

氧化硅柱层状铁钛酸盐的制备*

侯文华 王南平 颜其洁

(南京大学化学化工学院, 南京 210093)

关键词: 层状铁钛酸盐, 氧化硅柱, 制备

层柱材料(如层柱粘土、金属磷酸盐等)因其有独特的物理化学性质而倍受人们青睐^[1,2]。其中,层柱金属氧化物是一类近年来才开发的新型层柱材料^[3]。由于制备上的困难,迄今所报导的层柱金属氧化物为数甚少^[4,5]。 $K_{0.8}Fe_{0.8}Ti_{1.2}O_4$ 是一个典型的层状金属氧化物^[6],但由于其没有遇水溶胀性,用常规方法无法制备热稳定的无机氧化物柱层状铁钛酸盐。

本文通过先将 $K_{0.8}Fe_{0.8}Ti_{1.2}O_4$ 同 $n-CH_3(CH_2)_5NH_3Cl$ 反应得到正己铵离子柱撑的层状铁钛酸盐,然后再与 $NH_2(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$ (以下简称 APS) 反应,最后将所得产物在空气中焙烧可得新型氧化硅柱层状铁钛酸盐,该新材料具有较高的热稳定性和比表面。

1 实验部分

将化学计量的 K_2CO_3 、 TiO_2 和 Fe_2O_3 混合,充分研细后于 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 固相反应 3.5 小时,取出再次研磨,然后于 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 16 小时得 $K_{0.8}Fe_{0.8}Ti_{1.2}O_4$ 。控制温度 ($<25\text{ }^\circ\text{C}$),在搅拌的情况下将等摩尔量的正己胺缓慢加入到 $4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 中得 $n-CH_3(CH_2)_5NH_3Cl$ 溶液,将 $4\text{g } K_{0.8}Fe_{0.8}Ti_{1.2}O_4$ 加入到 80 mL 上述溶液中,回流 24 小时,然后离心、水洗、风干,得正己铵离子柱撑的层状铁钛酸盐。将 2g 正己铵离子柱撑的层状铁钛酸盐加入到 50 mL APS 溶液中 ($Si/Ti=16.7:1$),回流 24 小时,然后离心、水洗、风干,产物记作 LHA。

2 实验结果与讨论

所合成的 $K_{0.8}Fe_{0.8}Ti_{1.2}O_4$ 为红棕色固体,其 XRD 谱图与文献报导完全一致^[5],层间距为 0.78 nm ($2\theta=11.4^\circ$)。已知 K^+ 离子的直径为 0.30 nm ,则层板厚度为 $(0.78-0.30)=0.48\text{ nm}$ 。图 1 给出了实验所得正己铵离子柱撑的层状铁钛酸盐在不同温度处理下的 XRD 谱图。从图 1a 中可知, $K_{0.8}Fe_{0.8}Ti_{1.2}O_4$ 同 $n-C_6H_{13}NH_3Cl$ 反应后,由于层间的 K^+ 被正己铵离子取代,导致产物的层间距由原来的 0.78 nm 剧增至 2.05 nm ($2\theta=4.3^\circ$)。扣除层板的厚度,则正己铵离子在层间充当柱子的高度应为 $(2.05-0.48)=1.57\text{ nm}$ 。由于正己铵离子的链长约为 1.13 nm ,故层间应有二层正己铵离子^[7]。由图 1 还可以看出,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,层柱结构逐渐崩塌,至 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 完全分解,在 XRD 谱图上观察不到代表层状结构的 (020) 面特征衍射峰。

从图 2 的 IR 谱图可知,层状铁钛酸盐同 $n-CH_3(CH_2)_5NH_3Cl$ 溶液反应后,由于正己铵离子进入层间取代 K^+ ,导致 IR 谱图上出现了位于 2900 cm^{-1} 和 $1400\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ 左右的吸收

1996-03-25 收到初稿, 1996-05-28 收到修改稿。联系人: 侯文华。* 国家和江苏省自然科学基金资助项目

峰, 它们分别归属于 C-H 和 N-H 振动. 随处理温度升高, 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 结果一致.

