

## 研究简报

硬脂酸法制备超细  $K_2La_2Ti_3O_{10}$  及其酸交换性质研究张莉莉<sup>1</sup> 杨娟<sup>2</sup> 张维光<sup>1</sup> 陆路德<sup>\*1</sup> 杨绪杰<sup>1</sup> 汪信<sup>1</sup><sup>(1</sup> 南京理工大学材料化学实验室, 南京 210094)<sup>(2</sup> 江苏大学材料科学与工程学院, 镇江 212013)

关键词: 硬脂酸法  $K_2La_2Ti_3O_{10}$  酸交换 剥离  
 分类号: 0614.113 0614.33\*1 0614.41\*1

自 Fujishima<sup>[1]</sup> 等以  $TiO_2$  为电极, 在光照条件下成功地进行水的分解以来,  $TiO_2$  作为光催化剂一直引起国际上的广泛关注。但  $TiO_2$  作为光解水催化剂, 一般都需要负载贵金属(如 Pt、Pd 等), 这是因为  $TiO_2$  的导带位置同  $H_2/H_2O$  的电极电位过于接近的缘故。而层状氧化物由于自身具有较高的氢生成活性中心, 无须负载贵金属也能使得水分解成  $H_2$  和  $O_2$ 。特别是钙钛矿型层状化合物具有较高的光解水活性<sup>[2]</sup>,  $K_2La_2Ti_3O_{10}$  就是其中的一种, 其量子效率接近 30%, 因而国内外关于  $K_2La_2Ti_3O_{10}$  研究也越来越普遍<sup>[3-6]</sup>。

目前  $K_2La_2Ti_3O_{10}$  的制备方法, 主要是采用高温固态反应<sup>[3-5]</sup>, 即将化学计量比的  $K_2CO_3$ ,  $TiO_2$  和  $La_2O_3$  研磨后在高温下(1100℃)焙烧约 11h。关于其性质的研究主要集中在适当的条件下, 将  $K_2La_2Ti_3O_{10}$  层状结构剥离成单片层<sup>[4,5]</sup>, 研究的关键是如何以简单的方法实现  $K_2La_2Ti_3O_{10}$  的剥离。剥离是层状化合物特有的性质之一<sup>[7]</sup>, 它是层间离子交换或嵌入反应的特殊状态。随着离子交换反应的进行, 层间距随着层内离子/分子尺寸的变化而变化; 当层间距增大到一定程度时, 层间的相互作用力逐渐减弱直至完全消失, 此时层状化合物以单片层的形式存在, 即为剥离状态。研究表明<sup>[8]</sup>, 层状化合物的尺寸影响其电荷密度, 从而进一步影响其离子交换反应及其剥离性。因此, 我们设想制备超细的层状化合物, 提高其比表面积, 以降低其电荷密

度, 可能会提高其剥离性能。

本实验室利用硬脂酸法制备了一系列纳米复合氧化物<sup>[9-12]</sup>。本文首次以硬脂酸、钛酸丁酯、氢氧化钾和硝酸镧为原料, 制备出具有超细结构的  $K_2La_2Ti_3O_{10}$ , 其结晶性好、颗粒尺寸小、比表面积大。尤其值得一提的是, 用此方法制备的  $K_2La_2Ti_3O_{10}$ , 经稀  $HNO_3$  处理即可实现其剥离。

## 1 实验部分

### 1.1 超细 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 的制备

KOH、 $La(NO_3)_3$ 、钛酸丁酯( $Ti(BuO)_4$ )和硬脂酸均为分析纯。首先, 将两份各 30g 的硬脂酸分别置于烧杯中在磁力搅拌加热器上熔融。在搅拌情况下, 一份缓慢加入 2.02g 固体 KOH, 搅拌, 直至形成澄清溶液(A); 另一份缓慢加入含 8.01g  $La(NO_3)_3$  的溶液, 同样搅拌脱水直至形成澄清溶液(B); 然后将 A 和 B 混合, 强烈搅拌 2h, 再称取 10.21g 钛酸丁酯趁热加入混合, 搅拌 0.5h 左右形成半透明溶液(C)。在电炉上加热, 点火燃烧, 烧去大部分有机物后研磨, 置于马弗炉中 800℃焙烧 2h。

