

## 氧化硅柱层状铁钛酸盐的合成和表征

侯文华\* 王南平 郭灿雄 马 军 颜其洁 傅献彩

(南京大学化学系亚微观固态化学研究所 南京 210093)

陈 静

(南京化工大学应用化学系 南京 210009)

**摘要** 通过先将  $K_{0.8}Fe_{0.8}Ti_{1.2}O_4$  与  $n-C_6H_{13}NH_3Cl$  反应得到正己铵离子柱撑的层状铁钛酸盐, 然后再与  $NH_2(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$  反应, 最后将所得产物在空气中焙烧可得到氧化硅柱层状铁钛酸盐. 采用 XRD, IR, TG/DTA, Mössbauer 谱, X 荧光分析以及比表面和孔径大小分布测定等手段对所得新材料进行了表征. 结果表明: 所得二个氧化硅柱层状铁钛酸盐均具有较高的热稳定性 ( $> 650^\circ C$ ) 和比表面 ( $98.0 m^2/g$  和  $163.8 m^2/g$ ), 平均孔径为  $1.82 nm$  和  $1.90 nm$ .

**关键词** 层状铁钛酸盐, 氧化硅, 柱撑

层柱金属氧化物是一类近年来开发的新型层柱材料, 具有独特的物理化学性质<sup>[1,2]</sup>. 从目前的研究状况看, 有机铵离子支撑的层柱金属氧化物易于制备, 但不耐高温, 在许多领域(如催化)的应用受到限制. 采用无机氧化物(如氧化铝和氧化硅等)在层间作柱子支撑层板则可望得到热稳定的层柱金属氧化物, 但制备上比较困难, 主要原因是层状金属氧化物层板电荷密度高, 没有遇水溶胀性.

$K_{0.8}Fe_{0.8}Ti_{1.2}O_4$  具有典型的层状结构, 层板由  $MO_6$  (M 为 Fe 和 Ti) 八面体相互连结铺展而成, 而  $K^+$  则处于层板中间<sup>[3]</sup>. 另一方面, Fe 和 Ti 均是重要的催化剂组成元素, 如能获得热稳定、高比表面的层柱铁钛酸盐, 则无疑会在催化等领域得到重要的应用. 本文报道氧化硅柱层状铁钛酸盐的合成和表征.

## 1 实验

### 1.1 制备

$K_{0.8}Fe_{0.8}Ti_{1.2}O_4$  的制备参见文献[3]. 控制温度 ( $< 25^\circ C$ ), 搅拌下将等摩尔的正己胺缓慢加入 12% HCl 中得  $n-C_6H_{13}NH_3Cl$  溶液. 4g  $K_{0.8}Fe_{0.8}Ti_{1.2}O_4$  加入 80mL 上述溶液中, 回流 24h, 然后离心、水洗、风干, 得正己铵离子柱撑层状铁钛酸盐. 2g 正己铵离子柱撑的层状铁钛酸盐加入 50mL  $NH_2(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$  (以下简称 APS) 溶液中 ( $Si/Ti = 16.7:1$ ), 分别回流 3d 和 4d, 最后离心、水洗、风干, 所得产物分别记作 LHA3 和 LHA4. 经空气中  $500^\circ C$  焙烧 2h, 得到氧化硅柱撑铁钛酸盐.

\* 男, 31 岁, 理学博士, 副教授

收稿日期: 1996-07-24, 国家(29573108)和江苏省自然科学基金资助课题

## 1.2 表征

样品的粉末 X 射线衍射谱在岛津 XD-3A 型 X 射线衍射仪上测定, 采用 Cu 靶和 Ni 滤波片. 透射红外光谱测定则在 Nicolet 510P 和 Perkin-Elmer 983G 红外光谱仪上进行, 样品掺 KBr 压片. 差热-热重分析在 Rigaku 热分析仪上进行, 升温速率为  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . 比表面和孔径大小分布测定在 Micromeritics ASAP 2000 型比表面和孔径测定仪上进行, 测定前样品先在  $350^{\circ}\text{C}$  抽脱活化. 样品的室温 Mössbauer 谱测量在常规等加速 Mössbauer 谱仪上进行, 放射源为 Pd 基  $^{57}\text{Co}$  源, 数据由计算机采集并拟合, 参数以  $\alpha\text{-Fe}$  校正. 样品中氧化硅含量测定是将样品研细压片后在岛津 VF-320 X 荧光光谱仪上进行.

