

研究简报

ZnCuCoAlNO₃ 型四元水滑石及其多氧阴离子柱撑物的合成与催化氧化性能

郭军* 黄兰芳** 矫庆泽 张斌 蒋大振

(吉林大学化学系, 长春 130023)

闵恩泽

(石油化工科学研究院, 北京 100083)

关键词: ZnCuCoAlNO₃ 四元水滑石 杂多阴离子 柱撑物 合成
催化氧化

水滑石及多氧阴离子柱撑水滑石类层柱状阴离子粘土作为一类新型催化材料已引起人们的重视^[1-3]。研究发现, 这类材料在烃类氧化中表现出良好的催化性能, 且受层、柱中可变价元素性质的影响。由于水滑石层上金属离子的同晶取代性质, 有可能把多种金属元素引入同一水滑石层上, 从而获得多种活性组分共存的均质材料。本文采用低过饱和度法首次合成了 ZnCuCoAl 层四元水滑石, 并把一些杂多阴离子引入水滑石层间, 获得了相应的柱撑材料, 初步研究了分子氧存在下该类材料上环己烯的催化氧化行为。

实 验 部 分

1 试剂与仪器

合成用全部试剂均为分析纯。

XRD 谱用日本理学 D/max- λ A 转靶 X 光衍射仪测定, CuK α 激发源, 石墨单色器。红外光谱用美国 Nicolet 5DX-FTIR 光谱仪测定, KBr 压片, 测量范围 1800~400 cm⁻¹。³¹P MAS NMR 谱用德国 Bruker Varian XL-400 型核磁共振仪测定。³¹P 化学位移相对于 85% H₃PO₄。DTA 谱记录在上海 CDR-1 型差热分析仪上。元素含量分析均采用等离子体发射光谱法。

环己烯氧化在液-固相体系中进行, 以 1, 2-二氯乙烷为溶剂, 反应物与催化剂的摩尔比为 200:1, O₂ 气流速 10 ml/min, 反应温度 75℃。氧化产物用 GC/MS 鉴定, 并由 GC 定量。

收稿日期: 1995-10-23。

国家自然科学基金资助项目。

* 通讯联系人。

** 现在湖南医科大学分析测试中心。

第一作者: 郭军, 男, 32岁, 副教授; 研究方向: 多相催化

2 $\text{ZnCu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Al}(\text{NO}_3)_2$ 型水滑石的合成 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 按摩尔比为 1 0.5 0.5 1 混合溶于 200 ml 去离子水中,于充分搅拌下与等体积的 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液共沉淀, 75 °C 动态晶化 24h, 同温下静态晶化 48h, 抽洗干净, 湿润状态密封保存, 记为 LDH。

3 $\text{XW}_{11}\text{Z}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}$ ($\text{X} = \text{P}, \text{Si}, \text{Z} = \text{Mn}^{2+}, \text{CO}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$) 阴离子钾盐的合成 按文献[4]所述方法进行, 并简记为 XW Z。

4 $\text{ZnCu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Al}(\text{OH})_6 - \text{SW}_{11}\text{MnO}_{39}$ (I) 的合成 称取 5.0 g (约含 10.0 mmol) 水滑石样品用 100 ml 去离子水分散, 于电磁搅拌器上 75 °C 制浆 5 h 使水滑石润胀, 同温下逐步滴加 $\text{K}_6\text{SW}_{11}\text{MnO}_{39}$ 的水溶液 (5.0 mmol 溶于 50 ml 水), 继续反应 5h。离心分离, 用去离子水洗涤五次, 于 75 °C 干燥 12h 后的样品, 元素分析结果, 实测值: Zn 8.15, Cu 3.87, Co 3.43, Al 2.85, W 41.05, Mn 1.13 按组成式 $\text{ZnCu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Al}(\text{OH})_6 - [\text{SW}_{11}\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]_{0.16} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 计算所得的理论值: Zn 8.52, Cu 4.14, Co 3.84, Al 3.52, W 43.92, Mn 1.19。记为样品 I。

其他柱撑物 SWCo-LDH (II)、 SWCu-LDH (III)、 PWMn-LDH (IV)、 PWCo-LDH (V) 和 PWCu-LDH (VI) 按同样方法合成。

