

杂多阴离子柱撑水滑石的合成、热稳定性、酸碱性研究

郭 军 矫庆泽 沈剑平 吕慧娟 刘 丹 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)

摘要 采用水溶液中阴离子直接交换法合成了过渡金属单取代 Keggin 结构杂多阴离子 $\text{SiW}_{11}\text{M}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}^{6-}$ ($\text{M} = \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$) 柱撑水滑石. 用元素分析、XRD 和 IR 对产物的组成与结构进行了表征. XRD 结果给出柱撑产物的底面间距达 1.47nm. DTA 结合不同温度下焙烧样品的 XRD、IR 研究表明, 柱撑水滑石在低于 250℃ 时脱除物理吸附水和层间水; 在 400~500℃ 之间脱除层上羟基, 形成一个无定形的混合氧化物状态; 在 600℃ 以上无定形态结晶为晶态氧化物混合物. 异丙醇探针反应表明, 柱撑水滑石具有高于水滑石前驱体和相应杂多酸盐的催化活性, 且同时存在酸碱两类催化活性中心, 但酸中心明显较强.

关键词 金属取代 Keggin 型硅钨杂多阴离子, 柱撑水滑石, 合成, 热稳定性, 酸碱性

水滑石 (Hydrotalcite, 又称 Layered Double Hydroxides 或 LDHs) 作为一类重要的层柱状材料已引起人们的重视^[1,2]. 人们早已发现这类材料在碱催化、加氢、聚合、缩合及醇类转化中表现出高的催化活性, 同时也注意到水滑石层间阴离子的可交换性及其对材料性能的影响, 因而各类阴离子如无机和有机阴离子, 同多和杂多阴离子以及有机金属化合物阴离子相继被引入水滑石层间. 这些新型材料的获得, 不仅使水滑石层间距增大, 从而得到高层间距的层柱材料, 而且可能意味着具有特殊功能材料的开发.

同多和杂多阴离子柱撑水滑石是近几年才开发的一类新型催化材料. 由于这类材料具有可调变的层间距和潜在的择形催化作用已逐渐引起人们的关注^[3~6]. 有关这类材料的催化应用很少见报. 最近我们发现部分杂多阴离子柱撑水滑石在异丁烷与丁烯的烷基化反应中表现出较高活性和选择性及良好寿命^[7~8], 这促使我们对这类材料的合成与催化性能进行深入研究. 本文从硝酸根型水滑石出发, 通过水溶液中杂多阴离子对 NO_3^- 离子的直接交换作用, 合成了未见文献报道的 kegginn 结构杂多阴离子 $\text{SiW}_{11}\text{M}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}^{6-}$ (M 为第一系列过渡金属) 柱撑水滑石, 得到了结晶度良好和层结构规整的层柱材料. 在对产物组成和结构表征的基础上, 较详细地研究了产物的热稳定性和热分解过程, 并以异丙醇反应为探针, 考察了材料的酸碱催化行为及其规律.

1 实验

1.1 试剂

合成所用的全部化学试剂均为分析纯.

1.2 材料的合成

1.2.1 $K_6SiW_{11}M(H_2O)O_{39} \cdot xH_2O$ 的合成 参照文献[9]进行,产物经 IR 和 XRD 检测证实具有 keggin 结构,离子交换实验证实过渡金属进入了杂多阴离子骨架内.

1.2.2 $Mg_3Al(OH)_8NO_3 \cdot yH_2O$ 的合成 按文献[10]所述方法进行,产物在充分洗净后,用去离子水分散成一定浓度的浆液,密封备用.记为 NO_3-LDH .

1.2.3 $Mg_3Al(OH)_8-SiW_{11}Mn(H_2O)O_{39}$ 的合成 取上述浆液 5.0g (约含 NO_3-LDH 8.0 mmol) 用 50mL 去离子水进一步分散,于电磁搅拌器上室温搅拌 5h 使水滑石充分润胀.通过滴液漏斗将该浆液逐滴加入到杂多酸盐 $K_6SiW_{11}Mn(H_2O)O_{39}$ (4.0mmol 溶于 50mL 水) 的溶液中,稀硝酸调节反应体系 $pH=6.0\sim 6.5$,近沸状态反应 3~4h.抽滤,洗涤,抽干,80℃ 干燥得样品.记为 $SiW_{11}Mn-LDH$.

