

氧化硅柱层状镧钛酸盐的制备和表征

侯文华* 王南平[✓] 郭灿雄 马 军 颜其洁

(南京大学化学系, 南京 210093)

0614.331

0614.411

本文报道通过先用正己胺盐酸盐水溶液与 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 发生离子交换得到正己铵离子柱撑的层状镧钛酸盐, 然后再与氨基丙基三乙氧基硅烷的正八面体多聚体作用, 最后将层间的有机物焙烧分解掉后可得新型氧化硅柱层状镧钛酸盐。采用 X 射线衍射(XRD)、红外光谱(IR)、差热-热重分析(TG/DTA)、透射电子显微镜(TEM)和比表面测定等方法对该新材料进行了表征。结果表明, 所得氧化硅柱层状镧钛酸盐具有很高的热稳定性($>800^\circ\text{C}$)和较大的层间距($d_{001}=1.73\text{ nm}$, 500°C)及比表面($43.0\text{ m}^2\text{g}^{-1}$, 550°C)。

关键词:

层状镧钛酸盐

氧化硅

柱撑

层柱金属氧化物

越来越多的实验结果表明, 插入化学(intercalation chemistry)并不仅仅局限于层状粘土(包括阴离子粘土)和金属磷酸盐, 许多层状金属氧化物也能在层间引入有机铵离子从而将层板撑开, 此类新材料因其具有独特的物理和化学性质而倍受人们关注^[1,2]。但由于层间的有机物受热易发生分解, 从而限制了它们在许多高温过程(如催化)中的应用。采用无机氧化物(如氧化铝和氧化硅)在层间充当支撑层板的柱子则可以得到热稳定的层柱金属氧化物。通过, 氧化铝柱层状粘土的制备是将已在溶液中分散溶胀好的粘土直接与含铝 Keggin 离子的柱化液进行阳离子交换, 然后焙烧脱水。而氧化硅柱子的生成则需要先在层间引入含硅有机物前体, 然后在空气中焙烧方能实现^[3]。与层状粘土不同, 层状金属氧化物因其层板电荷密度高而难以在水溶液中溶胀, 故制备无机氧化物柱层状金属氧化物一般均须用有机胺预先将层板撑开^[4,5]。 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 具有典型的层状结构, 每个层板由三个八面体厚度的钙钛矿层($La_2Ti_3O_{10}^{2-}$)一个堆在另一个上形成片状, 而 K^+ 则处于带负电荷的层板中间^[6]。前文我们曾报道了氧化铝柱层状镧钛酸盐的制备^[7], 本文则报道氧化硅柱层状镧钛酸盐的制备和表征。

1 实验部分

1.1 制备

$K_2La_2Ti_3O_{10}$ 的制备参见文献^[6]。正己胺盐酸盐水溶液的制备则是通过控制温度($<25^\circ\text{C}$), 将等摩尔量的正己胺逐滴加入到 12% 的 HCl 中得到。6 g $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 加入到 80 mL 上述正己胺盐酸盐水溶液中, 搅拌、回流 24 小时, 最后产物离心水洗、风干, 得正己铵离子柱撑的层状镧钛酸盐。含氨基丙基三乙氧基硅烷正八面体多聚体的乙醇水溶液的制备参见文

收稿日期: 1996 07 01, 收修改稿日期: 1996 11 28。

国家和江苏省自然科学基金资助课题。

* 通讯联系人。

第一作者: 侯文华, 男, 30 岁, 副教授, 新材料与多相催化。

献^[4]。1 g 正己铵离子柱撑的层状镧钛酸盐加入到 100 mL 上述含硅多聚体溶液中,搅拌、回流 96 小时,最后产物离心、水洗、风干。

1.2 仪器

日产品津 XD-3A 型 X 射线衍射仪, Cu 靶, Ni 滤波片; Perkin-Elmer 983G 和 Nicolet 170 SX 傅立叶变换红外光谱仪, KBr 压片; 日产品津 Rigaku 差热-热重分析仪; 日产 JEM-200 CX 型透射电子显微镜; 美国产 Micromeritics ASAP 2000 型比表面测定仪。