## 2 结果与讨论

起始层板材料  $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Ti}_{1.2}\text{O}_4$  的层间距为  $0.78\text{nm}$ , 层板厚度为  $0.48\text{nm}$ . 从图 1 可知,  $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Ti}_{1.2}\text{O}_4$  与  $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_3\text{Cl}$  反应后, 由于  $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_3^+$  进入层间取代  $\text{K}^+$ , 导致产物的层间距剧增至  $2.05\text{nm}$  ( $2\theta = 4.3^{\circ}$ ). 正己铵离子柱撑的层状铁钛酸盐不耐高温. 随着焙烧温度的提高, 层柱结构逐渐坍塌, 至  $400^{\circ}\text{C}$  在 XRD 谱图上已观察不到代表层柱结构的 (020) 面特征衍射峰. 差热-热重分析结果表明 (见图 2), 产物在  $259^{\circ}\text{C}$  和  $361^{\circ}\text{C}$  左右大量放热失重, 对应于层间有机物的分解, 从而导致层柱结构坍塌.

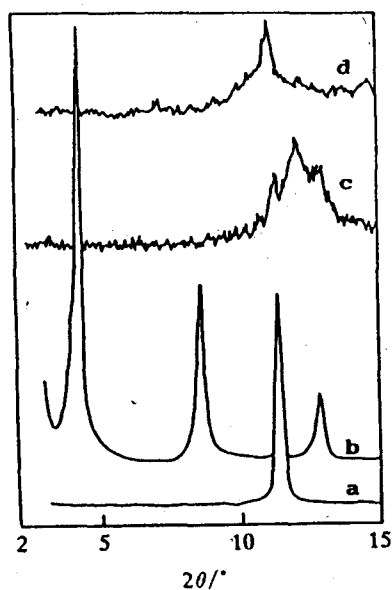


图 1  $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Ti}_{1.2}\text{O}_4$  和正己铵离子柱撑的层状铁钛酸盐的 XRD 谱图

- (a)  $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Ti}_{1.2}\text{O}_4$
- (b) 正己铵离子柱撑的层状铁钛酸盐 (R.T.)
- (c) 正己铵离子柱撑的层状铁钛酸盐 ( $300^{\circ}\text{C}$ , 2h)
- (d) 正己铵离子柱撑的层状铁钛酸盐 ( $400^{\circ}\text{C}$ , 2h)

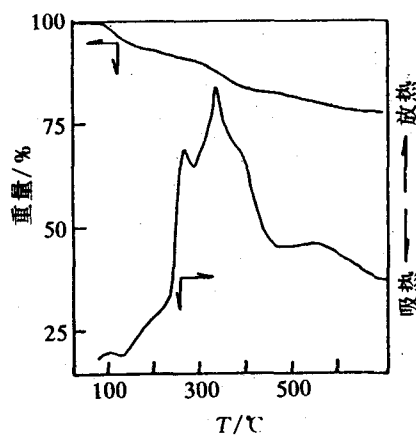


图 2 正己铵离子柱撑的层状铁钛酸盐的 TG/DTA 图

从图 3 可知,  $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Ti}_{1.2}\text{O}_4$  与  $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_3\text{Cl}$  反应后所得产物中出现了位于  $2900$  和

1400~1500 $\text{cm}^{-1}$ 左右的红外特征吸收峰,它们分别归属于C—H和N—H振动.随焙烧温度升高,层间的有机物逐渐分解,反映在红外谱图上代表C—H和N—H振动的特征吸收峰逐渐减弱直至完全消失.与XRD和差热-热重分析结果一致.

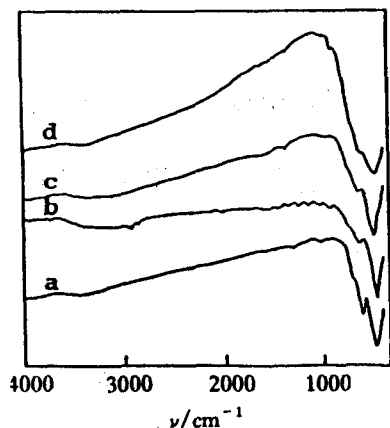


图3  $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Ti}_{1.2}\text{O}_4$  和正己铵离子柱撑的层状铁钛酸盐的 IR 谱图  
(a)  $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Ti}_{1.2}\text{O}_4$   
(b) 正己铵离子柱撑的层状铁钛酸盐(R. T.)  
(c) 正己铵离子柱撑的层状铁钛酸盐(300 $^{\circ}\text{C}$ , 2h)  
(d) 正己铵离子柱撑的层状铁钛酸盐(400 $^{\circ}\text{C}$ , 2h)