其它阴离子交换反应按同样方法进行,各种产物分别记为 $SiW_{11}Fe-LDH$, $SiW_{11}Co-LDH$, $SiW_{11}Ni-LDH$, $SiW_{11}Cu-LDH$ 和 $SiW_{11}Zn-LDH$.

1.3 表征方法

样品的晶相用日本理学 DX/ⅢA 型 X 射线衍射仪测定, CuK_{α} 激发源.红外光谱用美国 Nicolet 5DXFT-IR 光谱仪测定, KBr 压片,测量范围 $400\sim 1800cm^{-1}$. DTA 用上海产 CDR-1 型差热分析仪测定,空气气氛.除元素 W, Si 用重量法测定外,其它元素均由等离子体法测定.

1.4 异丙醇反应

在连续流动反应装置上进行.将 0.3g 40~60mesh 的催化剂置于管式反应器的恒温段,用 N_2 作载气,通过微量进样器控制异丙醇流量为 0.75 mL/h,反应温度 250℃.每 15min 进样一次,产物由气相色谱检测.

2 结果与讨论

2.1 样品的晶相

图 1 是全部合成样品及水滑石先驱体 NO_3-LDH 的 XRD 谱.从图可见,样品呈现明显的层状结构,且从 001 衍射峰具有高且尖锐的特点可知,样品的结晶度和层有序性皆很好.对比柱撑产物和水滑石先驱体 NO_3-LDH 的衍射谱可知,在 NO_3-LDH 中, $2\theta(d001)=9.7^\circ$,对应的层间距为 0.92nm.当杂多阴离子取代 NO_3^- 离子后,柱撑产物的层间衍射峰出现在 $2\theta(d001)=5.9^\circ$,对应的层间距为 1.47nm.已知水滑石层的厚度约为 0.48nm^[11],以层间距减去层的厚度所得层内空间高度为 0.99nm,该值与近似球体的 keggin 结构杂多阴离子的直径($\approx 1.0nm$,见文献[12])极为吻合,表明

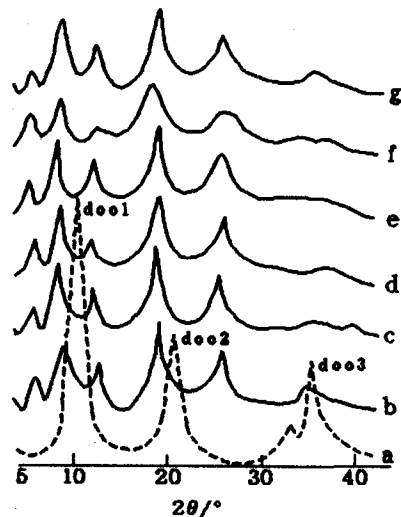


图 1 样品的 XRD 谱

a. NO_3-LDH ; b. $SiW_{11}Mn-LDH$; c. $SiW_{11}Fe-LDH$; d. $SiW_{11}Co-LDH$; e. $SiW_{11}Ni-LDH$; f. $SiW_{11}Cu-LDH$; g. $SiW_{11}Zn-LDH$

杂多阴离子已取代 NO_3^- 离子进入层内空间.

