

① 577-582

第5期
1999年9月无机化学学报
CHINESE JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRYVol. 15, No. 5
Sep., 19990643.36
0614.512

氧化铬柱层状铌酸的合成和表征

侯文华* 陈亚芳 颜其洁

陈静

(南京大学化学化工学院, 南京 210093) (南京化工大学应化系, 南京 210009)

本文报道先用正丙胺预支撑层状铌酸, 然后同氯化四甲铵水溶液进行离子交换, 最后再与醋酸铬(Ⅲ)水溶液反应可得含铬(Ⅲ)聚合离子支撑的层状铌酸。进一步焙烧所得含铬(Ⅲ)聚合离子支撑的层状铌酸可得氧化铬柱层状铌酸。该材料具有较高的热稳定性($>700^{\circ}\text{C}$)和 BET 比表面($66.7\text{ m}^2/\text{g}$), 是一类中等偏弱的新型多孔固体酸(平均孔径为 3.3 nm , 总酸量为 $188.3\text{ }\mu\text{mol}/\text{g}$, 且主要为 Lewis 酸)。

关键词: 层状铌酸 氧化铬 柱撑 合成 表征
分类号: O614.51

铌酸 柱层状
催化剂

0 前言

水合铌酸是一类独特的固体酸, 具有优异的酸催化性能。但缺点是非多孔性, 且在较高温度的热处理下比表面和酸度明显下降, 从而限制了它在高温催化过程中的应用^[1]。克服此缺点的有效途径之一是用无机金属氧化物(如 Al_2O_3 和 SiO_2 等)作柱子支撑铌酸层板, 从而获得多孔、热稳定的层柱铌酸^[2,3]。

虽然氧化铬柱层状粘土和四价金属磷酸盐的制备已有文献报道^[4~7], 但至今有关氧化铬柱层状金属氧化物的合成和表征则少有报道^[8]。本文报道氧化铬柱层状铌酸的合成和表征。

1 实验部分

1.1 制备

层状水合铌酸 $\text{HNb}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的制备参见文献^[9]。1 g $\text{HNb}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与 14.8 mL $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的正丙胺水溶液室温反应一天得到正丙胺支撑的层状铌酸。该产物进一步与氯化四甲铵水溶液(4.1 mL , $3\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)在室温交换 4 天得到层状四甲铵铌酸盐。最后, 将所得层状四甲铵铌酸盐与醋酸铬(Ⅲ)水溶液(308 mL , $0.025\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)混合后连续在室温、 60°C 和回流反应各一天。反应结束后, 产物离心分离、水洗、风干。

1.2 表征

样品的粉末 X 射线衍射(XRD)谱在日产岛津 XD-3A 型 X 光衍射仪上测试(Cu 靶, Ni 滤

收稿日期: 1998-09-23, 收修改稿日期: 1998-11-04。

* 通讯联系人。

第一作者: 侯文华, 男, 33 岁, 副教授, 研究方向: 催化新材料。

波片;管压 35 kV,管流 15 mA)。样品的红外(IR)光谱在 Nicolet 510P 傅立叶变换红外光谱仪上得到。其中,骨架红外光谱采用 KBr 压片法,吡啶吸附-脱附红外光谱则采用自支撑片。差热-热重分析在日产 Rigaku 热分析仪上进行(以焙烧过 Al_2O_3 的作参比,升温速率为 $20^\circ\text{C}/\text{min}$)。元素分析在日产 240C 元素分析仪上进行。 NH_3 的吸附程序升温脱附(NH_3 -TPD)在色谱仪上进行。样品先在 He 气流下、 500°C 活化 2 小时,然后降至室温,通 NH_3 10 分钟,再切换成 He 气,在 110°C 下吹扫直至色谱基线走平,然后开始程序升温脱附(升温速率为 $16^\circ\text{C}/\text{min}$)。采用热导池检测,剪纸称重法测定 NH_3 吸附量。样品的透射电镜(TEM)照片在 H-800 型透射电镜仪上拍摄。比表面和孔径大小分布测定在美国产 Micromeritics ASAP 2000 型比表面和孔径测定仪上进行,测定前样品预先在 350°C 抽脱活化至系统真空度优于 0.2 Pa 。