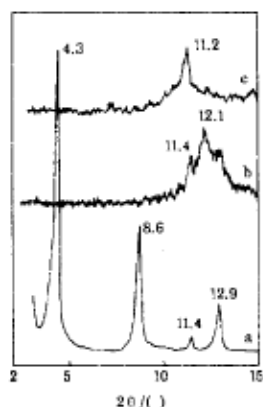


图 1 正己胺离子柱撑的层状铁钛酸盐在空气中不同温度焙烧后的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of *n*-hexylamine intercalated layered ferrititanate calcinated in air at different temperatures
(a)room temperature (b)300 °C, 2h
(c)400 °C, 2h

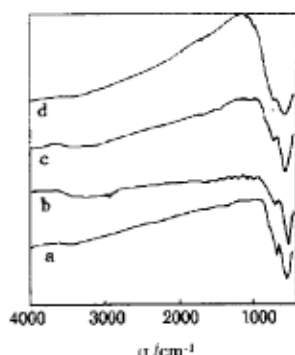


图 2 $K_{0.8}Fe_{0.8}Ti_{1.2}O_4$ 和正己胺离子柱撑的层状铁钛酸盐在空气中不同温度焙烧后的 IR 谱图

Fig.2 IR patterns of $K_{0.8}Fe_{0.8}Ti_{1.2}O_4$ (a) and *n*-hexylamine intercalated layered ferrititanate calcinated in air at different temperatures
(b)room temperature (c)300 °C, 2h
(d)400 °C, 2h

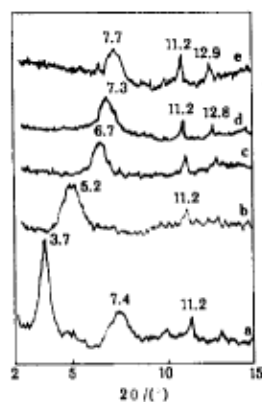


图 3 LHA 在空气中不同温度焙烧后的 XRD 谱图

Fig.3 XRD patterns of LHA calcinated in air at different temperatures
(a)room temperature (b)300 °C, 2h
(c)500 °C, 2h (d)600 °C, 2h
(e)650 °C, 2h

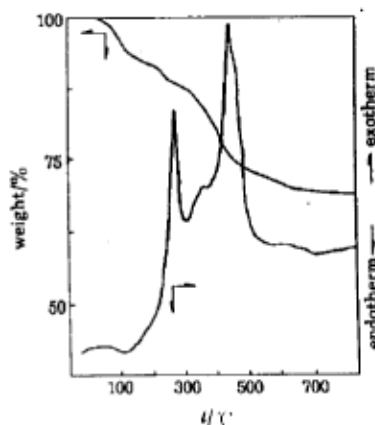


图 4 LHA 的差热 - 热重分析曲线
Fig.4 DTA and TG analysis curves of LHA

图 3 给出了正己胺离子柱撑的层状铁钛酸盐同 APS 反应所得产物 LHA 在不同温度处理的

XRD 谱图. 从图 3a 可知, 正己铵离子柱撑的层状铁钛酸盐同 APS 反应后, 产物的层间距进一步增大, 由原来的 2.05nm 增至 2.39nm ($2\theta=3.7^\circ$), 说明含硅有机物已进入层间. 从图 3b 还可以看出, 随着焙烧温度的提高, 层间的有机物逐渐分解, 导致代表层状结构的 (020) 特征衍射峰往高角度方向移动, 且强度变弱. 由差热-热重分析结果 (见图 4) 知, 该产物层间的有机物有三个分解放热峰, 分别位于 282、358 和 454 $^\circ\text{C}$. 结合图 3c 的结果可知, 产物在空气中 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物质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, 则氧化硅柱子的高度应为 0.84nm. 从图 3d、3e 可知, 所得氧化硅柱层状铁钛酸盐具有很高的热稳定性 ($>650^\circ\text{C}$), 但层间距随处理温度升高而下降. 反映在 XRD 谱图上 (020) 特征衍射峰向高角度方向移动. 需要说明的是, 700 $^\circ\text{C}$ 以上温度处理导致层柱结构彻底破坏, 在 XRD 谱图上观察不到 (020) 特征衍射峰.