### 1.2 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 的酸交换性质

取 0.5g 上面制备的超细  $K_2La_2Ti_3O_{10}$  两份, 倒入锥形瓶中, 分别加入  $1mol \cdot L^{-1} HNO_3$  和  $2mol \cdot L^{-1} HNO_3$  约 150mL, 室温搅拌 24h。然后, 离心、水洗至中性, 30℃真空干燥, 得白色粉末, 记为  $H_2La_2Ti_3O_{10}$ 。

收稿日期: 2003-05-05。收修改稿日期: 2003-08-27。

江苏省自然科学基金资助课题(No. BK2002100)。

\* 通讯联系人。E-mail: lulude@mail.njust.edu.cn

第一作者: 张莉莉, 女, 30 岁, 淮阴师范学院讲师, 博士生; 研究方向: 配位与催化。

### 1.3 样品的表征

用德国 BrukerD8 Advance 型 X-射线粉末衍射仪测试产物的物相, Cu 靶  $K\alpha_1$  ( $\lambda = 0.15406\text{nm}$ ), 室温; 样品的形貌特征及尺寸观察在日立 H-800 型透射电子显微镜上进行, 测试电压 175kV; 以 FT-IR 实验跟踪测试硬脂酸法制备过程中化合物的组成变化, 样品测试在 Vector-22 型傅立叶红外光谱仪上进行, KBr 压片; 样品的比表面积测试在 Coulter-SA3100 型比表面分析仪上完成, 测试前样品预先在 300°C 脱气 20min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 硬脂酸法制备 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 的反应历程及产物的结构表征

#### 2.1.1 反应历程的红外表征

在  $K_2La_2Ti_3O_{10}$  的制备过程中, 硬脂酸既作为溶剂、分散剂, 又作为反应物参与反应, 这可由红外谱图得到证实。如图 1 所示, 图中 a 为硬脂酸的 FT-IR 图,  $1702\text{cm}^{-1}$ ,  $934.5\text{cm}^{-1}$  为羧酸 (-COOH) 二聚体的特征吸收峰。图中 b 为 KOH 加入硬脂酸后形成凝胶的 FT-IR 谱图, 图中羧酸 (-COOH) 二聚体特征吸收峰较大减弱, 而在  $1560\text{cm}^{-1}$  处出现了羧酸根 (-COO-) 的特征吸收峰。由此可见, 硬脂酸与 KOH 发生了化学反应, 形成了硬脂酸钾。图中 c 为硬脂酸 +  $Ti(OBu)_4$  的 FT-IR 谱图, 与 a 相比, 在  $1702\text{cm}^{-1}$ 、 $934\text{cm}^{-1}$  处的峰强明显减弱, 而在  $1590\text{cm}^{-1}$ 、 $1540$

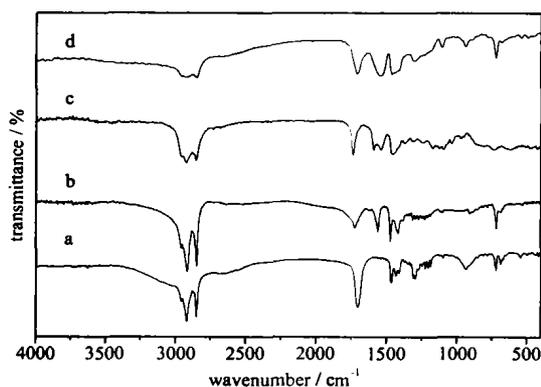


图 1 样品的 FT-IR 谱图

Fig. 1 FT-IR spectra of samples

- a: stearic acid
- b: KOH + stearic acid
- c:  $Ti(OBu)_4$  + stearic acid
- d:  $La(NO_3)_3$  + stearic acid

$\text{cm}^{-1}$  处出现两个新峰。文献阐明<sup>[12]</sup>,  $Ti^{4+}$  与羧酸形成二齿配合物时在  $1430 \sim 1470\text{cm}^{-1}$  及  $1550 \sim 1590\text{cm}^{-1}$  处存在特征吸收峰。由此可见,  $Ti(OBu)_4$  加入后, 可能与硬脂酸发生了化学反应, 即配位作用。图中 d 为  $La(NO_3)_3$  加入硬脂酸后形成溶液的 FT-IR 谱图,  $1545\text{cm}^{-1}$  及  $1304\text{cm}^{-1}$  处出现了  $NO_3^-$  的吸收峰, 而无羧酸根 (-COO-) 的吸收峰。由此可见, 硬脂酸与  $La(NO_3)_3$  并未发生化学反应, 硬脂酸只起溶剂和分散剂的作用。因此, 从 FT-IR 图可知,  $K^+$  和  $Ti^{4+}$  与部分硬脂酸发生了化学反应, 并被均匀地分散在硬脂酸中, 从而保证了产物的小尺寸。