2.2 红外光谱分析

全部合成样品及水滑石前驱体的 IR 光谱如图 2 所示. NO_3^- LDH 的 IR 光谱特征是在 1384cm^{-1} 处出现一强的和在 $830, 625\text{cm}^{-1}$ 两处出现两宽的 NO_3^- 离子的特征振动峰(分别为 ν_3, ν_2 和 ν_1 振动模式)以及在 425cm^{-1} 附近出现一与水滑石层上 M—O 键有关的中强振动峰^[13]. 杂多阴离子取代 NO_3^- 离子后, 水滑石前驱体中与 NO_3^- 离子有关的各种振动峰消失, 代之以杂多阴离子的各种特征振动峰: $998[\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{O}_a)]$, $955[\nu_{\text{as}}(\text{M}-\text{O}_d)]$, $908[\nu_{\text{as}}(\text{M}-\text{O}_b-\text{M})]$, $801, 722[\nu_{\text{as}}(\text{M}-\text{O}_c-\text{M})]$ 及 $540[\sigma_{(\text{O}-\text{Si}-\text{O})}]\text{cm}^{-1}$ 等^[14] ($\text{O}_a, \text{O}_b, \text{O}_c$ 和 O_d 分别代表杂多阴离子中四种不同键合状态的氧原子). 另外, 比较柱撑产物及相应杂多酸盐的 IR 光谱(未画出)可知, 两者具有几乎一致的振动行为, 表明杂多阴离子进入水滑石层间后, 其结构未作明显改变, 仍然保持原有的 Keggin 结构.

对比杂多酸盐和相应柱撑产物的 IR 数据, 我们还发现了一个有意义的现象, 即从杂多酸盐到相应的柱撑产物, IR 光谱中的某些振动频率发生了一定程度的红移, 如 $\Delta\nu_{\text{M}-\text{O}_d} = 3 \sim 5\text{cm}^{-1}$, $\Delta\nu_{\text{M}-\text{O}_b-\text{M}} = 3 \sim 8\text{cm}^{-1}$, $\Delta\nu_{\text{M}-\text{O}_c-\text{M}} = 10 \sim 15\text{cm}^{-1}$, 而 $\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{O}_a)$ 则几乎不变. 这种规律性的变化暗示, 杂多阴离子柱与水滑石层之间存在一定程度的相互作用. 从柱撑产物的结构可以推测, 这种作用可能来自两方面, 一是层与柱之间的静电作用, 这将导致杂多阴离子上电荷分布的变化, 从而引起振动频率的变化. 另一方面, 水滑石层上羟基与杂多阴离子上的各种氧原子之间氢键的形成, 也将引起振动频率的变化. 由于氢键的形成主要使杂多阴离子上的氧原子的电荷向层转移, 致使 W—O 之间电荷密度降低, 从而导致振动频率的红移. 各种振动位移程度的不同, 可能与形成氢键的强度以及参加氢键形成的氧原子数目有关. SiO_4 四面体, 由于处于阴离子骨架的中央部位, 所受影响最小, 因而其频率几乎无变化. 有关这种相互作用的实质尚待进一步研究.

2.3 样品的组成

元素分析结果表明, 在前述合成条件下, 柱撑产物中的 Mg/Al 比值相对于水滑石前驱体无明显变化, 仍保持 $\text{Mg}:\text{Al} = 3:1$, 表明在选定的 pH 值下水滑层无溶解. 构成柱子的 Keggin 结构杂多阴离子中各元素亦保持固有比例. 根据水滑石类矿物的典型组成式: $[\text{M}_1^{2+}_x \text{M}_2^{3+}_{3-x}(\text{OH})_2]\text{A}_{x/n}^{\text{m}-} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ^[1], 结合热失重分析, 推测产物的组成式为: $\text{Mg}_3\text{Al}(\text{OH})_8[\text{SiW}_{11}\text{M}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]_{0.16} \cdot 2.5 \sim 3.5\text{H}_2\text{O}$. 例如, 对 $\text{SiW}_{11}\text{Mn-LDH}$, 各元素含量的实测值为: Mg, 10.08; Al, 3.78; Si, 0.58; W, 44.28; Mn, 1.17, 按组成式 $\text{Mg}_3\text{Al}(\text{OH})_8[\text{SiW}_{11}\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]_{0.16} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 计算的理论值为: Mg, 10.08; Al, 3.78; Si, 0.65; W, 45.09; Mn, 1.23. 对其它样品, 实测值和计