2 结果与讨论

2.1 氯化铬柱层状铌酸的合成

图 1 给出了所合成的各种产物的 XRD 谱图。起始材料层状水合铌酸($\text{HfNb}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$)层间距 d_{020} 为 1.13 nm ($2\theta = 7.8^\circ$) (Fig. 1a)。与正丙胺反应后,由于正丙胺进入层间将层板撑开,导致所得产物的层间距增大至 1.80 nm ($2\theta = 4.9^\circ$) (Fig. 1b)。根据元素分析和差热-热重分析结果,该产物的经验式为 $(\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3)_{0.45}\text{H}_{0.55}\text{Nb}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。该产物进一步同氯化四甲胺交换导致原先层间的正丙胺离子被四甲胺离子所取代,从而形成层状四甲胺铌酸盐,相应的层间距进一步增大到 1.96 nm ($2\theta = 4.5^\circ$) (Fig. 1c)。根据元素分析和差热-热重分析结果,该产物的经验式为 $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_{0.45}\text{H}_{0.55}\text{Nb}_3\text{O}_8 \cdot 1.92\text{H}_2\text{O}$ 。从图 1d 可知,层状四甲胺铌酸盐与醋酸铬(II)水溶液反应后产物的层间距又进一步增大至 2.21 nm ($2\theta = 4.0^\circ$),但随着热处理温度的升高而逐渐减小。元素分析结果表明,该产物中不含 N,说明原先在层间的四甲胺离子已全部被交换出来,代之在层间支撑层板的物种只能是在反应过程中形成的含铬(II)多羟基乙酸根多聚体^[7]。差热-热重分析结果(图 2)表明,该产物在 94°C 和 349°C 各有一个热效应。其中,低温吸热峰同产物中水的失去有关,而高温放热峰则归因于层间含铬(II)多聚体的分解、形成氧化铬。

红外分析结果(图 3)也表明:随着热处理

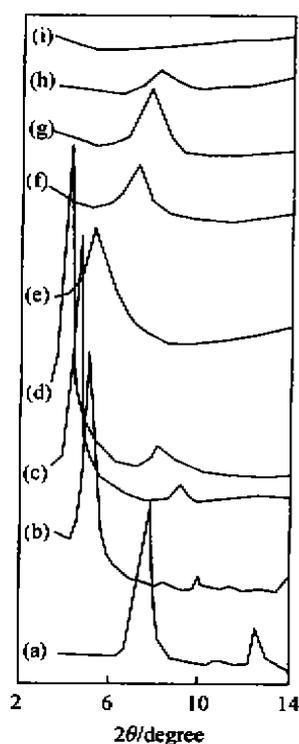


图 1 所合成的各种层状铌酸的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of as-synthesized a; $\text{HfNb}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$, b; *n*-propylamine-intercalated layered niobate, c; tetramethylammonium niobate, and Cr^{3+} polyhydroxyacetato oligomer-intercalated niobate calcinated in air at d; room temperature, e; 200°C , f; 400°C , g; 500°C , h; 700°C , and i; 800°C for 2 h, respectively.

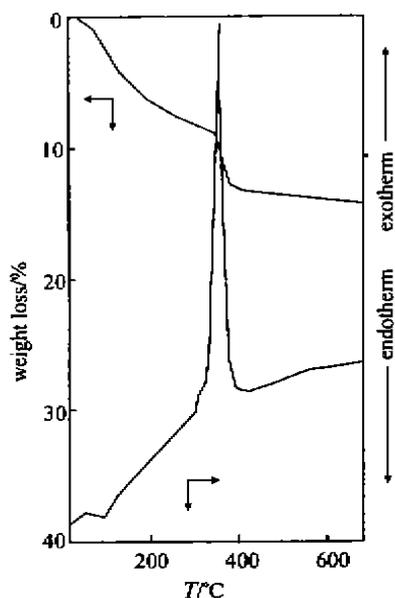


图 2 含铬(Ⅲ)聚合离子支撑的层状铌酸的差热-热重分析曲线

Fig. 2 TG and DTA curves of the Cr^{3+} -polyhydroxyacetato oligomer-intercalated niobate