结 果 与 讨 论

1 样品的合成与 XRD 分析 Cu^{2+} 离子不能形成二元水滑石^[5]。 Co^{2+} 离子虽可形成 Co_2Al 型

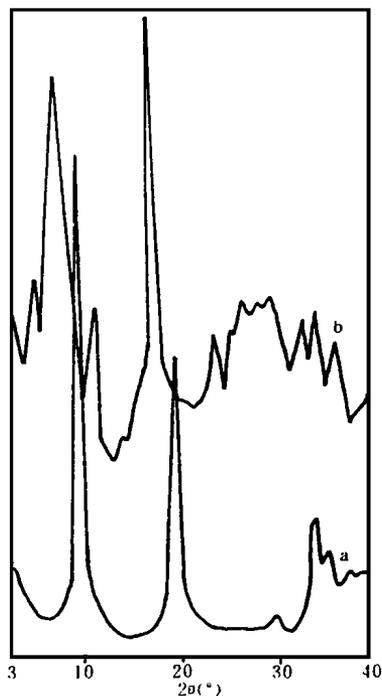


图 1 样品的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of samples a LDH, b SWCo-LDH

水滑石, 但很难得到结晶性良好的产物。而 Zn^{2+} 离子则极易形成结晶度良好的水滑石。故在合成中, 需把 Cu^{2+} 离子与 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 离子按适当比例配比, 方有可能把 Cu^{2+} 离子引入水滑石层, 而又得到结晶性良好的样品。实验表明, 当 $\text{Zn} : \text{Cu} : \text{Co} = 1 : 0.5 : 0.5$ 时, 可达到上述目的。图 1a 是水滑石 LDH 的 XRD 谱, 从图可见, 样品具有极好的结晶性和层有序性。交换度与交换时间关系的研究结果表明, 在用离子交换法制备该系列杂多阴离子柱撑水滑石时, 需要采用热制浆法, 且离子交换反应需要进行长达 5h 以上, 这可能与含 Cu、Co 水滑石层难以润胀有关。图 1b 给出了样品 II 的 XRD 谱, 从图可见, 样品具有明显的层状结构, 且层间距达 1.47 nm, 如考虑层的厚度为 0.48 nm^[6], 则柱撑物的层内空间高度为 0.99 nm, 该值与 Keggin 结构杂多阴离子的体积一致, 表明杂多阴离子取代 NO_3^- 离子进入水滑石层间。

2 IR 光谱分析 从图 2a 所示 $\text{ZnCu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$

A NO₃ 水滑石的 IR 光谱可见, 样品呈现典型的硝酸根型水滑石的 IR 光谱振动特征, 即在 1384, 829 和 625 cm⁻¹ 处出现 NO₃⁻ 离子的 ν_s 、 ν_2 和 ν_1 振动以及在 427 cm⁻¹ 处出现水滑石层的特征振动^[7]。当杂多阴离子引入水滑石层间后, 原水滑石的 IR 光谱中与硝酸根相关的各种振动峰完全消失, 而在 400~ 1200 cm⁻¹ 范围内出现杂多阴离子的特征振动峰 (见图 2b、2c 及表 1), 而水滑石在 427 cm⁻¹ 处的振动峰仍然存在。这表明杂多阴离子进入水滑石层间后, 其骨架结构未发生明显变化, 且对水滑石的层状结构也无明显影响。

3 ³¹P MAS NMR 表征 ³¹P NMR 能很好地说明杂多阴离子中中心原子 P 的化学环境及其变化。对 PW₁₂O₄₀³⁻ 离子, 由于中心原子被 12 个等同的 WO₆ 八面体包围, 使得其 ³¹P NMR 谱只在 $\delta = -14.7$ ppm 处出现一单一的共振信号。当 W 原子被电荷较低的其他过渡金属原子取代后, 一方面由于阴离子整体电子云密度的增加, 会引起 ³¹P 的化学位移向低场移动;

