

# 杂多阴离子柱撑类水滑石的合成、表征及催化研究

郑建华, 庞海霞, 王长杰, 姜燕冬, 赵军丽, 贾云龙

中国地质大学材料科学与化学工程学院, 湖北武汉 430074

**摘要:** 采用共沉淀法合成了具有不同组成的类水滑石层状化合物和杂多酸, 并以此制备了一系列杂多阴离子柱撑类水滑石; 用 XRD 和 IR 方法对柱撑产物的结构进行了表征, 它们具有 K 结构; 结果表明这些材料层间高度为 0.97 nm, 并且发现以  $H_2O_2$  为氧化剂的这种层柱催化剂在液-固相中对苯甲醛氧化成苯甲酸具有很高的活性和选择性。

**关键词:** 杂多阴离子; 类水滑石; 制备; 苯甲醛;  $H_2O_2$  氧化。

中图分类号: P619.2

文章编号: 1000-2383(2004)02-0231-04

收稿日期: 2003-09-23

## Study on Synthesis, Characterization and Catalysis of Heteropolyanion Pillared Hydrotaalcite-Like Compounds

ZHENG Jian-hua, PANG Hai-xia, WANG Chang-jie, JIANG Yan-dong, ZHAO Jun-li, JIA Yun-long

Faculty of Material Science and Chemical Engineering, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

**Abstract:** Hydrotaalcite-like compounds, heteropolyanions with different compositions, and their pillared products were synthesized by coprecipitation. The structures were characterized by XRD and IR with Keggin structure. The results indicated that these materials possess exceptionally well-ordered gallery height of 0.97 nm. It is found that this kind of pillared layered catalyst has high activity and selectivity for the oxidation of benzaldehyde to benzoic acid using  $H_2O_2$  as oxidant in liquid-solid phase system.

**Key words:** heteropolyanion; hydrotaalcite-like compound; preparation; benzaldehyde;  $H_2O_2$  oxidation.

同多和杂多阴离子柱撑水滑石是近年来新开发的层状催化材料, 由于它们具有高的层间距和特殊性能及独特的阴离子可交换性和阳离子可搭配性, 受到了催化界的高度重视(Cavani *et al.*, 1991; Narita *et al.*, 1993; 胡长文等, 1995; 刘鹏等, 2003). 对其酸催化活性的研究已有文献报道(贺庆林等, 1996a; 胡长文等, 1996a; 贺庆林等, 1996b; 胡长文等, 1996b), 但是有关其催化氧化活性的研究却较少, 本文主要以共沉淀法制备了  $Zn_2Al-TA$  (TA 代表对苯二甲酸根离子) 型类水滑石, 同时对水滑石的制备作了探讨; 合成了含 P 类杂多酸盐, 并用于对  $Zn_2Al-TA$  型类水滑石柱撑, 得到柱撑类水滑石. 由于含 Zn、Al 柱撑类水滑石对苯甲醛的  $H_2O_2$  选择性催化氧化活性较高, 而目前仍无  $Zn_2Al-PZW_{11}$  类柱

撑水滑石的催化活性报道, 笔者将它用于苯甲醛的催化氧化, 优选出催化效果好的催化剂, 并解释了催化剂活性高的原因.

## 1 实验部分

### 1.1 杂多阴离子柱撑类水滑石的制备

(1) 共沉淀法合成  $Zn_2Al-TA$  (贺庆林等, 1996a). 在  $N_2$  气氛中, 将 0.02 mol 对苯二甲酸放入盛有 50 mL 去离子水的 3 口烧瓶中, 再加入 14.4 g 50% NaOH 溶液, 使对苯二甲酸完全溶解. 室温下强烈搅拌, 并在  $N_2$  保护下向其中滴加锌铝混合盐溶液 (0.04 mol  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  + 0.02 mol  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  + 40 mL 去离子水). 在 40 min 内

滴加完毕后,将白色浆液升温到 75 °C, N<sub>2</sub> 气氛中继续搅拌陈化 18 h, 经抽滤、蒸馏水冲洗 4 次、干燥得 Zn<sub>2</sub>Al-TA 型类水滑石。