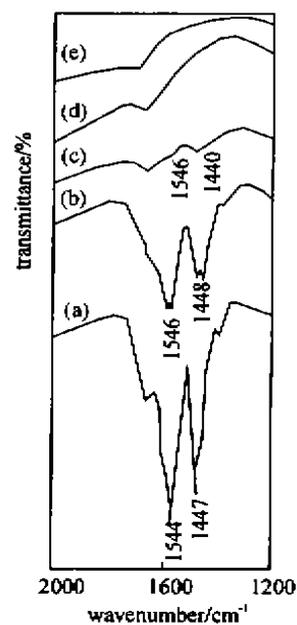


图 3 含铬(Ⅲ)聚合离子支撑的层状铌酸在 N_2 中经不同温度焙烧 2 h 后的骨架 IR 光谱

Fig. 3 IR patterns of as-synthesized Cr^{3+} -polyhydroxyacetato oligomer-intercalated niobate calcinated in N_2 for 2 h at a: room temperature, b: 200°C , c: 300°C , d: 400°C , e: 500°C

温度的升高,来源于层间含铬(Ⅲ)多聚体中醋酸根的二个特征吸收峰(对称和不对称伸缩振动;分别位于 1544 cm^{-1} 和 1447 cm^{-1})^[10]强度逐渐减弱,在 400°C 、 N_2 气氛中焙烧 2 小时后完全消失。其中,图 3a 中 1544 cm^{-1} 吸收峰左面的肩峰($\sim 1625\text{ cm}^{-1}$)为水的变形振动吸收峰^[10]。以上结果说明,该产物经 400°C 焙烧后层间的有机物已被除去,从而形成了氧化铬柱层状铌酸,其层间距为 1.26 nm ($2\theta=7.0$) (Fig. 1f)。扣除层板 Nb_2O_5 的厚度($\sim 0.75\text{ nm}$)^[3],则层间氧化铬柱子的净高度应为 0.51

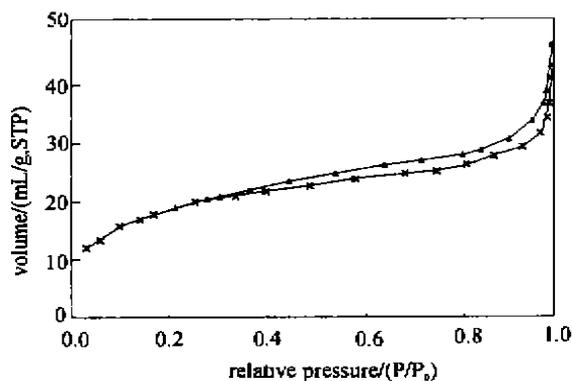


图 4 氧化铬柱层状铌酸的 N_2 吸附-脱附等温线
Fig. 4 N_2 adsorption and desorption isotherms of chromia-pillared layered niobate (N_2 , 400°C , 2h)

nm。其中,氧化铬的含量为 15.5 wt%,相应产物的经验式可写为 $\text{HNb}_3\text{O}_8 \cdot (\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0.49}$ 。另外,从图 1 还可以看出,氧化铬柱层状铌酸具有很高的热稳定性($>700^\circ\text{C}$), 800°C 焙烧后代表层间距大小的(020)面特征衍射峰才完全消失,表明层柱结构坍塌。

图 4 给出了所得氧化铬柱层状铌酸的 N_2 吸附-脱附等温线。图中的滞后环表明所得材料是多孔性的,平均孔径为 3.3 nm。其中,大部分微孔来源于柱撑,少量中孔则是由于间隙的形成。样品的 BET 比表面为 $66.7 \text{ m}^2/\text{g}$,而起始层板原料的比表面只有 $2.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 。这主要是由于氧化铬在层间作柱子将层板撑开从而提供了许多内孔表面的缘故。另外,图 5 中的 TEM 照片清晰地表明所得材料具有典型的层状化合物结构。这些结果再次充分地证明了我们在本实验中确实获得了氧化铬柱层状铌酸。