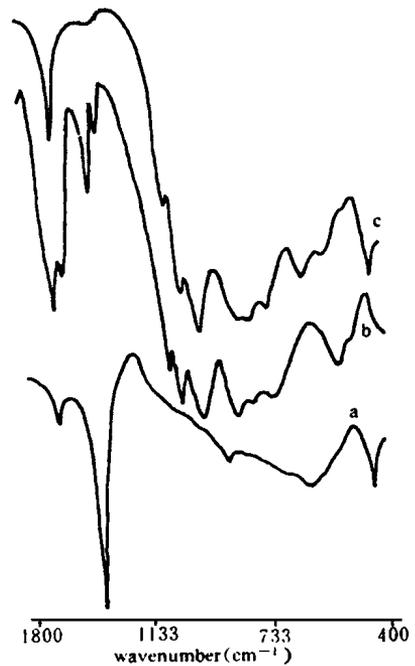


图2 样品的 IR 光谱

Fig. 2 IR spectra of samples a LDH b k₆SW₁₈M_nO₃₉ c SWM_n-LDH

表1 合成样品的 IR 光谱数据

Table 1 IR Vibration Wavenumbers (cm⁻¹) and Models of Samples^{*}

| sample | $\nu_s(X-O_h)$ | $\nu_s(W-O_h)$ | $\nu_s(W-O_h-W)$ | $\nu_s(W-O_h-W)$ | $\nu_s(W-O_h-W)$ |
|--------|----------------------------|----------------|------------------|--------------------|------------------|
| I | 998(1001) | 955(957) | 905(908) | 796, 714(807, 720) | 424 |
| II | 998(1001) | 955(960) | 905(903) | 793, 719(801, 741) | 424 |
| III | 1001(1007) | 955(957) | 905(900) | 793, 717(812, 730) | 424 |
| IV | 1096, 1053 (1086, 1050) | 957(955) | 890(887) | 801(800) | 427 |
| V | 1098, 1056 (1096, 1056) | 960(955) | 892(912) | 803(801) | 424 |
| VI | 1094, 1048 (1096, 1075) | 952(946) | 890(887) | 801(796) | 426 |

* V values in the parentheses are the value of the corresponding K⁺ salts of the heteropolyanions

另一方面, 由于过渡金属离子的顺磁性(当取代的过渡金属离子具有未成对电子时), 其所产生的各向同性的磁场将对 P 原子周围的磁场产生强的作用, 从而使 ³¹P 核的 NMR 信号加宽或劈裂。图 3 是样品 V 的 ³¹P MAS NMR 谱, 从图中可以看到两点, (1) 柱撑产物的 ³¹P NMR 谱与相应杂多酸盐的 ³¹P NMR 谱^[8] 极为相似, 表明层间的杂多阴离子仍保持了其完整的结构形态, (2) 与相应杂多酸盐的 $\delta(^{31}\text{P})$ 相比, 在柱撑产物中, 两共振峰劈裂更为明显且略向低场移动, 这可能是由于带正电荷的层对负电性的杂多阴离子柱上电子云吸引的结果。

4 DTA 分析 柱撑水滑石的热分解一般由三个步骤构成,即脱层间水、脱羟基和新相生成^[9]。表 2 列出了合成样品的 DTA 数据。从表 2 可见, $\text{ZnCu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{A}\text{NO}_3$ 水滑石具有比 $\text{Zn}_2\text{A}\text{NO}_3$ 高的脱羟基温度,表明前者具有相对高的热稳定性。杂多阴离子进入水滑石层间后,柱撑物的脱羟基温度均有较大幅度的升高,说明杂多阴离子进入水滑石层间有利于柱撑材料热稳定性的增加。另外,中心原子为 Si 的杂多阴离子柱撑物其热稳定性均高于以 P 为中心原子的柱撑物系列,这与 $\text{SW}_{11}\text{ZO}_{39}^{6-}$ 有高于 $\text{PW}_{11}\text{ZO}_{39}^{5-}$ 的负电荷,层柱相互作用较强有关。

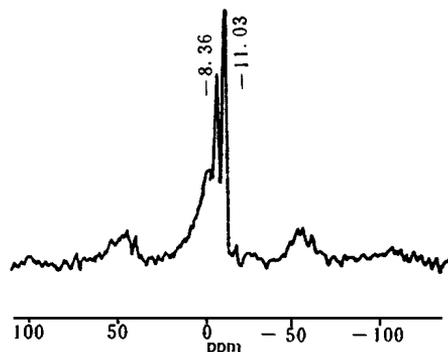


图 3 样品 PWCo-LDH 的 ^{31}P MAS NMR 谱
Fig. 3 ^{31}P MAS NMR spectra of PWCo-LDH

表 2 合成样品的 DTA 数据/
Table 2 Data of DTA of Samples/

| sample | dehydration | dehydroxylation | phase transfer |
|-------------------------|-------------|-----------------|----------------|
| ZnCuCoA 1 | 185 | 315 | - |
| $\text{Zn}_2\text{A 1}$ | 160 | 290 | - |
| I | 172 | 368 | 548 |
| II | 170 | 372 | 550 |
| III | 175 | 375 | 555 |
| IV | 163 | 355 | 546 |
| V | 165 | 358 | 557 |
| VI | 170 | 367 | 560 |