2 结果与讨论

由图 1a 可知所合成的 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 的层间距为 1.48 nm ($2\theta=6.0^\circ$)。已知层间 K^+ 离子的直径为 0.29 nm, 则层板 $La_2Ti_3O_{10}^{2-}$ 的厚度应为 $(1.48 - 0.29) \text{ nm} = 1.19 \text{ nm}$, 与文献报道结果相符^[6]。 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 与正己胺盐酸盐水溶液反应后, 由于正己铵离子进入层间取代原先的 K^+ 生成了正己铵离子柱撑的层状镧钛酸盐, 导致产物的层间距 d_{001} 剧增至 2.68 nm ($2\theta=3.3^\circ$), 如图 1b 所示, 扣除层板的厚度, 则正己铵离子在层间充当柱子的实际高度应为 $(2.68 - 1.19) \text{ nm} = 1.49 \text{ nm}$ 。考虑到正己铵离子的链长为 1.02 nm, 则层间应当有二层正己铵离子支撑^[9], 且正己铵离子柱子与层板之间的倾斜角度为 $\sin^{-1}[1.49/(2 \times 1.02)] = 46.9^\circ$ 。从图 1c、1d 和 1e 可以看出, 正己铵离子柱撑的层状镧钛酸盐不耐高温。300 °C 热处理就导致代表层间距大小的 (001) 面特征衍射峰强度明显减弱, 且向高角度方向移动至 $2\theta = 5.5^\circ$, 相应的层间距为 1.61 nm, 比原来小了 $(2.68 - 1.61) \text{ nm} = 1.07 \text{ nm}$ 。500 °C 热处理则导致 (001) 面特征衍射峰完全消失, 表明此时层柱结构已经破坏。差热-热重分析结果表明: 正己铵离子柱撑的层状镧钛酸盐在 375 °C 左右有一强的放热峰, 并伴有明显的失重, 对应于此时层间的有机铵离子受热分解。

红外光谱结果更进一步地证实了上述结论。 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 与正己胺盐酸盐水溶液反应后产生了一些位于 2900 和 1400-1600 cm^{-1} 之间的新吸收峰 (见图 2b), 它们可分别归属于 C-H 和 N-H 振动^[4], 说明正己铵离子进入 $K_2La_2Ti_3O_{10}^{2-}$ 层板中间取代原先的 K^+ 离子形成了正己铵离子柱撑的层状镧钛酸盐。由图 2c 和 2d 看出, 随着热处理温度的升高, 这些来源于层间正己铵离子的特征吸收峰强度明显减弱直至完全消失。表明层间有机铵离子的受热分解并进而导致层柱结构坍塌。与 XRD 和 TG/DTA 结果完全一致。

图 3 为正己铵离子柱撑的层状镧钛酸盐 同含氨基丙基三乙氧基硅烷正八面体多聚体

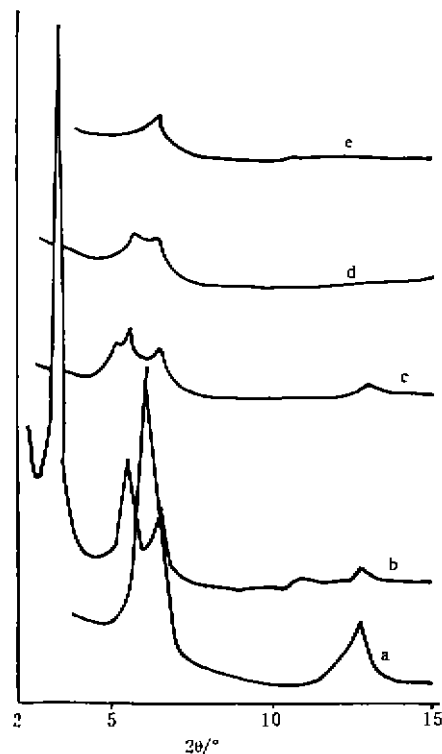


图 1 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 和正己铵离子柱撑的层状镧钛酸盐的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of $K_2La_2Ti_3O_{10}$ (a) and n-hexylamine-intercalated layered lanthanum titanate (b) air-dried at 25 °C, (c) calcinated in air at 300 °C for 2h, (d) 400 °C, 2h, and (e) 500 °C, 2h

的乙醇水溶液反应后所得产物的 XRD 谱图。比较图 1b 和 3a 可知,正己铵离子柱撑的层状镧钛酸盐同含硅多聚体的乙醇水溶液反应后,代表层间距大小的(001)面特征衍射峰移至 $2\theta = 3.2^\circ$ ($d_{001} = 2.76$ nm),且强度增加,表明含硅多聚体已进入层间。从图 3 还可以看出,随着热处理温度的逐渐升高,代表产物层间距大小的(001)面特征衍射峰逐渐向高角度方向移动,且强度逐渐减弱。差热-热重分析结果表明,该产物在 391 °C 左右即出现强的放热峰,并伴有大量失重,可归因于层间有机物