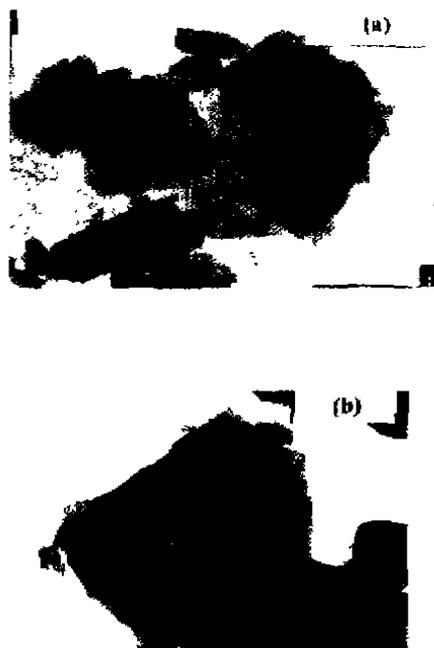


图 5 氧化铬柱层状铌酸的 TEM 照片
Fig. 5 Two TEM pictures of chromia-pillared layered niobate (N_2 , 400°C , 2 h)
(a) $\times 50,000$ (b) $\times 73,000$

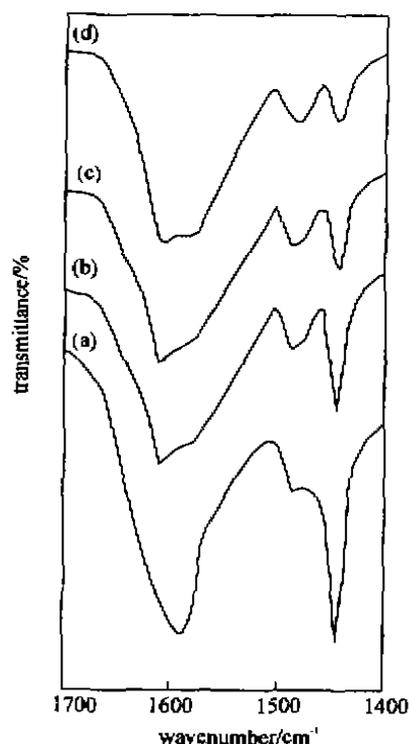


图 6 在不同温度抽脱 1 小时后氧化铬柱层状铌酸的吡啶吸附 IR 谱
Fig. 6 IR spectra of pyridine-adsorbed chromia-pillared layered niobate (N_2 , 450°C , 8 h) evacuated at (a) room temperature, (b) 150°C , (c) 250°C , and (d) 350°C for 1 h, respectively

2.2 氧化铬柱层状铌酸的酸性

图 6 给出了所得氧化铬柱层状铌酸的吡啶吸脱附红外分析结果。从图中可以看出,该材料中的酸中心类型主要为 Lewis ($\sim 1540 \text{ cm}^{-1}$),且在 350°C 脱附后仍能吸附少量的吡啶,为一类中等偏弱的多孔固体酸。 NH_3 -TPD 实验结果(图 7)表明,该材料中存在二种不同强度的酸中心,对应的 NH_3 脱附峰温分别位于 240°C 和 370°C ,相应的酸量为 76.5 和 $118.8 \mu\text{mol}/\text{g}$ 。样品的总

酸量为 188.3 $\mu\text{mol/g}$ 。根据所得氧化铬柱层状铌酸的经验式 ($\text{HNb}_3\text{O}_8 \cdot (\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0.49}$), 若层间可交换的 H^+ 完全被保留, 则理论酸中心数应为 $2 \times 10^3 \mu\text{mol/g}$, 且全都为 Brønsted 酸。但实际上由于层间的 H^+ 在多步交换过程中大部分已被交换下来, 导致最终所得氧化铬柱层状铌酸的总酸量明显低于理论值, 且其中 Bronsted 酸中心很少, 主要为来源于层间氧化铬柱子的 Lewis 酸^[11,12]。本实验所得氧化铬柱层状铌酸可望作为一类新型多孔固体酸催化剂在高温择形酸催化反应中得到应用。