(2) 过渡金属取代的杂多酸盐的合成 (Weakley and Malik, 1967), Na<sub>5</sub>[PZ(H<sub>2</sub>O)W<sub>11</sub>O<sub>39</sub>] · mH<sub>2</sub>O (简记为 PZW<sub>11</sub>, Z = Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>). 合成方法为: 称取 2 mmol H<sub>7</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>42</sub> (6.2 g) 放入 100 mL 烧杯内, 加入 30 mL 去离子水及等摩尔量的 ZSO<sub>4</sub> · nH<sub>2</sub>O (Z = Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>), 在电磁搅拌及 50 °C 水浴恒温条件下, 向烧杯内缓慢滴加 2 mol/L 的 NaHCO<sub>3</sub> 溶液, 调整溶液的 pH 值为 4.0~5.0, 继续搅拌 30 min, 过滤后将溶液置于 50 °C 下蒸发至半稠状, 于 4 °C 静置过夜, 将析出来的固体过滤, 滤液移入表面皿置于干燥器中, 数日后即有块状晶体产生。该晶体在酸性条件下重结晶一次得纯净的产物。

(3) PZW<sub>11</sub> 对 Zn<sub>2</sub>Al-TA 型类水滑石的交换。采用离子交换法, 将 0.5 g PZW<sub>11</sub> 溶于 25 mL 去离子水中, 用 0.2 mol/L 的稀 HNO<sub>3</sub> 调溶液 pH 值至 4.0~5.0, 在 100 °C 强烈搅拌下, 向其中滴加 Zn<sub>2</sub>Al-TA 浆液 (2.0 g Zn<sub>2</sub>Al-TA + 20 mL 去离子水)。通过滴加稀 HNO<sub>3</sub> 使溶液保持 pH 值为 4.0~5.0, 15 min 内滴加完毕, 继续加热搅拌 30 min, 全部的操作均在 N<sub>2</sub> 气氛中进行。经抽滤、沸水多次洗涤、干燥得 Zn<sub>2</sub>Al-PZW<sub>11</sub>。

## 1.2 样品的表征

用 D/MAX III B 粉晶衍射仪 (日本理学) 进行 XRD 分析, CuKα, Ni 滤波, 电压 30 kV, 电流 30 mA, 波长 1.541 8 × 10<sup>-10</sup> m。用 HITACHI TJ270-30 型红外分光光度计进行 IR 测试, KBr 压片, 测定波数范围为 4 000~400 cm<sup>-1</sup>。

## 2 结果与讨论

离子交换法制备柱撑类水滑石有效的途径就是阴离子前驱柱撑法, 一般是将体积较大的有机阴离子先柱撑到水滑石层间, 然后用欲柱撑的阴离子进行交换。文献报道了有机阴离子对苯二甲酸根 (用 TA 表示) 柱撑的前体 Zn<sub>2</sub>Al-TA 与杂多阴离子交换的效果较好。由于对苯二甲酸根长轴方向的离子直径为 0.95 nm, 与 Keggin 结构 PZW<sub>11</sub> 离子的直径非常接近, 因而交换反应可能比较容易。本文对此方法进行了重点研究。

(1) 共沉淀法合成 Zn<sub>2</sub>Al-TA (贺庆林等, 1996a)。在 pH = 5~6 时合成了 Zn<sub>2</sub>Al-TA 类水滑石, 图 1 是合成水滑石的 XRD 谱图。

其中  $d(003) = 1.444$  nm, 扣除层板厚度 (0.47 nm), 表明层间通道高度为 0.97 nm, 与对苯二甲酸根长轴方向的离子直径 (0.95 nm) 非常相似。据此可以得出结论, 位于层间的对苯二甲酸根离子与层板是垂直的。

(2) 过渡金属取代的杂多酸盐的合成。采用恒定溶液的 pH 值为 4.0~5.0, 制备了杂多酸盐 PZW<sub>11</sub> (Z = Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>), 对应的 IR 如图 2 所示。从图 2 中可以看出在 1 100~700 cm<sup>-1</sup> 杂多酸盐的特征吸收峰很明显, 表明合成杂多酸盐结构很好。

(3) Zn<sub>2</sub>Al-PZW<sub>11</sub> 的制备。以 PZW<sub>11</sub> 与 Zn<sub>2</sub>Al-TA 的物质的量之比为 0.8 制备了 Zn<sub>2</sub>Al-PZW<sub>11</sub> (Z = Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>)。样品的 XRD 如图 3 所示。Zn<sub>2</sub>Al-PZW<sub>11</sub> 具有同 Zn<sub>2</sub>Al-TA 相似的晶相结构, 但 003 面衍射峰明显减弱。值得注意的是, 文献中在  $2\theta = 8.74^\circ$  处有很明显的宽峰, 解释为杂质引起的, 其他合成方法得到的样品也都有这样的杂质峰, 而

