峰明显减弱。说明原来层间的部分有机铵离子已被铝 Keggin 离子交换出来。结合图 1d 和 3b 的结果可知,500℃ 热处理后,一方面使层间残留的有机铵离子完全分解,另一方面则使层间的铝 Keggin 离子分解形成氧化铝支撑于层板之间,其中,分解释放出的质子转移到层板的八面体位空缺上,以平衡层板的负电荷。此时的产物应当是氧化铝柱层状镧钛酸盐,其层柱结构类似于分子筛,层间距为 2.10nm ($2\theta = 4.2^\circ$),扣除层板的厚度,则氧化铝柱子的高度为 0.91nm ,其红外谱图表明代表有机铵的吸收峰已完全消失(图 4c)。600℃ 热处理后其层间距降为 2.05nm ($2\theta = 4.3^\circ$)。700℃ 热处理后代表层间距的(001)面特征峰基本消失,表明此时层状结构已被破坏(见图 3d)。

图3 ALLT1 样品的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of ALLT1

- a. room temperature;
b. 500℃, 2h;
c. 600℃, 2h;
d. 700℃, 2h.

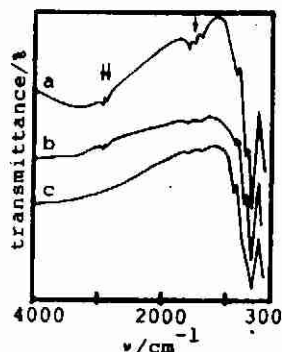
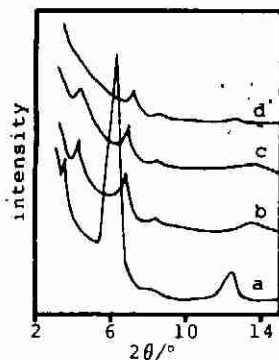


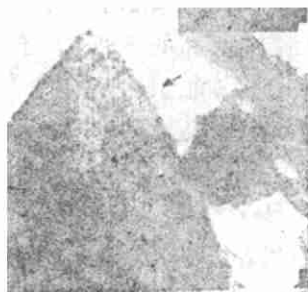
图4 ALLT1 样品的 IR 光谱

Fig 4 IR spectra of ALLT1

- a. room temperature;
b. 300℃, 2h;
c. 500℃, 2h

从上面的分析结果看出, 铝 Keggin 离子和内层有机铵离子交换后, 经过热处理可生成氧化铝柱撑的镧钛酸盐从而显著改变其热稳定性。实验结果还表明, 合成条件的改变对产物的层间距及热稳定性也有一定的影响。从表 1 得出, 在较高温度下进行交换反应有利于得到高层间距的氧化铝柱撑层状镧钛酸盐; 尽管室温下反应所得产物的层间距较低, 但其热稳定性较高 ($> 700^\circ\text{C}$); 从表中还看出, 在室温条件下, 延长反应时间和增大柱化液与正己铵柱撑层状镧钛酸盐的投料比, 可以在适当增大产物层间距的基础上得到热稳定性高的层柱材料。与前文报道的氧化铝柱撑层状铈酸盐相比, 产物的层间距明显增大, 热稳定性也较高。

图 5 为样品 ALLT3 在空气中 500°C 焙烧后所得产物的 TEM 照片。图中明显的黑白条纹表明, 此材料具有典型的层状结构, 且条纹宽度约为 1.60nm , 此数据与样品 ALLT3 的层间距 (1.58nm , XRD) 十分吻合。

图5 ALLT3 样品(500°C , 2h)的 TEM 照片(放大 15 万倍)Fig. 5 A TEM image of the pillared sample ALLT3(500°C , 2h) (magnification:150,000)

参 考 文 献

- [1] Izawa, H. , Kikkawa, S., Koizumi, M. , *Polyhedron*, **2**, 741(1983).
- [2] Ravcau, B. , *Rev. Chim. Miner.* , **21**, 391(1984).
- [3] Cheng, S. , Wang, T. C. , *Inorg. Chem.* , **28**, 1283(1989).
- [4] 侯文华、彭秉成、颜其洁、傅献彩, 化学学报, **52**, 166(1994).
- [5] 侯文华、颜其洁、傅献彩, 化学学报, **52**, 872 (1994) .
- [6] Gopalakrishnan, J. , Vasudeva Bhat, *Inorg. Chem.* , **26**, 4299(1987).
- [7] Jacobson, A. J. , Johnson, J. W. , Lewandowski, J. T. , *Inorg. Chem.* , **24**, 3727(1985).

SYNTHESIS OF ALUMINA-PILLARED LAYERED LANTHANUM TITANATE

Chen Yashao Hou Wenhua Yan Qijie

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

A novel pillared-layered material, alumina-pillared lanthanum titanate, was first prepared by a stepwise exchange process and characterized by using XRD, IR and TEM techniques. The results show that the pillared-layered lanthanum titanate has an interlayer spacing of 2.05nm at 600℃ and a thermal stability over 700℃. The influence of the preparation condition on the properties of the pillared complexes was also studied.

Keywords: $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ Keggin ion layered lanthanum titanate
pillared-layered metal oxide