

层柱过渡金属氧化物

郭宪吉 侯文华* 颜其洁 陈懿

(南京大学化学化工学院介观材料科学实验室, 南京 210093. * 联系人, E-mail: wenhuahou@sohu.com)

摘要 综述了近 10 年来层柱过渡金属氧化物的合成及应用研究进展. 主要介绍无机氧化物柱撑的层状过渡金属氧化物的合成方法、结构和性能以及在催化领域中的应用研究状况, 对材料制备过程的影响因素及其规律性以及催化应用研究中所取得的重要结果进行了归纳, 展望了该研究领域的发展方向.

关键词 层柱过渡金属氧化物 合成 催化应用

层柱材料是一类重要的固体功能材料, 在吸附、传导、分离和催化等诸多领域具有广阔的应用前景. 最早制备和研究的是用有机化合物柱撑的层状黏土, 但有机物柱层状黏土热稳定性较差, 使其应用特别是在催化中的应用受到限制. 利用层状黏土遇水自发溶胀的特性, 将大体积聚合阳离子直接插入黏土层间, 经焙烧可制得无机氧化物柱撑的层状黏土. 由于它具有良好的热稳定性, 在催化领域中备受青睐, 并一度成为人们研究的热点之一, 而且带动了无机氧化物柱层状金属磷酸盐的制备和深入研究^[1~7].

许多过渡金属的含氧酸盐, 如 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$, KTiNbO_5 , KNb_3O_8 , $\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{26}$, $\text{Na}_{0.75}\text{Mn}_{0.75}\text{Ti}_{1.25}\text{O}_4$ 等, 以及以 Fe, La, Mg, Al 等金属元素作为调变元素与 Ti, Nb 等所形成的复合氧化物, 如 $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Ti}_{1.2}\text{O}_4$, $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, KLaNb_2O_7 等, 都具有典型的层状结构(如图 1 所示). 其中, 过渡金属元素 M 与氧形成的八面体单元 MO_6 通过共边或共角相互联结铺展成片状, 而 K^+ (或 Na^+) 则处于带负电荷的层板之间. 1989 年, Cheng 等^[8]首次用氧化铝柱撑了层状钛酸盐. 此后, 人们相继制备了以各种无机氧化物(如氧化铝、氧化硅、氧化铬、氧化钛等)为柱的层状过渡金属氧化物, 由此在层柱材料领域开拓了一个崭新的空间. 这类层柱材料的层板属半导体氧化物, 具有丰富的固态化学、电子学、磁学和光学等性质, 而且层板元素组成可调, 有可能在催化应用中满足不同反应体系和反应条件的需求, 因而受到人们越来越多的关注.

层状双氢氧化物(缩写为 LDHs, 又称类水滑石或阴离子黏土材料), 也属于层状过渡金属氧化物范畴. 之所以称为阴离子黏土, 是因为其层板带正电荷, 而层间是阴离子. 层柱双氢氧化物研究的新进展已有报道^[9].

1 层柱过渡金属氧化物的合成和物性

1.1 主要合成方法和表征手段

层状过渡金属含氧酸盐(如 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$, KNb_3O_8 , KTiNbO_5 等)骨架上电荷密度较高, 层与层之间结合得较牢, 通常遇水不能溶胀. 因此, 对于这些层状材料, 在用无机氧化物柱撑时, 不能像层状黏土那样用一步法完成, 通常是采取分步反应的方法(如图 2 所示)进行. 即首先与 H^+ 发生交换反应得到质子型含氧酸, 然后与有机胺进行酸碱反应形成有机铵离子预支撑的层柱材料, 再与无机氧化物柱化液反应, 最后经焙烧得到目标产物. 无机氧化物柱化液通常是含大体积聚合阳离子的溶液, 例如, 含铝 Keggin 离子 $([\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+})$, 简称为 Al_{13}^{7+} 溶液是制备氧化铝柱层状材料的合适柱化液. 近年来发展起来的层离方法(delamination)成为制备层柱过渡金属氧化物的又一重要方式. 层离方法的主要步骤(见图 3)是, 层状过渡金属含氧酸盐与 H^+ 离子之间的交换反应产物在氢氧化四丁基胺(缩写为 TBAOH)溶液中充分层离后, 与含聚合阳离子(如 Al_{13}^{7+})的柱化液反应. 此外, 在制备层柱黏土时发展起来的氧化物溶胶插入法也已被成功应用于制备层柱过渡金属氧化物. 实际上它仍属分步反应法的范畴.

