

研究简报

(19) 101-104

钨硅系列三元杂多阴离子柱撑
阴离子粘土的合成及表征

华瑞年 瞿伦玉* 龚剑 李宝利

(东北师范大学化学系, 长春 130024)

郭军 ✓

(吉林大学化学系, 长春 130023)

0641.4
~~0644~~
0643.36

采用离子交换法将过渡金属离子三元取代钨硅杂多阴离子引入 Zn_2Al 型阴离子粘土层内, 得到柱撑水滑石 $Zn_2Al(OH)_6-SiW_6Z_3O_{40}$ ($Z=Ti^{4+}, Mo^{6+}$) 及 $Zn_2Al(OH)_6-SiW_6Fe_3(H_2O)_3O_{37}$ 。XRD 及 IR 表明, 杂多阴离子引入水滑石层间后, 水滑石层内高度为 1.0 nm。

钨硅系列

关键词: 过渡元素 杂多阴离子 阴离子粘土 合成与表征

催化剂

杂多阴离子柱撑水滑石是近年来国际上开发的新型催化材料^[1]。由于其具有独特的层状结构, 对某些有机分子反应具有较高活性和选择性^[2], 受到国内外催化界高度重视。

层状阴离子粘土的化学通式为 $[M_2^{2+}, M_3^{3+}(OH)_2]^{+}(A^n)_n \cdot mH_2O$ ^[3], 其中 M^{2+} 和 M^{3+} 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^n 为层间阴离子。本文采用离子交换法, 合成了具有不同层柱组成的过渡金属三取代钨硅系列杂多阴离子柱撑水滑石, 可望获得性能更为优异的新型微孔催化材料。

1 实验部分

1.1 试剂、仪器及分析测试方法

所用试剂均为分析纯级。XRD 在日本产 D_{max}-ⅡC 自动 X-射线衍射仪上进行 (Cu 靶、K α 射线、Ni 滤波片)。IR 光谱在美国产 PHACENTAURI FT/IR 红外仪上测定, 波长范围为 400 cm^{-1} ~ 1800 cm^{-1} 。元素组成分析在美国产 Leeman Labs Inc PLASMA-SPE 电感耦合等离子体发射光谱仪上进行。

1.2 样品的合成

Zn_2Al-NO_3 采用低温水热法合成。将摩尔比为 2:1 的硝酸锌与硝酸铝在氮气保护下共沉淀, 控制 pH=8~9, 抽滤后入釜在 100℃ 下老化 24 h, 抽滤, 水洗, 得水滑石样品^[4]。α-

* 收稿日期: 1996-01-16。 收修改稿日期: 1996-10-02。

国家自然科学基金资助课题。

* 通讯联系人。

第一作者: 华瑞年, 男, 29 岁, 讲师, 硕士, 研究方向: 多酸化学与催化化学。现在空军医学高等专科学校。

$[\text{SiW}_9\text{Ti}_3\text{O}_{40}]^{10-}$ 、 $\alpha\text{-}[\text{SiW}_9\text{Mo}_3\text{O}_{40}]^{4-}$ 、 $\alpha\text{-}[\text{SiW}_9\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_{37}]^{7-}$ ，按文献[5]合成。 $\text{Zn}_2\text{Al-SiW}_9\text{Ti}_3\text{O}_{40}$ 、 $\text{Zn}_2\text{Al-SiW}_9\text{Mo}_3\text{O}_{40}$ 及 $\text{Zn}_2\text{Al-SiW}_9\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_{37}$ 采用离子交换法合成。取一定量的 $\text{Zn}_2\text{Al-NO}_3$ (三份)分别用 100 ml 水润湿，于室温下搅拌 6 h，升温至 80℃，继续搅拌 2 h，把浆液通过漏斗分别逐滴加入到三种杂多酸盐的溶液(摩尔量相当于水滑石的两倍)中，于 80℃下交换 8 h，静态晶化 24 h，抽滤，水洗，烘干即得产品。