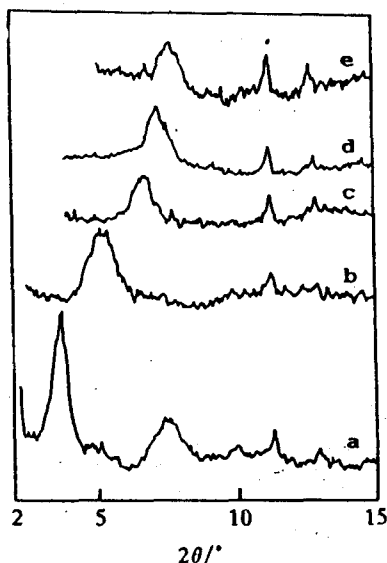


图4 LHA4 的 XRD 谱图  
(a) R. T.  
(b) 300 $^{\circ}\text{C}$ , 2h  
(c) 500 $^{\circ}\text{C}$ , 2h  
(d) 600 $^{\circ}\text{C}$ , 2h  
(e) 650 $^{\circ}\text{C}$ , 2h

从图 4a 可知,正己铵离子柱撑的层状铁钛酸盐同 APS 反应后,产物 LHA4 的层间距进一步增大,由原来的 2.05nm 增大至 2.39nm( $2\theta = 3.7^{\circ}$ ),说明含硅有机物已进入层间.从图 4b 则可以看出,随着焙烧温度的提高,层间的有机物逐渐分解,导致(020)面特征衍射峰向高角度方向移动,且强度变弱.差热-热重分析结果表明(见图 5),该产物有三个放热失重峰,分别位于 282 $^{\circ}\text{C}$ , 358 $^{\circ}\text{C}$  和 454 $^{\circ}\text{C}$ ,可归因于层间有机物的分解.结合图 4c 和 1d 的结果可知,产物经在空气中 500 $^{\circ}\text{C}$  焙烧后,层间的有机物完全分解,此时在层间充当柱子的应当是含硅有机物焙烧后形成的氧化硅,所得氧化硅柱层状铁钛酸盐的层间距为 1.32nm( $2\theta = 6.7^{\circ}$ ),扣除层板的厚度 0.48nm,则氧化硅柱子的高度为 0.84nm.从图 4 还可以看出,所得氧化硅柱层状铁钛酸盐具有较高的热稳定性(>650 $^{\circ}\text{C}$ ),但 700 $^{\circ}\text{C}$  以上高温处理则导致层柱结构彻底破坏,在 XRD 谱图上观察不到(020)面特征衍射峰.

从图 6 可知,正己铵离子柱撑的层状铁钛酸盐同 APS 反应后,由于含硅有机物进入层间,导致相应红外谱图上出现了代表含硅有机物的特征吸收峰<sup>[4,5]</sup>.另外,随着焙烧温度升高,这些特征吸收峰逐渐减弱直至完全消失,同时原先位于 1120 和 1033 $\text{cm}^{-1}$  左右的两个特征吸收峰向高波数方向移动至 1178 和 1091 $\text{cm}^{-1}$  左右,且相对强度发生明显变化.进一步说明产物经在空气中焙烧后,层间的有机物完全分解,此时所得为氧化硅柱层状铁钛酸盐.