XRD 是表征层柱材料结构的主要手段. 由 XRD 实验数据可以计算出层间距, 扣除层板厚度后可得层间柱子高度. 通过测定层柱材料经不同温度焙烧后的柱高、孔径和比表面积可以评价其热稳定性和多孔性. 透射电子显微镜(TEM)由于能直观地反映样品的结构特征, 因而是层柱材料的重要确证手段.

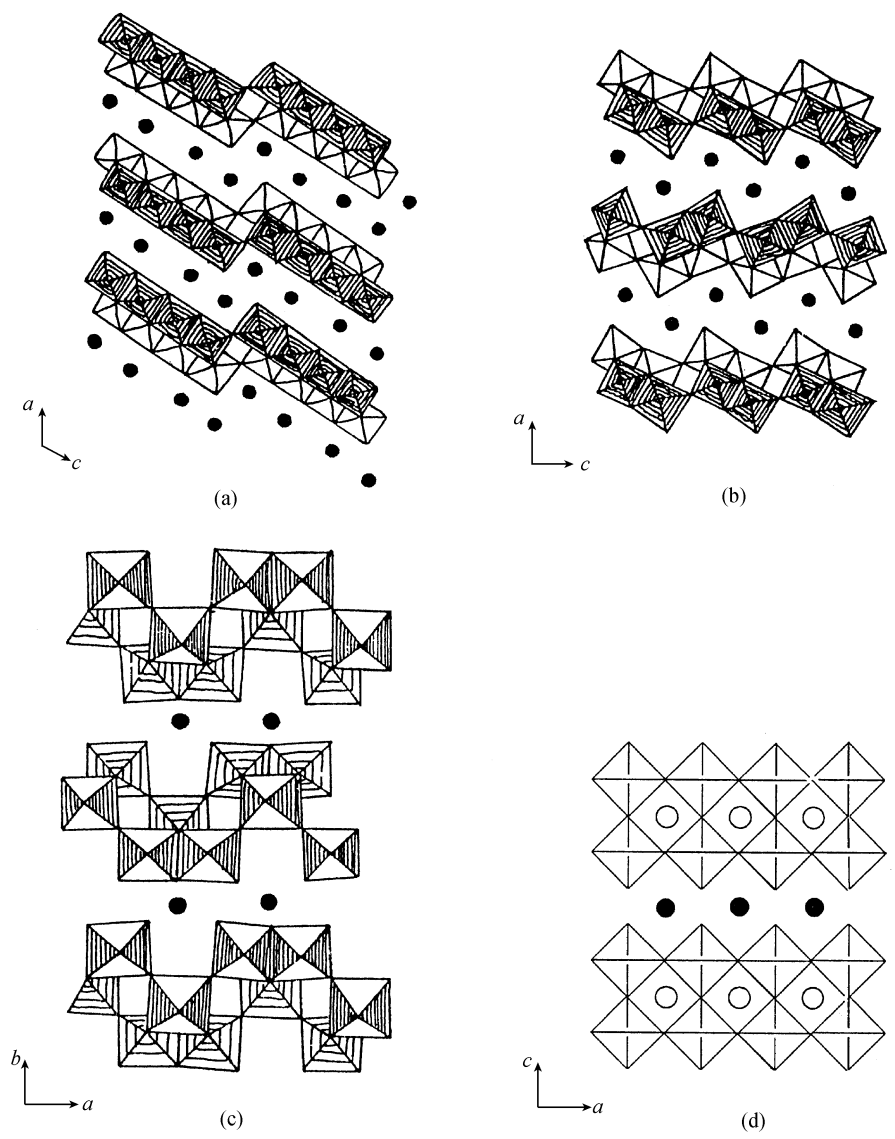


图 1 几个典型的层状过渡金属氧化物的简单结构示意图
(a) $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$; (b) KTiNbO_5 ; (c) KNb_3O_8 ; (d) KLaNb_2O_7 . ●代表 K^+ ; ○代表 La