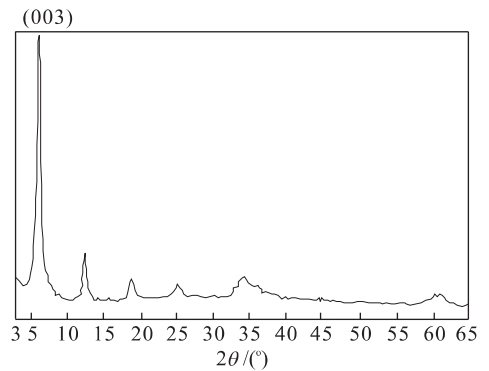


图 1 Zn<sub>2</sub>Al-TA 的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of Zn<sub>2</sub>Al-TA

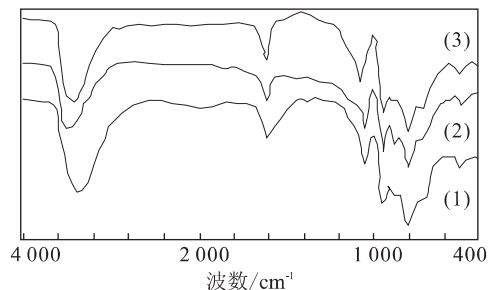


图 2 PZW<sub>11</sub> 的 IR 谱图

Fig. 2 IR spectra of PZW<sub>11</sub>

(1)PCoW<sub>11</sub>; (2)PNiW<sub>11</sub>; (3)PCuW<sub>11</sub>

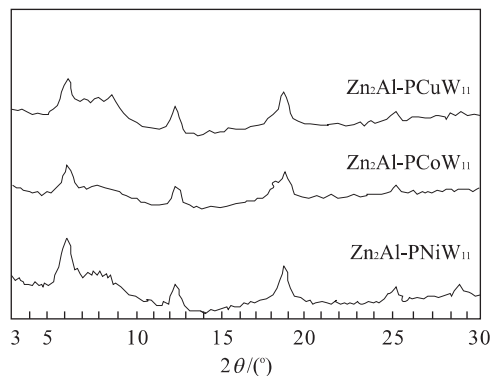


图 3 Zn<sub>2</sub>Al-PZW<sub>11</sub> 的 XRD 谱图

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of Zn<sub>2</sub>Al-PZW<sub>11</sub>

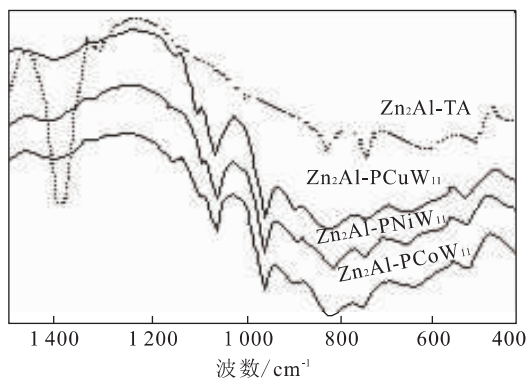


图 4 Zn<sub>2</sub>Al-PZW<sub>11</sub> 的 IR 谱图

Fig. 4 IR spectra of Zn<sub>2</sub>Al-PZW<sub>11</sub>

本文合成的样品杂质峰基本消失,只在 Zn<sub>2</sub>Al-PCuW<sub>11</sub> 样品中有一点趋势,表明本文合成的 Zn<sub>2</sub>Al-PZW<sub>11</sub> 纯度较高。

表 1 显示了 PZW<sub>11</sub> 与 TA 离子交换前后的层间距没有变化,并且交换后的层间距与预想值也十分吻合(Drezdson, 1988)。

图 4 和表 2 分别是合成的 Zn<sub>2</sub>Al-PZW<sub>11</sub> 的 IR 谱图和光谱数据。从中可以看出, Zn<sub>2</sub>Al-TA 在 1 390、830 和 740 cm<sup>-1</sup> 出现的 3 个主要振动吸收峰在 Zn<sub>2</sub>Al-PZW<sub>11</sub> 中基本消失,而在 700~1 100 cm<sup>-1</sup> 之间,出现了反映 Keggin 结构的几组特征振动吸收峰,表明层间的 TA 已基本被交换完全, PZW<sub>11</sub> 的 Keggin 结构骨架在柱撑化合物中也完好保留。

上述实验结果表明,以 Zn<sub>2</sub>Al-TA 为柱撑前体的阴离子先驱柱撑法是制备 Zn<sub>2</sub>Al-PZW<sub>11</sub> 的有效方法。从有机阴离子柱撑的先驱体(以 Zn<sub>2</sub>Al-TA 为例)出发,使其与 HPOMs(直径与 TA 的长轴相近)在弱酸性条件下(pH=4.0~5.0)进行离子交换反应,TA 从溶液中获得 H<sup>+</sup> 变成中性分子而脱离层板的作用,同时 HPOMs 进入通道位置,以平衡层板所带负电荷,这种体积相近的 2 种阴离子间的交换反应能够比较容易地进行,使交换反应时间大大缩短,