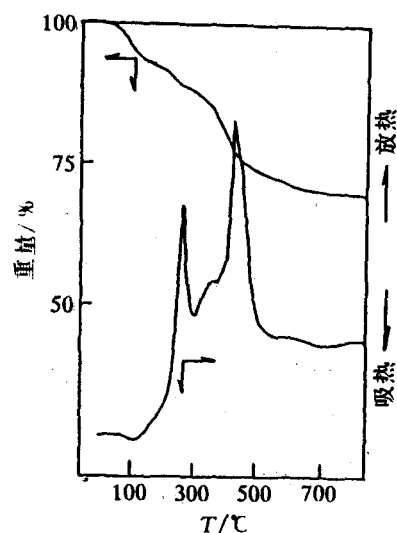


图5 LHA4 的 TG/DTA 图

图7和表1分别给出了  $K_{0.8}Fe_{0.8}Ti_{1.2}O_4$ , 正己铵离子柱撑的层状铁钛酸盐, LHA4 和氧化硅柱层状铁钛酸盐的 Mössbauer 谱图和参数. 可以看出, 所有样品都表现为  $Fe^{3+}$  的特征双线谱, 说明  $Fe^{3+}$  都是以八面体形式存在于层板之中. 比较这几个样品的 Mössbauer 谱图和参数后可以发现, 氧化硅柱层状铁钛酸盐中  $Fe^{3+}$  的 QS 和谱峰宽度较其它样品都大, 说明其中的  $Fe^{3+}$  对称性低, 这同样品经  $500^{\circ}C$  焙烧有关.

实验中对不同回流时间所得氧化硅柱层状铁钛酸盐进行了表征和比较, 结果见表2. 由表2可知, 增加反应时间可获得大层间距的氧化硅柱层状铁钛酸盐, 但同时由于进入层间的氧化硅含量增加, 导致层间空间相对拥挤, 因而比表面和平均孔径下降.

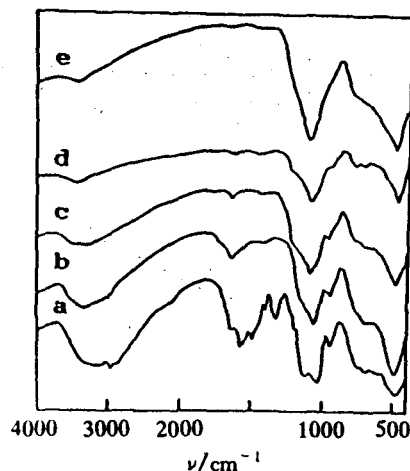


图6 LHA4 的 IR 谱图

- (a) R. T.
- (b)  $300^{\circ}C$ , 2h
- (c)  $500^{\circ}C$ , 2h
- (d)  $600^{\circ}C$ , 2h
- (e)  $700^{\circ}C$ , 2h

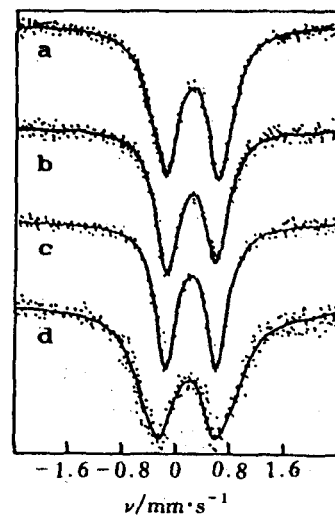


图7 反应前后层状铁钛酸盐的 Mössbauer 谱图

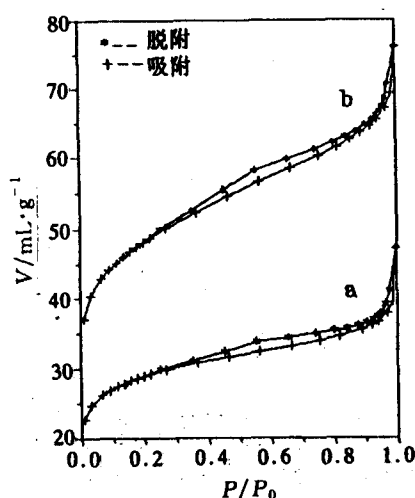
- (a)  $K_{0.8}Fe_{0.8}Ti_{1.2}O_4$
- (b) 正己铵离子柱撑的层状铁钛酸盐
- (c) LHA4
- (d) 氧化硅柱层状铁钛酸盐

表 1 反应前后层状铁钛酸盐的 Mössbauer 参数

样 品	IS/mm·s <sup>-1</sup>	QS/mm·s <sup>-1</sup>	W/mm·s <sup>-1</sup>	Fe 状态
K <sub>0.8</sub> Fe <sub>0.8</sub> Ti <sub>1.2</sub> O <sub>4</sub>	0.37	0.74	0.33	Fe <sup>3+</sup>
正己铵离子柱撑的层状铁钛酸盐	0.37	0.69	0.34	Fe <sup>3+</sup>
LHA4	0.38	0.67	0.31	Fe <sup>3+</sup>
氧化硅柱层状铁钛酸盐	0.36	0.84	0.45	Fe <sup>3+</sup>