#### 2.1.2 硬脂酸制备的超细 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 的 XRD 研究

图 2 为硬脂酸法制备  $K_2La_2Ti_3O_{10}$  在 800°C 焙烧 2h (a) 和 8.5h (b) 的 XRD 谱图。由图可见, a 和 b 基本相同, 产物基本衍射峰在 a 中已经出现, 与标准谱图 (JCPDS 82-0209) 吻合, 增加反应时间, 仅提高了  $K_2La_2Ti_3O_{10}$  的结晶度。高温固相反应一般需在 1100°C 下 11h<sup>[3-6]</sup>, 而硬脂酸法仅需在 800°C 下 2h 左右。因此, 采用硬脂酸法制备  $K_2La_2Ti_3O_{10}$  可以降低反应温度, 缩短反应时间。

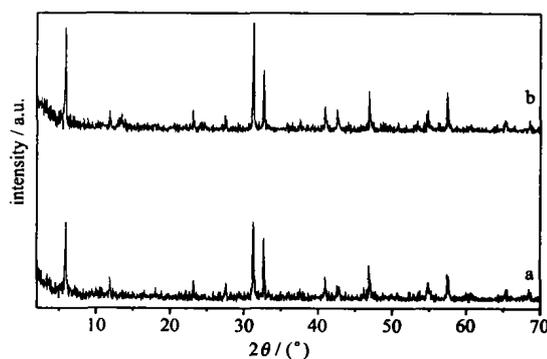


图 2 800°C 焙烧不同时间所得的  $K_2La_2Ti_3O_{10}$  XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of  $K_2La_2Ti_3O_{10}$  calcined at 800°C for different times

a: 2h; b: 8.5h

#### 2.1.3 硬脂酸法制备钙钛矿型层状化合物 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 的 TEM 分析

图 3 为硬脂酸法制备的  $K_2La_2Ti_3O_{10}$  的透射电镜照片 (放大  $10^4$  倍)。由图可以看出, 硬脂酸法制备的  $K_2La_2Ti_3O_{10}$  样品形貌比较规则, 产物基本为块状, 与文献<sup>[3, 4]</sup>报道吻合; 其平均尺寸长 300nm 到 600nm, 宽 300nm 到 400nm。样品尺寸较大, 这可能是其高

图 3 超细  $K_2La_2Ti_3O_{10}$  样品的 TEM 照片Fig. 3 TEM micrograph of the ultrafine  $K_2La_2Ti_3O_{10}$  sample

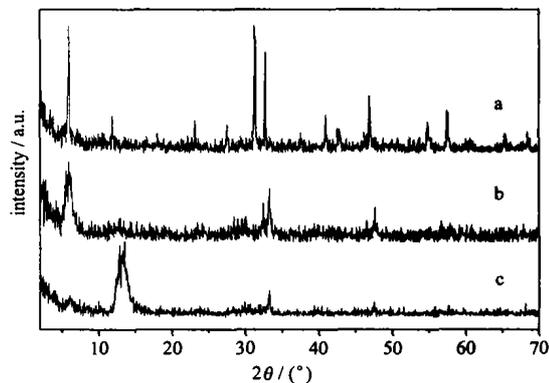
温焙烧制备过程中,多个晶胞单元共同构造成一个块状层板结构。而用固相反应制备的产物,尺寸一般为微米级<sup>[3,4]</sup>,因此用硬脂酸法制备的钙钛矿型层状化合物尺寸明显降低,可以制备超细的  $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 。

## 2.2 超细 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 被 $HNO_3$ 剥离的过程与性能研究

### 2.2.1 $H_2La_2Ti_3O_{10}$ 的 XRD 研究

图 4 是  $K_2La_2Ti_3O_{10}$  与  $HNO_3$  交换后所得产物  $H_2La_2Ti_3O_{10}$  的 XRD 谱图,为了便于比较,把原料  $K_2La_2Ti_3O_{10}$  及其与  $HNO_3$  交换的产物列在一起。a 为硬脂酸法制备的  $K_2La_2Ti_3O_{10}$ , b 为  $K_2La_2Ti_3O_{10}$  与  $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} HNO_3$  交换后的产物, c 为  $K_2La_2Ti_3O_{10}$  与  $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} HNO_3$  交换后的产物。