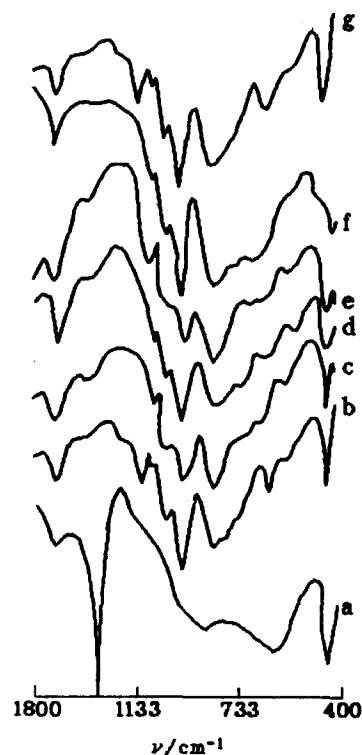


图2 样品的 IR 光谱

a. NO_3^- -LDH; b. $\text{SiW}_{11}\text{Mn-LDH}$; c. $\text{SiW}_{11}\text{Fe-LDH}$; d. $\text{SiW}_{11}\text{Co-LDH}$; e. $\text{SiW}_{11}\text{Ni-LDH}$; f. $\text{SiW}_{11}\text{Cu-LDH}$; g. $\text{SiW}_{11}\text{Zn-LDH}$

算值之间均有很好的吻合,表明上述组成式正确.

2.4 DTA 分析与样品的热分解过程

图 3 是样品的 DTA 曲线.从图 3 可见,样品的热分解过程分为三个步骤:第一,在低于 250℃ 内吸热,对应于脱除物理吸附水和层间水;第二,在 400~500℃ 范围内吸热,对应于水滑石层上羟基的脱除;第三,在 600℃ 以上放热,对应于体系从无定形态到有序状态的转变和新相的生成.以上热分解过程的指认基于下述实验事实.图 4 是样品 $\text{SiW}_{11}\text{Co-LDH}$ 经不同温度焙烧后的 XRD 谱.从图可见,焙烧温度为 250℃ 时,样品的层状结构更为明显,表明适当的温度有利于层的有序排列.焙烧温度达 350℃ 时,各衍射峰的强度和形状有较大变化,但表征层结构的各衍射峰仍然清晰可辨,表明样品的层柱结构依然存在.在 420℃ (DTA 曲线上脱羟基的峰温值),各衍射峰消失,样品呈无定形态,说明此时层柱结构已被破坏.当焙烧温度达 600℃ 时,出现新的衍射峰,经指认为 WO_3 , MgO 和 Al_2O_3 的特征衍射峰. IR 光谱为上述分析提供了直接证据.图 5 是上述各温度下焙烧样品的 IR 光谱.可以看到,在层柱结构稳定的温度范围内 ($\leq 350^\circ\text{C}$),IR 光谱中 Keggin 离子的各特征振动峰仍然存在,表明 Keggin 结构依然存在.

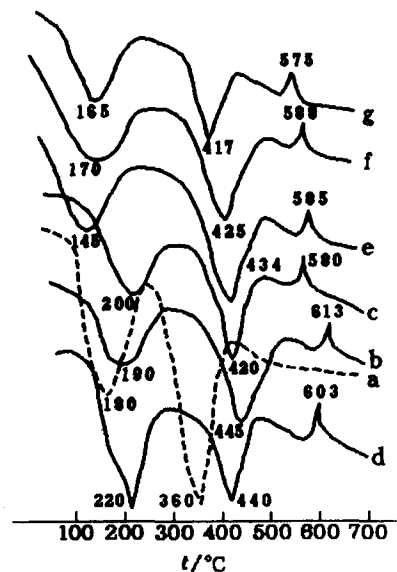


图 3 样品的 DTA 曲线

a. $\text{NO}_3\text{-LDH}$; b. $\text{SiW}_{11}\text{Mn-LDH}$; c. $\text{SiW}_{11}\text{Fe-LDH}$; d. $\text{SiW}_{11}\text{Co-LDH}$; e. $\text{SiW}_{11}\text{Ni-LDH}$; f. $\text{SiW}_{11}\text{Cu-LDH}$; g. $\text{SiW}_{11}\text{Zn-LDH}$