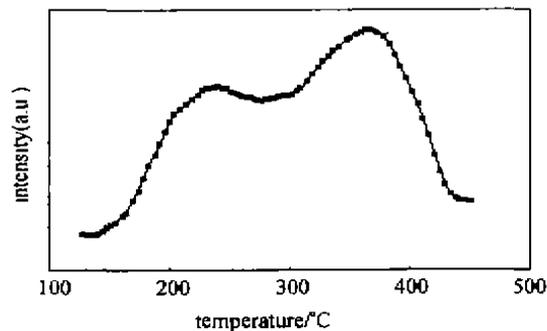


图7 氧化铬柱层状铌酸的 NH_3 -TPD 曲线

Fig. 7 NH_3 -TPD curve of chromia-pillared layered niobate (N_2 , 450 °C, 8 h)

参 考 文 献

- [1] Tanabe K., Misono M., Ono Y. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1989, 51, 60.
- [2] Hou W., Peng B., Yan Q., Fu X., Shi G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1993, (3), 253.
- [3] HOU Wen-Hua(侯文华), YAN Qi-Jie(颜其洁), FU Xian-Cai(傅献彩) *Huaxue Xuebao (Acta Chemica Sinica)*, 1994, 52, 872.
- [4] Brindley G. W., Yamanaka S. *Amer. Mineral.*, 1979, 64, 830.
- [5] Pinnavaia T. J., Tzou M. S., Landau S. D. *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107, 4783.
- [6] Maireles-Torres P., Olivera-Pastor P., Rodriguez-Castellon E., Jimenez-Lopez A., Tomlinson A. A. A. *J. Mater. Chem.*, 1991, 1(5), 73.
- [7] Maireles-Torres P., Olivera-Pastor P., Rodriguez-Castellon E., Jimenez-Lopez A. *J. Solid State Chem.*, 1991, 94, 368.
- [8] Chen Y., Hou W., Guo C., Yang Q., Chen Y. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1997, 359.
- [9] Nedjar R., Borel M. M., Raveau B. *Mater. Res. Bull.*, 1985, 20, 1291.
- [10] Jimenez-Lopez A., Maza-Rodriguez J., Olivera-Pastor P., Maireles-Torres P., Rodriguez-Castellon E. *Clays and Clay Minerals*, 1993, 41, 328.
- [11] Belokopytov Y. V., Kuznetsov V. A., Kholyavenko K. M., Gerei S. V. *J. Catal.*, 1978, 44, 1.
- [12] Zecchina A., Guglielminotti E., Cerruti L., Coluccia S. *J. Phys. Chem.*, 1972, 78, 57.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CHROMIA-PILLARED LAYERED NIOBATE

HOU Wen-Hua CHEN Ya-Shao YAN Qi-Jie

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093)

CHEN Jing

(Department of Applied Chemistry, Nanjing University of Chemical Technology, Nanjing 210009)

This paper mainly reports that by first preswelling layered niobic acid ($\text{HNb}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$) with *n*-propylamine and then ion-exchanging with $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$, and finally reacting with an aqueous solution of $\text{Cr}(\text{OAc})_3$, a Cr^{3+} -polyhydroxyacetato-intercalated niobate can be obtained. Further calcinating the obtained Cr^{3+} -polyhydroxyacetato-intercalated niobate in N_2 at $400\text{ }^\circ\text{C}$ for 2h gives rise to the chromia-pillared layered niobate. The resulting material has a relatively high thermal stability ($>700\text{ }^\circ\text{C}$) and a BET specific surface area ($66.7\text{ m}^2/\text{g}$), and can be considered as a new kind of porous solid acid with moderate acid strength (average pore diameter is 3.3 nm , total acid amount is $188.3\text{ }\mu\text{mol/g}$, mainly Lewis type).

Keywords: layered niobate chromia pillaring synthesis characterization