2 结果与讨论

2.1 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，杂多阴离子进入阴离子粘土层以后，其中心离子与钨及取代金属离子摩尔比仍基本保持 1:9:3，说明杂多阴离子进入阴离子粘土层后，仍较好地保持了 Keggin 结构。交换前后，Zn 与 Al 的比例基本一致。比较层板上的正电荷与层间杂多阴离子所带负电荷发现，层间阴离子主要是杂多阴离子，层间 NO_3^- 含量很低，可认为交换基本完全。

表 1 样品的元素分析结果(wt%)与结构式

Table 1 Elemental Analysis (wt%) and Structural Formula of the Samples*

samples	Zn	Al	Si	W	Z	structural formula
$\text{Zn}_2\text{Al-SiW}_9\text{Fe}_3$	18.90 (20.04)	4.13 (4.14)	0.59 (0.62)	34.43 (36.23)	3.62 (3.67)	$\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6[\text{SiW}_9\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_{37}]_{0.14} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
$\text{Zn}_2\text{Al-SiW}_9\text{Mo}_3$	19.71 (19.71)	4.03 (4.09)	0.59 (0.59)	34.16 (35.11)	6.15 (5.92)	$\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6[\text{SiW}_9\text{Mo}_3\text{O}_{40}]_{0.44} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
$\text{Zn}_2\text{Al-SiW}_9\text{Ti}_3$	24.25 (24.52)	5.04 (5.06)	0.50 (0.51)	30.14 (31.02)	2.67 (2.69)	$\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6[\text{SiW}_9\text{Ti}_3\text{O}_{40}]_{0.1} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$

* In parenthesis are calculated values.

2.2 层柱化合物结构

从图 1 合成样品及母体水滑石 $\text{Zn}_2\text{Al-NO}_3$ 的 XRD 谱可见，样品呈现明显的层状结构。

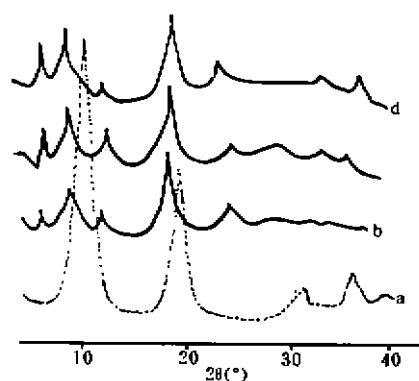


图 1 样品的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD pattern of the samples

a. $\text{Zn}_2\text{Al-NO}_3$; b. $\text{Zn}_2\text{Al-SiW}_9\text{Fe}_3$;
c. $\text{Zn}_2\text{Al-SiW}_9\text{Mo}_3$; d. $\text{Zn}_2\text{Al-SiW}_9\text{Ti}_3$

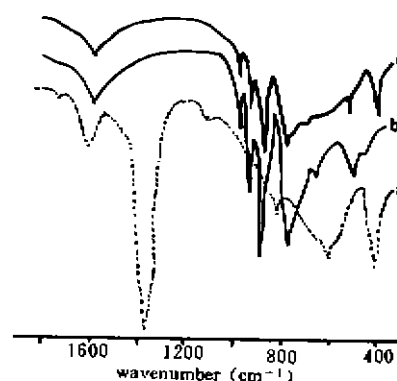


图 2 样品的 IR 谱图

Fig. 2 IR spectra of the samples

a. $\text{Zn}_2\text{Al-NO}_3$; b. $\text{K}_6\text{H}[\text{SiW}_9\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_{37}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; c. $\text{Zn}_2\text{Al-SiW}_9\text{Fe}_3$

001 衍射峰高且尖锐表明样品有良好的结晶度。在 $\text{Zn}_2\text{Al-NO}_3$ 中, $2\theta(d_{001})=9.7^\circ$, 相应层间距为 0.92 nm, 符合 NO_3^- 型阴离子粘土的结构特征^[6]。当杂多阴离子取代 Zn_2Al 层间的 NO_3^- 离子后, 各衍射峰均发生程度不同的位移, 001 面衍射峰移至 $2\theta=5.9^\circ$ 处, 相应的层间距为 1.47 nm。已知水滑石层的厚度为 0.47 nm^[7], 以层间距减去层的厚度得层内空间高度为 1.0 nm, 该值与 Keggin 结构杂多阴离子的直径极为吻合, 表明杂多阴离子已取代 Zn_2Al 层间的 NO_3^- 占据层内空间, 交换反应进行得较完全, 同元素分析结果吻合。