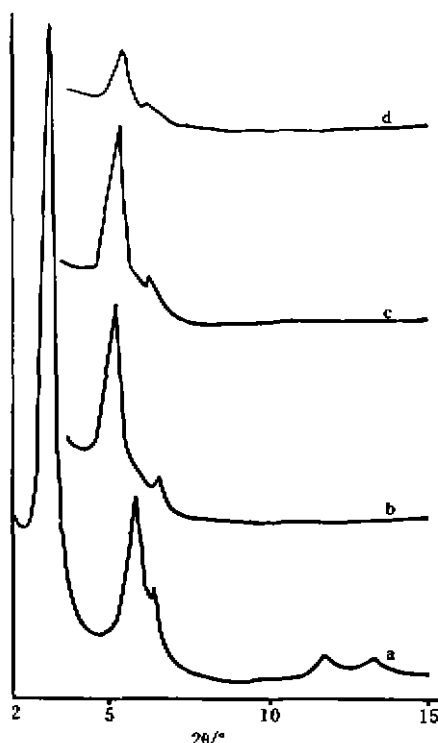


图 3 正己铵离子柱撑的层状镧钛酸盐同含氨基丙基三乙氧基硅烷正八面体多聚体的乙醇水溶液反应后所得产物的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of the reaction product of n-hexylamine-intercalated layered lanthanum titanate with octa (3-aminopropyl)silasesquioxane calcinated in air at different temperatures

(a) air-dried at 25 °C (b) 500 °C, 2h, (c) 700 °C, 2h, and (d) 800 °C, 2h

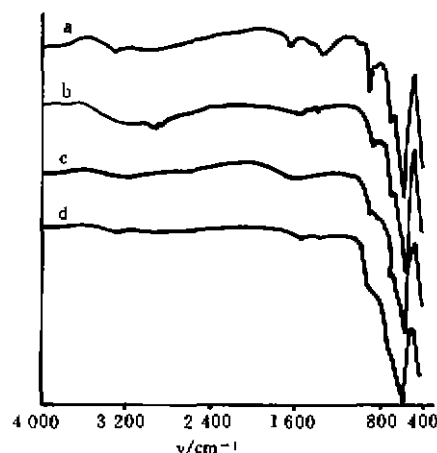


图 2 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 和正己铵离子柱撑的层状镧钛酸盐的 IR 谱图

Fig. 2 IR spectra of $K_2La_2Ti_3O_{10}$ (a) and n-hexylamine-intercalated layered lanthanum titanate (b) air-dried at 25 °C, (c) calcinated in air at 300 °C for 2h, and (d) 500 °C, 2h

的受热分解。结合前面的结果,可以认为产物经在空气中 500 °C 焙烧后,原先在层间充当柱子的有机物此时已完全分解,代之充当支撑层板的柱子应是层间的含硅多聚体发生氧化分解后形成的氧化硅。其中,分解释放出的质子用以平衡层板 $La_2Ti_3O_{10}^{2-}$ 上的负电荷。因此,此时所得材料应为氧化硅柱层状镧钛酸盐,其层间距 d_{001} 为 1.73 nm ($2\theta = 5.1^\circ$) (见图 3b)。扣除层板的厚度 1.19 nm,则层间氧化硅柱子的净高度应为 $(1.73 - 1.19)$ nm = 0.54 nm。元素分析结果表明,该材料中 SiO_2 的含量为 7.6 wt%、 La_2O_3 的含量为 53.1 wt%、 TiO_2 的含量为 39.1 wt%,对应的化学式可写为 $H_2La_2Ti_3O_{10} \cdot (SiO_2)_{0.8}$ 。另外,从图 3d 还可以看出,所得氧化硅柱层状镧钛酸盐具有很高的热稳定性,800 °C 热处理 2 小时仍显示有代表层柱结构的(001)面特征衍射峰,但强度明显减弱。

以上结论可用 IR、TEM 以及表面测定结果进一步加以佐证。从图 4a 可知,正己铵离子柱撑的层状镧钛酸盐同含氨基丙基三乙氧基硅烷正八面体多聚体的乙醇水溶液反应后,

相应产物的红外谱图上出现了一些来源于含硅多聚体的新吸收峰^[10]。其中,位于 1020 和 1033 cm^{-1} 的两个吸收峰代表 Si-O-Si 振动^[10]。从图 4 还可以看出,随着焙烧温度的升高,这些吸收峰强度明显减弱直至完全消失,而代表 Si-O-Si 振动的两个特征吸收峰则逐渐向高波数方向移动,且这两个峰的相对强度也发生明显变化。这说明随着热处理温度的升高,层间的有机物开始受热逐渐分解直至完全分解掉,最终层间只留下含硅多聚体氧化分解后形成的氧化硅用以支撑层板,此时对应的产物为氧化硅柱层状镧钛酸盐。另外,该产物进一步分别在 700℃ 和 800℃ 热处理后,对应的红外吸收峰型没有发生明显变化(见图 4d 和 4e),说明氧化硅柱层状镧钛酸盐具有很高的热稳定性(>800℃),与 XRD 结果一致。