5 环己烯氧化 表 3 列出了在所述实验条件下各样品上环己烯氧化结果。从表 3 结果可知,所有样品均对环己烯氧化表现较好催化活性。从环己烯转化率看,柱撑材料的催化活性大于水滑石,且与杂多阴离子柱中取代的过渡金属离子种类相关,即按 $\text{Co}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$ 的顺序略有降低。从反应的选择性看,氧化反应的结果均是高选择性地生成烯醇与烯酮,而环氧化物的选择性转低。这一结果表明,在所述实验条件下,柱撑材料上环己烯的氧化有利于 $\alpha\text{-H}$ 氧化,不利于烯烃双键的环氧化。进一步研究结果表明,改变氧化剂或溶剂的种类,可在一定程度上改变产物分布。另外,从水滑石类化合物亦对环己烯氧化表现一定的活性可知,柱撑水滑石上环己烯氧化实质上是层与柱共同作用的结果。因此,有可能通过改变构成层、柱元素的种类与含量达到调变催化剂性能的目的。有关结果,尚在研究之中。

表3 各种催化剂上环己烯氧化结果*

Table 3 Results of Cyclohexene Oxidation over Various Catalysts

| catalyst | conversion (%) | distribution of product | | | |
|-----------------------------------|----------------|-------------------------|----------------|-----------------|------|
| | | epoxide | allylic ketone | allylic alcohol | dial |
| Zn ₂ A NO ₃ | 8.8 | 5.50 | 34.08 | 55.01 | 5.39 |
| ZnCuCoA NO ₃ | 43.4 | 3.38 | 30.33 | 64.34 | 1.93 |
| I | 47.3 | 2.47 | 37.15 | 59.48 | 0.87 |
| II | 60.5 | 2.05 | 40.42 | 56.85 | 0.63 |
| III | 51.4 | 1.85 | 34.40 | 62.68 | 1.05 |
| IV | 52.2 | 2.02 | 36.81 | 59.73 | 1.43 |
| V | 63.5 | 1.50 | 43.33 | 54.02 | 1.12 |
| VI | 58.8 | 2.15 | 40.37 | 56.98 | 0.48 |

* reaction time, 12 h

参 考 文 献

- [1] Reichle, W. T., *Chem tech*, 58(1986).
- [2] Kwon, T., Tsigdinos, G. A., Pinnavaia, T. J., *Chem. Mater.*, **1**, 381(1989).
- [3] Kwon, T., Pinnavaia, T. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 3653(1988).
- [4] Weakley, T. J. R., Malik, S. A., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 2936(1967).
- [5] Cavani, F., Trifiro, C., Vaccari, A., *Catalysis Today*, 173(1991).
- [6] Altmann, R., *Acta Crystallorg., Sect B*, **24**, 972(1968).
- [7] Hernandez Moreno, M. J. H., Ulibarri, M. A., Rendon, J. L., Serna, C. J., *Phys. Chem. Minerals*, **12**, 34(1985).
- [8] Hamaker, S. P., Leparulo, M. A., Pope, M. T., *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 4286(1983).
- [9] 郭 军, 孙 铁, 刘继广, 蒋大振, 闵恩泽, *无机化学学报*, 11(2), 134(1995).

SYNTHESIS AND CATALYTIC OXIDATIVE PROPERTIES OF ZnCuCoAlNO₃ ANIONIC CLAY AND ITS POLYOXOMETALATE INTERCALATES

Guo Jun Huang Lanfang Jiao Qingze Zhang Bin Jiang Dazhen

(Department of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023)

Min Enze

(Research Institute of Petroleum Processing, Beijing 100083)

Anionic clay, ZnCuCoAlNO₃ and its polyoxometalate intercalates were synthesized, and were characterized by XRD, IR, ³¹P MAS NMR, DTA and elemental analysis. The pillared products are found to be effective catalysts for oxidation of cyclohexene with molecular oxygen under mild reaction conditions.

Keywords: ZnCuCoAlNO₃ anionic clay polyoxometalate intercalate synthesis
catalytic oxidation