从图中可以看出,  $K_2La_2Ti_3O_{10}$  与  $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} HNO_3$  交换后,小角度衍射峰仍然存在,可以认为层状结构依然存在<sup>[6]</sup>;但是首峰明显宽化,而在  $13^\circ$  左右出现一个弱的未知峰,而且产物的结晶度很差。而  $K_2La_2Ti_3O_{10}$  与  $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} HNO_3$  交换后,小角度衍射峰强度大大减弱,而在  $13^\circ$  左右的未知峰大大增强且为第一主峰。在实验过程中,我们还发现酸交换后产物很难离心;上层清夜呈乳白色胶状,而且很稳定,放置一两个月都未见沉降。根据文献<sup>[3,4,14]</sup>,可以认为超细  $K_2La_2Ti_3O_{10}$  在  $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} HNO_3$  中层状结构已接近剥离,预计延长交换时间可以达到完全剥

图 4  $K_2La_2Ti_3O_{10}$  与不同浓度  $HNO_3$  交换后产物的 XRD 谱图Fig. 4 XRD patterns of obtained products of  $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 

exchanged by  $HNO_3$

(a)  $K_2La_2Ti_3O_{10}$ ; (b)  $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} HNO_3$ ;

(c)  $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} HNO_3$

离;而在  $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} HNO_3$  中,  $K_2La_2Ti_3O_{10}$  则达到完全剥离。这一点也可从 TEM 结果得到证实。但  $13^\circ$  左右的未知峰目前尚无明确的归属,有待进一步研究。

### 2.2.2 $H_2La_2Ti_3O_{10}$ 的 TEM 分析

图 5 为  $K_2La_2Ti_3O_{10}$  与  $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} HNO_3$  交换后产物的 TEM 照片(放大  $3 \times 10^4$  倍),从图中可以看出,与未交换前相比,层板变得很薄(表现在透明度上),呈半透明状。有文献<sup>[13]</sup>认为,层状化合物剥离之后,以单片层的形式存在,所以透明度要比未被剥

图 5  $K_2La_2Ti_3O_{10}$  与  $HNO_3$  交换后产物的 TEM 照片Fig. 5 TEM micrograph of the product obtained by  $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} HNO_3$  exchanging with ultrafine  $K_2La_2Ti_3O_{10}$

离之前高。因此,可以认为  $K_2La_2Ti_3O_{10}$  与  $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{HNO}_3$  交换后层状结构被破坏即被剥离,产物以单片层形式存在。所以,与  $K_2La_2Ti_3O_{10}$  比较起来, $H_2La_2Ti_3O_{10}$  的 TEM 照片的透明度明显提高。

那么,为何超细层状  $K_2La_2Ti_3O_{10}$  在  $\text{HNO}_3$  条件下就能被剥离,而且  $\text{HNO}_3$  的浓度也有一定的影响?这与前人所报道的  $K_2La_2Ti_3O_{10}$  的酸交换性质有所不符<sup>[6]</sup>。原因可能是:(1)硬脂酸法合成的超细  $K_2La_2Ti_3O_{10}$ ,由于比表面积大大提高(其比表面积为  $11.83\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,而一般固相反应产物的比表面积为  $1\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  左右<sup>[15]</sup>),层间电荷密度要明显低于高温固态法制备的  $K_2La_2Ti_3O_{10}$ ,因而层与层之间的作用力较弱,容易剥离;(2)由于  $\text{HNO}_3$  能溶解  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,用  $\text{HNO}_3$  进行酸交换可能与层板中的 La-O 键发生作用,以至于层与层之间的作用力减弱直至消失(即剥离状态);实验中用化学方法<sup>[16]</sup>检验出滤液中  $\text{La}^{3+}$  的存在,这证实了层板与  $\text{HNO}_3$  溶液之间确实存在较强的溶解作用;(3)阴离子与层板之间存在着较强的物理吸附,使得层间电荷密度降低。至于  $\text{HNO}_3$  溶液浓度的影响,可能是由于在稀溶液中酸交换反应未进行完全引起的;实验中延长交换时间达一周后,超细  $K_2La_2Ti_3O_{10}$  也达到完全剥离。