比表面测定结果表明,起始层状材料 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 的比表面只有 $4.3 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$,而实验所得氧化硅柱层状镧钛酸盐(550℃, 2 h)的比表面则高达 $43.0 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 。比表面的明显增加可归因于氧化硅作柱子撑开层板从而在层间提供了许多内孔比表面。

图 5 给出了所得氧化硅柱层状镧钛酸盐(500℃, 2 h)的 TEM 照片和相应的衍射点阵。图中相互交错的叶片及清晰的衍射花纹进一步证明所得氧化硅柱层状镧钛酸盐具有典型的层状结构。

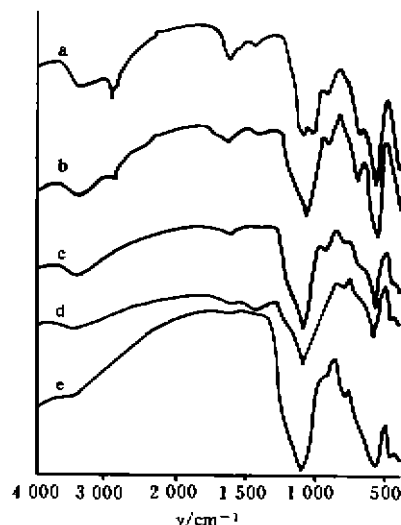


图 4 正己铵离子柱撑的层状镧钛酸盐同含氨基丙基三乙氧基硅烷正八面体多聚体的乙醇水溶液反应后所得产物的 IR 谱图
Fig. 4 IR spectra of the reaction product of n-hexylamine-intercalated layered lanthanum titanate with octa(3-aminopropylsilasesquioxane) calcinated in air at different temperatures (a) air-dried at 25℃, (b) 300℃, 2h, (c) 500℃, 2h, (d) 700℃, 2h, and (e) 800℃, 2h



图 5 氧化硅柱层状镧钛酸盐的 TEM 照片和相应的衍射点阵

Fig. 5 A TEM picture and the corresponding diffraction lattice pattern of the silica-pillared layered lanthanum titanate

3 结 论

通过先用正己铵离子预先将 $\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}^{2-}$ 层板撑开,然后再同含硅多聚体进一步作用,最

后将产物在空气中 500 °C 焙烧后,可以制得新材料--氧化硅柱层状镧钛酸盐。该材料具有很高的热稳定性(>800 °C)和较大的层间距($d_{001}=1.73\text{ nm}$, 500 °C)及比表面($43.0\text{ m}^2\text{g}^{-1}$, 550 °C)。

参 考 文 献

- [1] Nedjar, R.; Borel, M. M.; Raveau, B. *J. Solid State Chem.*, **1987**, *71*, 451.
- [2] Kikkawa, S.; Koizumi, M. *Mat. Res. Bull.*, **1980**, *15*, 533.
- [3] Mitchell, I. V. *Pillared Layered Structures: Current Trends and Applications*, Elsevier Applied Science, London **1990**.
- [4] Cheng, S.; Wang, T. C. *Inorg. Chem.*, **1989**, *28*, 1283.
- [5] Nanping, W.; Wenhua, H.; Jun, M.; Qijie, Y. *Chinese J. Chem.*, **1996**, *14*, 186.
- [6] Gopalakrishnan, J.; Vasudeva, B. *Inorg. Chem.*, **1987**, *26*, 4299.
- [7] 陈亚苟、侯文华、颜其洁,无机化学学报, **1995**, *11*, 399.
- [8] Deborah J. Jones, Thierry Cassagneau, Jacques Roziere, In "Multifunctional Mesoporous Inorganic Solids", ed. By Hudson, M. J., C. A. C. Sequeira, NATO ASI, Sintra **1992**.
- [9] Lambert, J. F.; Deng, Z.; D'espinoze, J. B.; Fripiat, J. J. *J. Colloid & Interface Sci.*, **1989**, *132*, 337.
- [10] Ishida, H.; Chiang, C.; Koenig, J. *Polymer*, **1982**, *23*, 251.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF A SILICA-PILLARED LAYERED LANTHANUM TITANATE

Hou Wenhua Wang Nanping Guo Canxiong Ma Jun Yan Qijie

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

A silica-pillared layered lanthanum titanate was prepared by first exchanging $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ with $n\text{-C}_5\text{H}_{13}\text{NH}_3\text{Cl}$, then reacting with octa (3-aminopropylsilasesquioxane), and finally calcinating the obtained product in air to remove the interlayered organics. XRD, IR, TG/DTA, TEM, and specific surface area measurement were used to characterize the resultant silica-pillared layered lanthanum titanate. It was shown that the silica-pillared layered lanthanum titanate has a high thermal stability above 800 °C, an interlayer distance of 1.73 nm (500 °C) and a specific surface area of 43.0 m^2g^{-1} .

Keywords: layered lanthanum titanate silica pillaring