表 1 Zn<sub>2</sub>Al-A<sup>n-</sup> 的 d(003) 实验值与预想值比较

Table 1 Comparison of expected with observed d(003) spacings of Zn<sub>2</sub>Al-A<sup>n-</sup> having various anions

Zn <sub>2</sub> Al-A <sup>n-</sup>	A <sup>n-</sup> 直径/nm	d(003)/nm	
		预想值	实验值
Zn <sub>2</sub> Al-TA	0.95	1.43	1.44
Zn <sub>2</sub> Al-PCoW <sub>11</sub>	~0.98	1.46	1.44
Zn <sub>2</sub> Al-PNiW <sub>11</sub>	~0.98	1.46	1.44
Zn <sub>2</sub> Al-PCuW <sub>11</sub>	~0.98	1.46	1.44

表 2 Zn<sub>2</sub>Al-PZW<sub>11</sub> 的 IR 光谱数据

Table 2 IR data of Zn<sub>2</sub>Al-PZW<sub>11</sub> cm<sup>-1</sup>

样品	ν(P-O <sub>a</sub> )	ν(W-O <sub>t</sub> )	ν(W-O <sub>b</sub> -W)	ν(W-O <sub>c</sub> -W)	ν(W-O <sub>c</sub> -Z)
Zn <sub>2</sub> Al-PCoW <sub>11</sub>	1 082, 1 053	952	882	819	744
Zn <sub>2</sub> Al-PNiW <sub>11</sub>	1 086, 1 050	951	886	822	744
Zn <sub>2</sub> Al-PCuW <sub>11</sub>	1 086, 1 053	951	894	822	741

交换效率显著提高,只用 30~60 min 即得到交换率接近 100% 的产物。

### 3 催化氧化活性评价

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 作为价格便宜和不污染环境的“绿色”催化剂,在均相反应体系中,对烯烃和醛类氧化等有机反应有着广泛应用。单取代 Keggin 结构杂多酸盐的季胺盐,在上述均相反应体系中具有较高的氧化活性,但是这些价格昂贵的催化剂难以回收和反复使用。笔者采用共沉淀法和离子交换法,合成了具有层柱微孔结构的单取代 Keggin 结构杂多阴离子柱撑类水滑石催化剂 Zn<sub>2</sub>Al-PZW<sub>11</sub> (Z = Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>),并考察了对苯甲醛的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 液-固相催化活性。催化剂对 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 催化氧化苯甲醛的催化活性数据列于表 3。

由表 3 数据可见, Zn<sub>2</sub>Al-PCoW<sub>11</sub> 的催化活性最高,对苯甲醛的氧化转化率高达 95.0%,比文献报道的相同条件下的转化率 79.3% 还要高出很多,这主要是因为使用的是含 P 类的杂多酸盐柱撑,而文献报道的为含 Ge、Si 等类的杂多酸盐柱撑。催化活性的一般关系为:



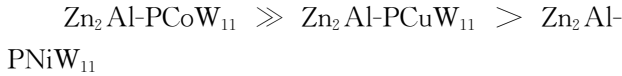
表明层间杂多阴离子对 Zn<sub>2</sub>Al-PZW<sub>11</sub> 的催化活性有

表 3  $Zn_2Al-PZW_{11}$  对苯甲醛的  $H_2O_2$  氧化催化活性Table 3 Catalytic activity of  $Zn_2Al-PZW_{11}$  for oxidation of benzaldehyde to benzoic acid using  $H_2O_2$  as oxidant

催化剂	催化剂重量/g	苯甲酸的产率/%
$Zn_2Al-TA$	0.20	17.7
$Zn_2Al-PCoW_{11}$	0.20	95.0
$Zn_2Al-PCuW_{11}$	0.20	57.1
$Zn_2Al-PNiW_{11}$	0.20	43.6
$PCoW_{11}$	0.20	42.6
$PCuW_{11}$	0.20	35.8
$PNiW_{11}$	0.20	33.8
—	0.20	9.5

反应条件: 催化剂 0.20 g; 30%  $H_2O_2$  0.09 mol;  $C_6H_5CHO$  0.0493 mol;  $T=70\text{ }^\circ\text{C}$ ; 时间: 1 h.

