

## 杂多阴离子柱撑水滑石层柱相互作用的 XPS 研究 ( II )\*

李兴林 余益民

郭 军 蒋大振

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022) (吉林大学化学系, 长春 130023)

关键词: 柱撑水滑石, 杂多阴离子, XPS, IR, XRD

水滑石 (Layered Double Hydroxides, 简称 LDHs) 作为一类重要的柱层材料已引起人们的重视<sup>[1,2]</sup>. 人们利用水滑石间柱阴离子的可交换性的特点<sup>[3]</sup>. 将各种阴离子如无机和有机阴离子<sup>[4]</sup>、同多和杂多阴离子 (Polyoxometalates, 简称 POMs)<sup>[5]</sup> 相继被引入水滑石层间. 因此得到了具有高层间距和特殊性能的新型柱层材料. 特别是 POM-LDHs 受到了广泛的重视. 关于 POM-LDHs 的合成与表征已有报导<sup>[7,8]</sup>, 但是层与柱之间的相互作用机理的研究报导不多. 本文主要是在 IR、XRD 分析的基础上, 用 X-光电子能谱在研究了一系列具有同层不同柱组成的 POM-LDHs 的基础上探讨了层柱相互作用的机理.

### 1 实验部分

#### 1.1 样品的合成<sup>[9,10]</sup>

13 种化合物结构见表 1.

表 1 13 种化合物结构  
Table 1 13 Compounds structure

No.	Compound	No.	Compound
1	ZnCuCoAlNO <sub>3</sub>	8	KPW <sub>11</sub> Co
2	ZnCuCoAlPW <sub>11</sub> Co	9	KPW <sub>11</sub> Cu
3	ZnCuCoAlPW <sub>11</sub> Cu	10	KPW <sub>11</sub> Mn
4	ZnCuCoAlPW <sub>11</sub> Mn	11	KSiW <sub>11</sub> Co
5	ZnCuCoAlSiW <sub>11</sub> Co	12	KSiW <sub>11</sub> Cu
6	ZnCuCoAlSiW <sub>11</sub> Cu	13	KSiW <sub>11</sub> Mn
7	ZnCuCoAlSiW <sub>11</sub> Mn		

#### 1.2 实验方法

(1) 用英国 VG ESCALAB MK II 电子能谱仪对 13 种化合物进行分析, 采用 AlK $\alpha$  射线源 ( $h\nu=1486.6\text{eV}$ ), 通能 20eV, 分析室真空度  $6.1\times 10^{-7}\text{Pa}$ , 结合能用碳 C<sub>1s</sub> ( $E_b=284.6\text{eV}$ ) 进行标定.

(2) 样品的晶相用日本理学 DX-3A 型 X 射线衍射仪测定; 红外光谱用美国 Nicolet 5DX FTIR 光谱仪测定, KBr 压片.

1996-03-19 收到初稿, 1996-05-20 收到修改稿. 联系人: 李兴林. \* 国家自然科学基金资助项目

## 2 结果与讨论

### 2.1 IR 光谱分析

部分样品的 IR 光谱如图 1 所示。NO<sub>3</sub>-LDH 的 IR 光谱特征是 1384 和 625cm<sup>-1</sup> 处出现 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 离子的特征振动峰, 离子交换反应的结果, 原 NO<sub>3</sub>-LDH 中与 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 离子有关各种振动峰完全消失, 代之以 POM 的各种振动峰。表明 POM 取代 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 离子后进入了水滑石层间。

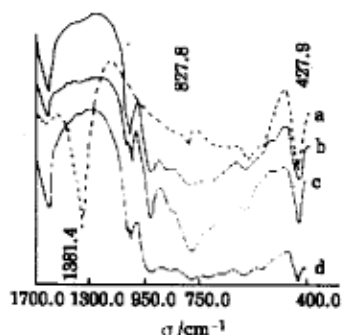


图 1 样品的 IR 谱

Fig.1 IR spectra of samples

- a) NO<sub>3</sub>-LDH, b) PW<sub>11</sub>Co-LDH,  
c) PW<sub>11</sub>Cu-LDH, d) PW<sub>11</sub>Mn-LDH