图 5 给出了与图 3 相应的 LHA 在不同温度处理的 IR 谱图. 从图 5a 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, 相应 IR 谱图上出现了代表含硅有机物的特征红外吸收峰. 随焙烧温度升高, 这些特征吸收峰逐渐减弱直至完全消失, 同时出现了位于 1090cm^{-1} 左右的 Si-O-Si 特征吸收峰^[6]. 这些结果再次说明产物 LHA 经在空气中 500 $^\circ\text{C}$ 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. 700 $^\circ\text{C}$ 热处理导致 $1500\text{--}400\text{cm}^{-1}$ 区域内代表层柱结构的红外吸收峰发生变化, 表明层柱结构遭到破坏.

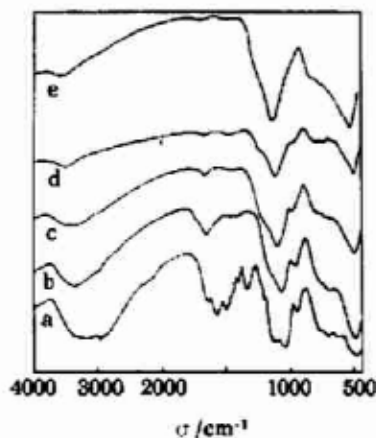


图 5 LHA 在空气中不同温度焙烧后的 IR 谱图
Fig.5 IR patterns of LHA calcinated in air at different temperatures
(a)room temperature (b)300 $^\circ\text{C}$, 2h
(c)500 $^\circ\text{C}$, 2h (d)600 $^\circ\text{C}$, 2h
(e)700 $^\circ\text{C}$, 2h

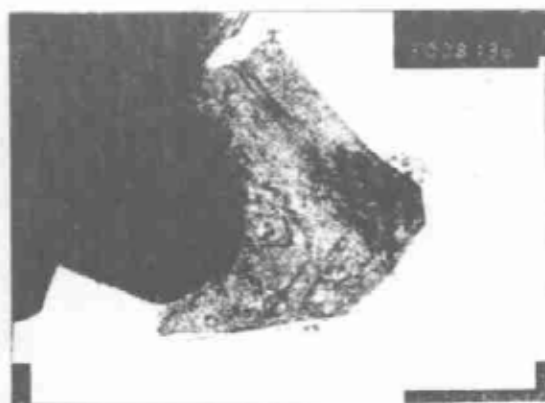


图 6 氧化硅柱层状铁钛酸盐的 TEM 照片
Fig.6 A TEM picture of silica-pillared layered ferrititanate (magnification=30,000)

图 6 给出了所得氧化硅柱层状铁钛酸盐的 TEM 照片. 图中相互交错重叠的叶片再次清晰地表明所得氧化硅柱层状铁钛酸盐具有典型的层状结构.

比表面测定结果表明, $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Ti}_{1.2}\text{O}_4$ 的比表面只有 $3.7\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 而氧化硅柱层状铁钛酸盐 (550 $^\circ\text{C}$ 空气中焙烧 2 小时) 的比表面则高达 $98.0\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.

参 考 文 献

- 1 Figueras F. *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, **1988**, **30**:457
- 2 Clearfield A, Roberts B D. *Inorg. Chem.*, **1988**, **27**:3237
- 3 Cheng S, Wang T C. *Inorg. Chem.*, **1989**, **28**:1283
- 4 侯文华. 南京大学化学系博士论文, 1993年7月
- 5 董免一成. 触媒, **1992**, **34**:503
- 6 Groult D, Mercey C, Raveau B. J. *Solid State Chem.*, **1980**, **32**:289
- 7 Lambert J F, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **1989**, **132**:325
- 8 Paik Sung C S, Lee S H. *Polym. Prepr.*, **1978**, **19**:788

Preparation of Layered Ferrititanate Pillared by Silica

Hou Wenhua Wang Nanping Yan Qijie

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

Abstract A silica-pillared layered ferrititanate was successfully prepared by first preswelling $K_{0.8}Fe_{0.8}Ti_{1.2}O_4$ with *n*-hexylammonium chloride, and then reacting with $NH_2CH_2CH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3$ and finally calcinating the resultant product in air at 500 °C. The obtained silica-pillared layered ferrititanate has a high thermal stability beyond 650 °C and a specific surface area of 98.0 $m^2 \cdot g^{-1}$.

Keywords: Layered ferrititanate, Silica pillar, Preparation