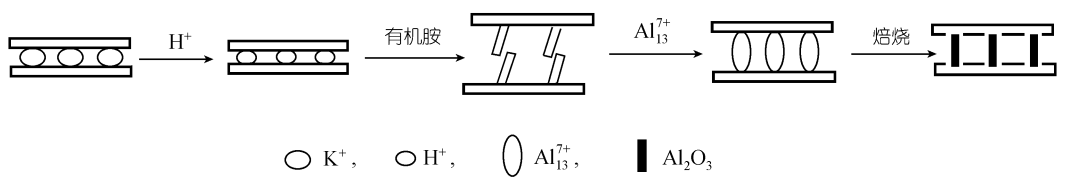


图 2 分步反应过程示意图

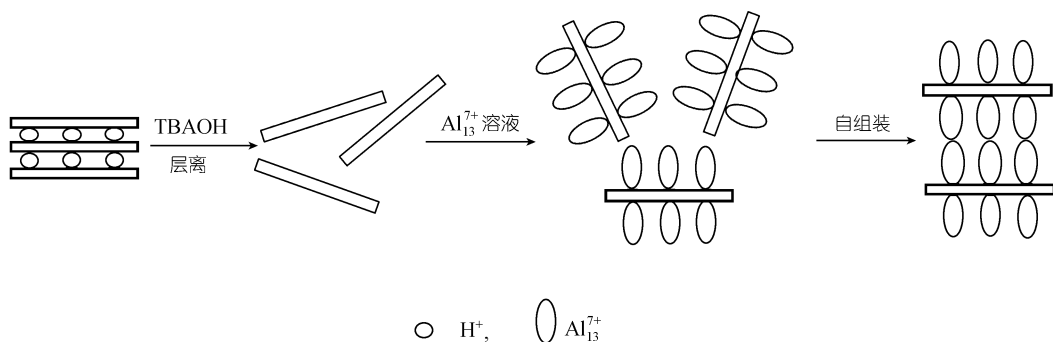


图 3 层离步骤示意图

1.2 氧化铝柱撑的层状过渡金属氧化物

有关氧化铝柱层状钛酸的制备和研究,国内外已有较多报道.起预支撑作用的有机胺分子的结构和大小直接影响着层柱产品的柱高已成共识.我们以分步反应法为前提,曾对氧化铝柱层状钛酸($Al_2O_3-H_2Ti_4O_9$)的制备条件进行过较为详细的研究^[10],并制得了在当时具有最大柱高的产品.研究表明,柱化液 pH 值从 4.2 增加到 4.4,以及柱化液老化时间的增长都有利于柱高增大,即柱化液质量也是影响柱高的直接因素.除柱高外,层柱结构的热稳定性是衡量层柱材料品质的又一个重要指标.层间起支撑作用的物种(即柱子种类)是决定层柱结构热稳定性的关键.而当柱子种类确定后,层间柱子密度则起着重要作用.当反应温度较高时,有利于 Al_{13}^{7+} Keggin 离子与预支撑材料的层间有机胺离子交换,最终所得层柱材料中,氧化铝柱子密度较大,层柱结构耐热性能好^[11].

Al_{13}^{7+} Keggin 离子的范德瓦耳斯直径约为 1.05 nm. Keggin 离子与有机胺离子发生交换反应进入钛酸层间后,当其 C_2 轴垂直于层板时,最终所得氧化铝的柱高应是最大的,我们的实验结果证实了这一点^[10].近年来, Kooli 的研究组^[12,13]采用层离方法制备的氧化铝柱层状钛酸的柱高大大超过了这个水平,达到 1.74 nm (500℃),相应的层间距为 2.40 nm.表明在前驱体中,层间 Al_{13}^{7+} Keggin 离子不再是以单层方式排列,而是呈现双层的排列方式.这种超大柱高的氧化铝柱层状材料同时具有很高的比表面积,是前驱体层间独特的柱撑结构所致.材料是多孔性的,且以中孔为主,在孔直径为 4.4 nm 处呈现一狭窄的孔分布.材料表面具有酸中心,表面酸度取决于层间铝数

量的多少,而层间铝的数量取决于柱撑条件.

采用分步反应法,我们曾制备和表征了氧化铝柱层状钛铌酸^[14]、铌酸^[15]和钽钛酸^[16].层板的酸性与产物结构和物性间有明显的顺应关系.即层板酸性越弱,相应层柱材料的柱高和比表面积越大. Wong 和 Cheng^[17]采用分步法制备了氧化铝柱层状锰酸,并考察了各种因素对材料结构和性能的影响.在不同气氛中,该层柱材料热稳定性明显不同.在 O_2 和 N_2 中具有良好的热稳定性;而在 H_2 中,由于层板在较低温度(334℃)即被还原,导致层柱结构被破坏.