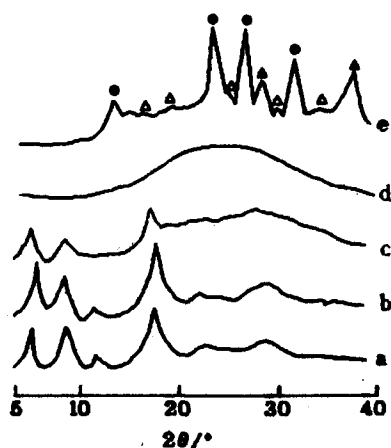


图 4 不同温度焙烧的 $\text{SiW}_{11}\text{Co-LDH}$ 的 XRD 谱

a. 150℃; b. 250℃; c. 350℃;
d. 420℃; e. 600℃

●— WO_3 ; △— Al_2O_3 ; ▲— MgO

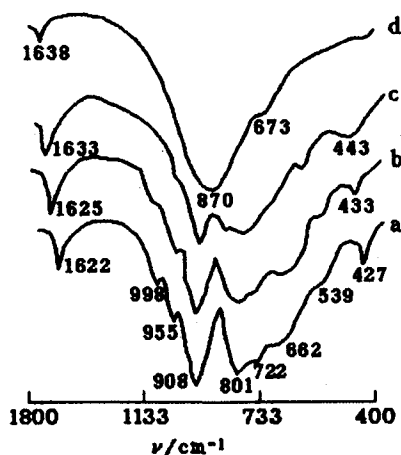


图 5 不同温度焙烧的 $\text{SiW}_{11}\text{Co-LDH}$ 的 IR 谱

a. 150℃; b. 250℃; c. 350℃; d. 420℃

在.当焙烧温度达脱羟基峰温值(420℃)时,Keggin 离子的特征振动峰基本消失,表明此时 keggin 结构已遭破坏.其它产物的热分解行为亦有类似规律.以上分析表明,柱撑水滑石类材料的层柱结构稳定性与脱羟基直接相关,羟基的脱除即意味着层结构的破坏,同时柱阴离子骨架分解.因此,可以认为,脱羟基温度可作为柱撑水滑石热稳定性的判据点,这与杂多酸及其盐的热分解行为有明显不同.曲淑华等^[15]认为,杂多酸及其盐中 Keggin 结构的破坏温度由 DTA 曲线中最后放热峰给出,而柱撑水滑石中 Keggin 结构的破坏与脱羟基相关联,两者之间的温度差很大.Kwon 等^[16]认为,这可能与层脱羟基形成的混合氧化物与 keggin 离子发生相互作用有关.关于这种作用的实质,尚需进一步研究.

2.5 酸碱催化作用

异丙醇在酸中心上脱水生成丙烯,在碱中心上脱氢生成丙酮,是考察催化剂酸碱性的有效方法^[17].表 1 是样品经 250℃ 焙烧 4h 后的异丙醇反应结果.可见,所有催化剂均对异丙醇反应表现出较高催化活性,且都同时存在酸碱两种催化活性中心,但酸中心占明显优势.根据催化剂的结构可以推测,催化剂的酸性来自酸性的杂多阴离子柱,而碱性则起源于氢氧化物层^[18].各类催化剂的活性顺序为:SiW₁₁M-LDH>杂多酸盐>NO₃-LDH.各类水滑石材料的丙烯选择性为:SiW₁₁M-LDH>NO₃-LDH>CO₃-LDH.可见,柱撑材料的获得,同时改善了水滑石和杂多酸盐的催化活性和酸性,是一类性能更为优越的催化新材料.有关这种改善的实质尚不太清楚,但可以肯定,这与杂多阴离子进入水滑石层间后材料的层间距增大,反应物分子容易进入层间与高度分散的杂多阴离子相接触有关;同时,层柱相互作用也将导致杂多阴离子在新的微环境中性质的改变,并进而影响催化性能.