总之,我们认为超细  $K_2La_2Ti_3O_{10}$  在酸性条件下即可剥离是由于层间电荷密度降低<sup>[5]</sup>引起的,但具体原因还有待于进一步研究。

### 3 结 论

首次采用硬脂酸法制备了超细的  $K_2La_2Ti_3O_{10}$ ,与传统的固相反应相比,明显地降低了反应温度,提高了反应速率;制备的  $K_2La_2Ti_3O_{10}$  结晶度高,晶形好,与固相反应产物相比,明显的降低了产物的尺寸,比表面积得到大幅度提高;发现了用此方法制备的超细  $K_2La_2Ti_3O_{10}$  在  $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{HNO}_3$  溶液中的剥离现象,为层状化合物的剥离性质研究开辟了一种新的思路。

### 参 考 文 献

- [1] WU Ji-Lin(吴季林), LIN Yi(林 熠) et al *Cuihua Xuebao (Chinese Journal of Catalysis)*, **2001**, **22**(2), 209.
- [2] SHANGGUAN Wen-Feng(上官文峰) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **2001**, **17**(5), 619.
- [3] Schaak R. E., Mallouk T. E. *J. Chem. Mater.*, **2000**, **12**(9), 2513.
- [4] Schaak R. E., Mallouk T. E. *J. Chem. Mater.*, **2000**, **12**(11), 3427.
- [5] Byeon S. H., Nam H. J. *J. Chem. Mater.*, **2000**, **12**(6), 1771.
- [6] Gopalakrishnan J., Vasadeva B. *J. Inorg. Chem.*, **1987**, **26**, 4303.
- [7] Li D., Yang J., Zhang L. L. et al *J. Mater. Chem.*, **2002**, **12**, 1796.
- [8] Fang M. M., Kim C. H., Mallouk T. E. et al *Chem. Mater.*, **1999**, **11**, 1519.
- [9] YANG Juan(杨 娟), LI Dan(李 丹), WU Dong-Hui(吴东辉) et al *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **2001**, **16**(3), 550.
- [10] Wang X. H., Li D., Wang X. et al *J. Mater. Lett.*, **1996**, **28**, 203.
- [11] Xiong G., Li D., Wang X. et al *J. Alloys and Compounds*, **1996**, **234**(1), 45.
- [12] Xiong G., Wang X., Yang X. J. et al *J. Mater. Sci.*, **2000**, **35**, 931.
- [13] Murakame Y. *J. Phys. Chem. B*, **1999**, **103**, 1836.
- [14] Sasaki T., Watanabe M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, **120**(19), 4682.
- [15] Domen K., Kondo J. N., Hara M. et al *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2000**, **73**, 1307.
- [16] CAO Zhong-Liang(曹忠良), WANG Zhen-Yun(王珍云) *Handbook of Inorganic Chemistry Equation (无机化学反应方程式手册)*, Hunan: Hunan Science and Technology Press, **1985**.

## Preparation of Ultrafine $K_2La_2Ti_3O_{10}$ by Stearic Acid Method and Study on its Acid-exchanging Property

ZHANG Li-Li<sup>1</sup> YANG Juan<sup>2</sup> ZHANG Wei-Guang<sup>1</sup> LU Lu-De<sup>1</sup> YANG Xu-Jie<sup>1</sup> WANG Xin<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> *Materials Chemistry Laboratory, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094*)

(<sup>2</sup> *School of Materials Science and Technology, Jiangsu University, Zhenjiang 212013*)

A new stearic acid method (SAM) has been used to prepare ultrafine  $K_2La_2Ti_3O_{10}$  nanocrystalline. Each state of synthesis process was followed by the use of FT-IR analysis. The resulting materials have been characterized by means of XRD, TEM, BET surface area analysis. The acid-exchanging property of the obtained product was also studied. The experimental results showed that comparing with the product of traditional solid-state reaction, the particle size of the  $K_2La_2Ti_3O_{10}$  synthesized by SAM is greatly reduced, BET surface area is high (more than  $11.83\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) and has different acid-exchanging properties. It can be easily exfoliated in  $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{HNO}_3$  solution.

**Keywords:** stearic acid method layered lanthanum titanate acid-exchanging exfoliation