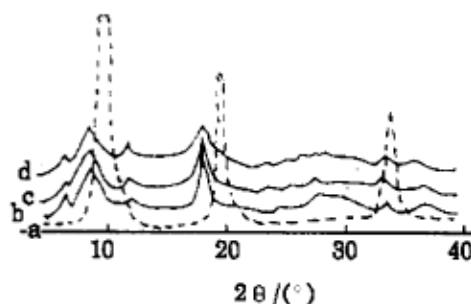


图 2 样品的 XRD 谱

Fig.2 XRD spectra of samples

- a) NO<sub>3</sub>-LDH, b) SiW<sub>11</sub>Co-LDH,  
c) PW<sub>11</sub>Cu-LDH, d) PW<sub>11</sub>Mn-LDH

### 2.2 XRD 谱分析

从图 2 所示的合成样品及母体水滑石 NO<sub>3</sub>-LDH 的典型 XRD 谱可见, 随着杂多阴离子取代 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 离子进入水滑石层间, NO<sub>3</sub>-LDH 中的 3 个特征衍射峰有规则地向  $2\theta$  的低角区移动, 其中表明层间距的 001 衍射峰从 NO<sub>3</sub>-LDH 中的  $2\theta(d_{001})=9.7^{\circ}$ , 相应的层间距为 0.92nm, 位移至 POM-LDH 中的  $2\theta=5.9^{\circ}$ , 对应的层间距为 1.47nm, 已知水滑石的厚度为 0.48nm<sup>[11]</sup>, 因此层内空间高度为 0.99nm, 该值与近似球体的 Keggin 结构杂多阴离子的直径<sup>[12]</sup> 接近, 表明 POM 离子取代 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 离子进入水滑石层间。

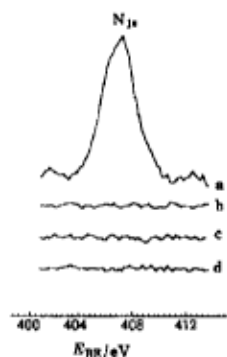


图 3 样品的 N<sub>1s</sub> 光电子能谱图

Fig.3 N<sub>1s</sub> XPS spectra of samples

- a) NO<sub>3</sub>-LDH, b) PW<sub>11</sub>Co-LDH,  
c) PW<sub>11</sub>Cu-LDH, d) PW<sub>11</sub>Mn-LDH

### 2.3 XPS 分析

图 3 给出部分样品的 N<sub>1s</sub> 峰的光电子能谱图。13 种化合物 Zn、Cu、Co、Al、N、W、Si、P、Mn 的结合能见表 2。

比较图 3 看出 N<sub>1s</sub> 峰明显消失。另外, 从表 2 中看出化合物 2<sup>#</sup>-7<sup>#</sup> 与化合物 1<sup>#</sup> 相比, Zn<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> 的电子结合能明显增加了 0.7eV 左右, 所以, 不难看出, 不同的 POMs 和水滑石层间已发生了明显的相互作用。也就是说构成层结构的 Zn, 外层电子云分布发生了明显的改变。表明 POMs 离子取代了 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 离子进入了水滑石层中间。其结果使层中的 Zn<sup>2+</sup> 离子的外层电子云偏向 POMs, 导致 Zn<sub>2p</sub> 的电子结合能增加。同时也就说明 POMs 具

有较高的负电荷, 表现出对 Zn 的外层电子云的吸引能力要比 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 离子强。DTA 谱的分析也证实这一点<sup>[10]</sup>。另一方面, 在化合物 5<sup>#</sup>, 7<sup>#</sup> 中, 只有层中有铜原子, 而柱为 SiW<sub>11</sub>Co、

SiW<sub>11</sub>Mn 无铜原子, 化合物 1<sup>#</sup> 的柱中无铜原子, 但从层中 Cu<sub>2p3/2</sub> 的电子结合能的变化上看出, 层中的 Cu<sub>2p3/2</sub> 的电子结合能接近化合物 1<sup>#</sup>, 也就是说它们的外层电子的分布相似, 可能与硅原子有关. 因为从表 2 看出, 以化合物 11<sup>#</sup>, 12<sup>#</sup>, 13<sup>#</sup> 形式存在的硅原子的结合能相近, 但是以化合物 5<sup>#</sup>, 6<sup>#</sup>, 7<sup>#</sup> 形式存在的硅原子的结合能明显降低了, 可能是导致这种变化的原因. 而化合物 6<sup>#</sup> 中的 Cu<sub>2p3/2</sub> 的电子结合能和化合物 5<sup>#</sup>, 7<sup>#</sup> 有所差异, 这可能是由于层和柱中都有铜原子所至.