表 1 各种催化剂上异丙醇反应结果^a

催化剂	转化率 ^b	选择性(%)	
		丙烯	丙酮
Al ₂ O ₃	100	100	100
MgO	18	8	92
NO ₃ -LDH	22	65	35
CO ₃ -LDH	15	35	65
SiW ₁₁ Mn-LDH	80	98.50	1.50
	(65)	(99.50)	(0.50)
SiW ₁₁ Fe-LDH	78	97.30	2.70
	(35)	(99.00)	(0.95)
SiW ₁₁ Co-LDH	75	96.50	3.50
	(30)	(98.50)	(0.85)
SiW ₁₁ Ni-LDH	82	99.50	0.50
	(25)	(99.50)	(0.50)
SiW ₁₁ Cu-LDH	70	96.5	3.50
	(28)	(99.00)	(0.75)
SiW ₁₁ Zn-LDH	65	98.20	1.80
	(25)	(99.20)	(0.78)

a 反应条件:样品于 250℃ 焙烧 4h,反应温度 250℃;

b 括号内值为相应杂多酸盐的反应结果.

参考文献

- 1 F. Canavi, C. Trifiro, A. Vaccari, *Catalysis Today*, **1991**, 173.
- 2 W. T. Reichle, *Chem. Tech.*, **1986**, 58.
- 3 T. Kwon, G. A. Tsigdinos, T. J. Pinnavaia, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 3653.
- 4 T. Kwon, T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **1989**, 1, 381.
- 5 E. D. Dimotakis, T. J. Pinnavaia, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 2393.
- 6 E. Narita, P. Kaviratna, T. J. Pinnavaia, *Chem. Lett.*, **1991**, 805.
- 7 Z. Xu, H.-M. He, D.-Z. Jiang, Y. Wu, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Kodansha, Elsevier, **1994**, 90, 279.
- 8 徐征, 贺鹤鸣, 蒋大振, *物理化学学报*, **1994**, 10, 6.
- 9 T. J. R. Weakley, S. A. Malik, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1967**, 29, 2936.
- 10 S. Miyata, *Clays Clay Miner.*, **1975**, 23, 369.
- 11 R. Allmann, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1968**, 24, 972.
- 12 泉有亮, 大竹正之, *化学总论*, **1982**, 34, 116.
- 13 M. J. H. Hernandez - Moreno, M. A. Ulibarri, J. L. Rendon, C. J. Serna, *Phys. Chem. Miner.*, **1985**, 12, 34.
- 14 C. Rocchiccioli - Deltcheff, R. Thouvenot, *J. Chem. Research*, **1977**, 46.
- 15 曲淑华, 周贵林, 吴越, *科学通报*, **1985**, 1228.
- 16 T. Kwon, T. J. Pinnavaia, *J. Mol. Catal.*, **1992**, 74, 23.
- 17 K. Tanabe, *Solid Acid and Base*, **1970**, 122.
- 18 M. A. Drzedzon, *ACS, Symp. Ser.*, **1990**, 140.

Studies on Synthesis, Thermal Stabilities and Acid - Base Properties of Heteropolyanions Pillared Layered Double Hydroxides

GUO Jun JIAO Qing - Ze SHEN Jian - Ping LU Hui - Juan
LIU Dan JIANG Da - Zhen *

(Department of Chemistry, Jilin University, Changchun, 130023)

MIN En - Ze

(Research Institute of Petroleum Processing, Beijing, 100083)

Abstract Layered Double Hydroxides (LDHs) pillared with heteropolyanions (POMs) $\text{SiW}_{11}\text{M}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}^{6-}$, were synthesized by direct anion exchange reactions in aqueous solution, and were characterized by elemental analysis, XRD and IR spectra. The XRD patterns give the $d(001)$ value of 1.47nm. Differential thermal analysis (DTA) combined with XRD and IR studies of samples calcined at different temperatures indicates that the thermal decomposition of the samples takes place in three steps: the elimination of water molecules from the interlayer space (less than 250°C); the elimination of hydroxyl groups from the brucite-like layers (between 400 ~ 500°C), then amorphous materials are obtained, which crystallize upon calcination at temperature higher than 600°C. The results from isopropanol conversion show that the pillared products are more catalytically active than that of the LDH precursor and the corresponding K^+ salts of the POMs, and there exists two kinds of active sites (acid and base sites) on the surface of the samples.