图 2 为 $\text{Zn}_2\text{Al-NO}_3$ 、 $\text{Zn}_2\text{Al-SiW}_9\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_{37}$ 及 $\text{K}_6\text{H}[\text{SiW}_9\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_{37}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 的 IR 光谱。 $\text{Zn}_2\text{Al-NO}_3$ 在 1384.8 cm^{-1} 处出现 NO_3^- 的很强的伸缩振动峰^[8], 而在交换后的样品中, NO_3^- 的这一振动峰几乎完全消失, 表明交换后的样品中 NO_3^- 含量很低, 这与元素分析及 XRD 结果一致。在 $700\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 范围内, 各交换产物均保留了相应杂多配合物的特征振动峰(见表 2), 表明嵌入层间的杂多阴离子较好地保持了 Keggin 结构。只不过当杂多阴离子进入水滑石层间后, 层间的杂多阴离子的特征 IR 吸收峰有一定程度的位移, 这应归为水滑石层的影响所致。

表 2 Keggin 结构阴离子的红外光谱数据

Table 2 Infrared Data of Keggin Ions (cm^{-1})

samples	$\nu_{\text{as}}(\text{X-Oa})$	$\nu_{\text{as}}(\text{W-Od})$	$\nu_{\text{as}}(\text{W-Oe-W})$	$\nu_{\text{as}}(\text{W-Oc-W})$
$\text{K}_6\text{H}[\text{SiW}_9\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_{37}]$	951	994	898	798
$\text{Zn}_2\text{Al-SiW}_9\text{Fe}_3$	948	990	898	794
$\text{K}_{10}[\text{SiW}_9\text{Ti}_5\text{O}_{40}]$	900	961	795	762
$\text{Zn}_2\text{Al-SiW}_9\text{Ti}_5$	899	960	792	760
$\text{K}_4[\text{SiW}_9\text{Mo}_3\text{O}_{40}]$	977	1011	909	785
$\text{Zn}_2\text{Al-SiW}_9\text{Mo}_3$	980	1013	907	784

参 考 文 献

- [1] Kwon, T.; Tsigdinos, G. A.; Pinnavaia, T. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 3653.
- [2] 徐 征、贺鹤鸣、蒋大振等, 物理化学学报, **1994**, *10*, 6.
- [3] Cavani, F.; Trifiro, C.; Vaccari, A. *Catalysis Today*, **1991**, *11*, 176.
- [4] Woltermann, G. M. *U.S. Patent*, **1984**, 4,454,244.
- [5] Qu, Lunyu; Zhang, Baojian; Pen, Jun et al. *Transduc. Met. Chem.*, **1988**, *13*, 183.
- [6] Cavani, F.; Trifiro, C.; Vaccari, A. *Catalysis Today*, **1991**, *11*, 173.
- [7] Kwon, T.; Pinnavaia, T. J. *Chem. of Miner.*, **1989**, *1*, 381.
- [8] 郭 军、孙 铁、蒋大振等, 吉林大学自然科学学报, **1995**, *1*, 97.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF LAYERED DOUBLE HYDROXIDES PILLARED WITH TUNGSTOSILICATE ANIONS

Hua Ruinian Qu Lunyu Gong Jian Li Baoli

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

Guo Jun

(Department of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023)

Layered double hydroxalclites pillared by heteropolyanions, $\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{-SiW}_9\text{Z}_3\text{O}_{40}$ (here $\text{Z} = \text{Ti}^{4+}, \text{Mo}^{6+}$) and $\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{-SiW}_9\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{O})_9\text{O}_{37}$ were synthesized by means of direct ionexchange reaction in aqueous solution. XRD and IR show that the gallery heights of interlayer spaces of pillared products are 1.0 nm with the heteropolyanions displacing the NO_3^- ions.

Keywords: transition element heteropolyanion anionic clay
synthesis and characterization