表 2 Zn、Cu、Co、Al、N、W、Si、P、Mn 的结合能 (eV)  
Table 2 Zn、Cu、Co、Al、N、W、Si、P、Mn binding energy (eV)

No.	Zn <sub>2p3/2</sub>	Cu <sub>2p3/2</sub>	Co <sub>2p3/2</sub>	Al <sub>1s</sub>	N <sub>1s</sub>	W <sub>4f7/2</sub>	Si <sub>2p</sub>	P <sub>2p</sub>	Mn <sub>2p3/2</sub>
1	1021.3	934.2	781.1	74.5	406.3	—	—	—	—
2	1022.0	932.7	781.4	74.3	—	35.9	—	134.0	—
3	1021.7	933.2	781.2	74.5	—	35.6	—	133.9	—
4	1021.9	933.3	781.0	74.7	—	35.9	—	134.6	641.8
5	1021.8	934.4	781.6	74.6	—	35.7	99.1	—	—
6	1021.6	933.5	781.6	74.9	—	35.8	100.3	—	—
7	1022.0	934.3	781.7	74.0	—	35.5	99.0	—	641.5
8	—	—	781.2	—	—	35.3	—	133.6	—
9	—	932.6	—	—	—	35.1	—	133.4	—
10	—	—	—	—	—	35.6	—	133.3	641.5
11	—	—	781.2	—	—	35.5	101.5	—	—
12	—	934.4	—	—	—	36.1	101.2	—	—
13	—	—	—	—	—	35.2	101.2	—	640.7

因此, 带负电荷的 POMs 柱对带正电荷的 LDH 层产生了明显的相互作用. 根据静电理论, 离子所带电荷越多, 所产生的电场强度越大. 所以这种变化的作用力, 主要来自柱层之间的静电作用. 从 XPS 结果看出, 层柱之间的静电作用 POMs 离子要比 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 离子强.

#### 参 考 文 献

- 1 Canavi F, Trifiro C, Vaccari A. *Catalysis Today.*, 1991, 173
- 2 Recichle W T. *Chemtech.*, 1986, 58
- 3 Schutz A, Biloen P. *J. Solid State Chemistry.*, 1987, 68:360
- 4 Martin K J, Pinnavaia T J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, 108:541
- 5 Drezdson M A. *Inorg Chem.*, 1988, 27:4628
- 6 Giannelis E P, Nocera D G, Pinnavaia T J. *Inorg Chem.*, 1987, 26:203
- 7 Dimotakis E D, Pinnavaia T J. *Inorg Chem.*, 1990, 29:2393
- 8 Chibwe K, Jones W. *JCS. Chem. Comman.*, 1989, 926
- 9 郭 军, 孙 铁, 沈剑平, 刘 丹, 蒋大振. 高等学校化学学报., 1995, 16(3):346
- 10 刘继广, 郭 军, 孙 铁, 吕慧娟, 毛丽秋, 蒋大振. 高等学校化学学报., 1995, 16(9):1329
- 11 Allmann R. *Acta Crystallogr. Sect. B.*, 1968, 24:972
- 12 Iztmi Y, Otake M. *Kagaku Soscstu.*, 1982, 34:116

## **XPS Study of the Interaction between Layers and Pillars of Layered Double Hydroxides Pillared with Heteropolyanion (II)**

Li Xinglin She Yimin

*(Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)*

Guo Jun Jiang Dazhen

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

**Abstract** Layered double hydroxides (LDHs) pillared with heteropolyanions have been measured using XPS, IR, XRD spectra, and the interaction between layers and pillars discussed. The mechanism of pillars has been further discussed by XPS spectra.

**Keywords:** Pillared LDHs, Heteropolyanion, XPS, IR, XRD