表 2 不同回流时间所得氧化硅柱层状铁钛酸盐的物性

样 品	回流时间/d	层间距/nm(500℃, 2h)	SiO <sub>2</sub> /wt%	比表面/m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	平均孔径/nm
LHA3	3	0.97	37.5	163.8	1.9
LHA4	4	1.32	48.6	98.0	1.82

图 8 氧化硅柱层状铁钛酸盐的  
低温 N<sub>2</sub> 吸附脱附等温线(a) 回流 4 天  
(b) 回流 3 天

比表面和孔径大小分布测定结果表明:起始层板材料是一类非孔性固体,其BET比表面只有 3.7m<sup>2</sup>/g. 而所合成的二个氧化硅柱层状铁钛酸盐是一类多孔性新材料,BET比表面分别为 98.0 m<sup>2</sup>/g 和 163.8m<sup>2</sup>/g,平均孔径则分别为 1.81 和 1.9nm. 这显然是由于氧化硅在层间作柱子将层板撑开从而提供了许多内孔和内孔表面. 图 8 给出了所合成的二个氧化硅柱层状铁钛酸盐的低温 N<sub>2</sub> 吸附脱附等温线. 图中出现的滞后环表明它们是一类多孔性材料. 从吸附等温线和滞后环的形状特征来看,滞后环形状属于 H3 和 H4 型<sup>[6]</sup>,表明样品中的孔为平板之间形成的狭缝状孔. 样品的吸附等温线属于 I 型,说明样品中主要以微孔为主.

### 3 结论

(1)氧化硅柱层状铁钛酸盐可以通过先将 K<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.8</sub>Ti<sub>1.2</sub>O<sub>4</sub> 与 *n*-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>NH<sub>3</sub>Cl 进行阳离子交换,然后再进一步与 NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> 作用,最后将所得中间产物在空气中焙烧分解掉层间的有机物来制备.

(2)通过改变反应时间得到了二个具有不同氧化硅柱子含量和高度的氧化硅柱层状铁钛酸盐,它们均具有较高的热稳定性(>650℃)和 BET 比表面(分别为 98.0m<sup>2</sup>/g 和 163.8m<sup>2</sup>/g),平均孔径则分别为 1.82nm 和 1.90nm.

### References

- 1 S. Cheng, T. C. Wang, *Inorg. Chem.*, **1989**, 28, 1283.
- 2 J. F. Lambert, Z. Deng, J. B. D'espinoze, J. J. Fripiat, *J. Colloid & Interface Sci.*, **1989**, 132, 337.
- 3 D. Groult, C. Mercey, B. Raveau, *J. Solid State Chem.*, **1980**, 32, 289.
- 4 H. Ishida, C. Chiang, J. Koenig, *Polymer*, **1982**, 23, 251.
- 5 C. S. Paik Sung, S. H. Lee, *Polym. Prepr.*, **1978**, 19, 788.
- 6 K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouqueol, T. Siemieniowska, *Pure & Appl. Chem.*, **1985**, 57, 603.

## Syntheses and Characterization of Silica – pillared Layered Ferrititanates

HOU Wen – Hua\*      WANG Nan – Ping      GUO Can – Xiong      MA Jun  
YAN Qi – Jie      FU Xian – Cai

(Department of Chemistry, Institute of Mesoscopic Solid State Chemistry, Nanjing University, Nanjing, 210093)

CHEN Jing

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

**Abstract** Two silica – pillared layered ferrititanates were synthesized by first preswelling  $K_{0.8}Fe_{0.8}Ti_{1.2}O_4$  with  $n - C_6H_{13}NH_3Cl$ , then reacting with  $NH_2(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$  and finally calcinating the resultant product in air to remove the interlayered organics. XRD, IR, DTA/TG, Mössbauer spectroscopy, X – ray fluorimetry, specific surface area and pore size distribution measurements were used to characterize the obtained new materials. The results show that these two silica – pillared layered ferrititanates have high thermal stability beyond 650°C, BET specific surface area of 98.0 m<sup>2</sup>/g and 163.8 m<sup>2</sup>/g, and average pore size of 1.82 nm and 1.90 nm, respectively.

**Keywords** layered ferrititanate, pillor, silica.