显著影响。当中心原子(P)一定时,活性与取代配位金属离子的关系是:



可见,  $Zn_2Al-PZW_{11}$  的催化活性与中心原子和配位金属离子(Z)有很大的关系。

由此可见, 催化剂  $Zn_2Al-PZW_{11}$  的活性高低主要取决于金属离子 Z 变价的难易, 由于  $Co(II)$  易于变价, 而  $Ni(II)$ 、 $Cu(II)$  相对较难, 故  $Zn_2Al-PCoW_{11}$  的催化活性高, 而  $Zn_2Al-PNiW_{11}$ 、 $Zn_2Al-PCuW_{11}$  的催化活性相对较低。

## References

- Cavani, F., Trifiro, F., Vaccari, A., 1991. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and application. *Catal Today*, 11: 173–301.
- Drezdson, M. A., 1988. Synthesis of isopolymetalate-pillared hydrotalcite via organic-anion-pillared precursors. *Inorg. Chem.*, 27: 4628–4632.
- He, Q. L., Hu, C. W., Zhang, Y. F., et al., 1996a. Studies on the oxidative activity and thermal stability of a new type pillared layered catalyst  $Zn_2Al-XW_{11}Z$ . *Chinese Journal of Catalysis*, 17(6): 559–562 (in Chinese with English abstract).
- He, Q. L., Hu, C. W., Zhang, Y. F., et al., 1996b. Study on the synthesis, characterization and catalysis of pillared anion clay (V). *Acta Physico-Chimica Sinica*, 12(4): 368–371 (in Chinese with English abstract).
- Hu, C. W., He, Q. L., Xie, G. X., et al., 1996a. Studies on the oxidative activity of a new type pillared layered catalyst  $Zn_2Al-GeW_{11}Z$  for the oxidation of liquid-solid phase of benzaldehyde using  $H_2O_2$ . *Journal of North-*

- east Normal University (Natural Science Edition)*, 1: 122 (in Chinese with English abstract).
- Hu, C. W., He, Q. L., Zhang, Y. F., et al., 1996b. New route for preparation of layer-pillared catalyst  $[Zn_2Al(OH)_2] \cdot [SiW_{11}O_{39}Co(H_2O)]_{0.83} \cdot 4H_2O$  and its catalytic activities for the oxidation of benzaldehyde using  $H_2O_2$  as oxidant. *Journal of Molecular Catalysis*, 10(1): 67–69 (in Chinese with English abstract).
- Hu, C. W., Liu, Y. Y., Wang, Z. P., et al., 1995. New type micropore material—Study on synthesis, characterization, oxidative activity and catalysis of Zn-Al heteropolyanion pillared anion clay. *Science in China (Series B)*, 25: 916–922 (in Chinese with English abstract).
- Liu, P., Zheng, J. H., Pi, Z. B., et al., 2003. Synthesis and characterization of magnesium-aluminum-indium hydroxide-like compounds. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 28(2): 163–166 (in Chinese with English abstract).
- Narita, E., Kaviratna, P. D., Pinnavaia, T. J., 1993. Direct synthesis of a polyoxometallate-pillared layered double hydroxide by coprecipitation. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1: 60–62.
- Weakley, T. J. R., Malik, S. A., 1967. Heteropolyanions containing two different heteroatoms-I. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29: 2935–2944.

## 附中文参考文献

- 贺庆林, 胡长文, 张云峰, 等, 1996a. 新型层柱催化剂  $Zn_2Al-XW_{11}Z$  的催化氧化活性及热稳定性. *催化学报*, 17(6): 559–562.
- 贺庆林, 胡长文, 张云峰, 等, 1996b. 柱撑阴离子粘土的合成、表征及催化性能研究(V). *物理化学学报*, 12(4): 368–371.
- 胡长文, 贺庆林, 谢告雪, 等, 1996a. 新型层柱催化剂  $Zn_2Al-GeW_{11}Z$  对苯甲醛的  $H_2O_2$  液-固相氧化活性. *东北师大学报自然科学版(研究简报)*, 1: 122.
- 胡长文, 贺庆林, 张云峰, 等, 1996b. 层柱催化剂  $[Zn_2Al \cdot (OH)_2][SiW_{11}O_{39}Co(H_2O)]_{0.83} \cdot 4H_2O$  的合成新途径及其对苯甲醛  $H_2O_2$  氧化的催化活性. *分子催化*, 10(1): 67–69.
- 胡长文, 刘彦勇, 王作屏, 等, 1995. 新型微孔材料——杂多阴离子柱撑 Zn-Al 型阴离子粘土的合成、表征及其催化反应活性研究. *中国科学(B辑)*, 25: 916–922.
- 刘鹏, 郑建华, 皮振邦, 等, 2003. 镁铝类水滑石的合成与表征. *地球科学——中国地质大学学报*, 28(2): 163–166.