一些典型的氧化铝柱层状过渡金属含氧酸的制备和主要性能汇总于表 1. 必须指出,虽然很多学者强调,由于层状金属含氧酸骨架的电荷密度高,需先用有机胺预支撑后才可使大体积多聚阳离子进入层间.但事实上确有学者不经过有机胺预支撑用一步法获得了氧化铝柱层状钛酸($Al_2O_3-H_2Ti_3O_7$)^[18],这个例子也在表 1 中给予了反映.另外, Turney 等人^[19]曾进行过层状钙铌酸的柱撑研究工作,所得 $Al_2O_3-HCa_2Nb_3O_{10}$ 虽然具有一定的层间距,但由于 Al_2O_3 柱子紧密地填塞在层板之间,导致材料是非孔性的,比表面积很低(见表 1).

1.3 氧化硅柱撑的层状过渡金属氧化物

1991 年, Landis 等人^[20]报道了首例氧化硅柱层状过渡金属氧化物——氧化硅柱层状钛酸($SiO_2-H_2Ti_3O_7$)的制备,所采用的制备方法是分步反应法,以四乙氧基硅烷(缩写为 TEOS)为柱化试剂.当用乙醇水溶液洗涤 TEOS 柱撑产品时,层间 TEOS 原位水解聚合为含硅多聚离子,再经焙烧形成氧化硅柱.层间 TEOS 也可通过吸附空气中水分水解和聚合.利用 TEOS 为柱化剂制备氧化硅柱层状铁钛酸^[21]、钛铌酸^[22]、钙铌酸^[23]、锰酸^[24]及锰钛酸^[25]已有报道,其中氧化硅

表 1 氧化铝柱层状过渡金属氧化物的制备与表征结果

样品	预支撑有机胺	柱化剂	层间距/nm (500℃)	BET 比表面/m ² · g ⁻¹ (500℃)	热稳定性/℃	文献
Al ₂ O ₃ -H ₂ Ti ₄ O ₉	正己胺	Al ₁₃ ⁷⁺	1.53	254	650	[8]
Al ₂ O ₃ -H ₂ Ti ₄ O ₉	正己胺	Al ₁₃ ⁷⁺	1.70	106	500	[10]
Al ₂ O ₃ -H _{0.7} Ti _{1.83} □ _{0.17} O ₄ ^{a)}	TBAOH(层离)	Al ₁₃ ⁷⁺	2.40	270~300	600	[13]
Al ₂ O ₃ -H ₂ Ti ₃ O ₇	无	Al ₁₃ ⁷⁺	1.90	105	500	[18]
Al ₂ O ₃ -HTiNbO ₅	正己胺	Al ₁₃ ⁷⁺	1.34	32	500	[14]
Al ₂ O ₃ -HNb ₃ O ₈	正己胺	Al ₁₃ ⁷⁺	1.21	9.5	700	[15]
Al ₂ O ₃ -HCa ₂ Nb ₃ O ₁₀	正丁胺	Al ₁₃ ⁷⁺	1.97	5 (300℃)	~700	[19]
Al ₂ O ₃ -H ₂ La ₂ Ti ₃ O ₁₀	正己胺	Al ₁₃ ⁷⁺	2.10	—	700	[16]
Al ₂ O ₃ -H ₄ Mn ₁₄ O ₂₆	正己胺	Al ₁₃ ⁷⁺	1.40	151	600	[17]

a) □代表钛离子空位

柱层状锰钛酸具有特别高的比表面积，这与它相应的较低骨架密度有关. 用浸渍方式将铜组分引入氧化硅柱层状锰钛酸的层间^[26]，能改善层柱结构，并进一步增大比表面积，但引入的铜量不能太高，否则会堵塞微孔. 对氧化硅柱层状钙铌酸来说，随有机胺链长的增加，其层间距增大，但其比表面积却大大地下降. 文献[23]认为其原因是，在柱子增高的同时，柱子变粗，而且后者效应更为显著. Shangguan 等以铬取代的钙铌酸以及钙铌酸为层板^[27,28]，分别制备了相应的氧化硅柱层状材料. 其中，氧化硅柱撑的铬取代的钙铌酸是一种没有中孔、只有微孔的多孔性材料，其孔结构十分规整，与分子筛类似.

NH₂(CH₂)₃Si(OC₂H₅)₃(简称为 APS)是另一种重要的氧化硅柱化试剂. 在各种层状金属含氧酸中，铌酸和钛铌酸具有较强酸性. 我们曾采用纯 APS 或 APS 水溶液直接与铌酸(HNb₃O₈)和钛铌酸(HTiNbO₅)反应，来制备氧化硅柱层状铌酸^[29]和钛铌酸^[30]. 结果表明，使用纯 APS，只能获得层间距和比表面积都很小的非多孔性材料，而采用 APS 水溶液时，由于 APS 水解聚合，可制得高比表面的多孔氧化硅柱层状材料，其中氧化硅柱层状钛铌酸具有很高的热稳定性.

对于钛酸、镧钛酸和铁钛酸来说，其酸性较弱，我们通过先经有机胺预支撑，再与 APS 水溶液反应制得相应的氧化硅柱层状材料^[31~33]. 我们还用同样的方法制备了氧化硅柱层状镧铌酸^[34]并对其柱撑过程进行了考察. 随着起预支撑作用的有机胺链长的增加，氧化硅柱层状镧铌酸前驱体层间含硅齐聚体的排列由单层经双层演变为 3 层，相应终态材料的柱高由小到大变化，最大可达 1.83 nm. 这种超大通道

(supergallery)的层柱材料同时具有很高的热稳定性和酸性，在一些需要较大反应空间的大分子高温酸催化反应中呈现出诱人的应用前景.

Matsuda 等人^[35]采用氧化物溶胶插入法制备了氧化硅柱层状镧铌酸. 我们知道，通常氧化硅溶胶粒子是带负电荷的，不易进入有机铵离子预支撑的层状过渡金属氧化物层间. 不过，在制备溶胶过程中，通过变换条件可使溶胶粒子的电性得到修饰. 氧化硅柱层状镧铌酸的柱撑机制是：(1) H⁺促进 TEOS 水解形成氧化硅溶胶，溶胶粒子吸附较多的 H₃O⁺后带正电，(2) 带正电的氧化硅溶胶粒子与有机胺柱层状镧铌酸层间的铵离子进行交换得到氧化硅柱层状镧铌酸.

一些典型的氧化硅柱层状材料的制备及主要性能见表 2.

1.4 过渡金属氧化物柱撑的层状过渡金属氧化物

过渡金属 Cr, Ti, Fe, Zr 等都是十分重要的催化剂组成元素，用它们的氧化物作柱子插入到层状过渡金属氧化物层间近年来受到较多的关注.

在一定回流条件下，Cr³⁺可在层间进行原位聚合形成多核原子簇物种. 因此，采用分步反应法制备氧化铬柱层状材料时，通常是将有机铵离子预支撑的层柱材料加入到醋酸铬水溶液中进行回流来完成. 所制得的氧化铬柱层状钛铌酸^[38]、钛酸^[39]和铌酸^[40]同时具有中孔和微孔. 其前驱体分别在 N₂ 和空气中焙烧后所得层柱材料的孔结构和比表面有明显差别. Ma 等人^[41]在制备氧化铬柱层状锰酸时，使用的是 Cr₃(OAc)₇(OH)₂. 由于 Cr³⁺物种插入氧化锰层间速度快，且在层间又很快地形成大体积聚合阳离子，因此

表 2 氧化硅柱层状过渡金属氧化物的制备与表征结果

样品	预支撑有机胺	柱化剂	层间距/nm (500℃)	BET 比表面/m ² · g ⁻¹ (500℃)	热稳定性/℃	文献
SiO ₂ -H ₂ Ti ₃ O ₇	C _n H _{2n+1} NH ₂ (n = 3~12)	TEOS	1.04~2.94 (538℃)	50~470 (538℃)	>538	[20]
SiO ₂ - H ₂ Ti ₄ O ₉	正己胺	APS	1.34 (550℃)	185 (550℃)	550	[31]
SiO ₂ - HNb ₃ O ₈	无	APS	1.30 (600℃)	165 (600℃)	600	[29]
SiO ₂ - HTiNbO ₅	正己胺	TEOS	1.41	20	600	[22]
SiO ₂ - HTiNbO ₅	无	APS	1.13 (400℃)	70 (550℃)	650	[30]
SiO ₂ - H ₂ La ₂ Ti ₃ O ₁₀	正己胺	APS	1.73	43	800	[32]
SiO ₂ -H ₂ Fe _{0.8} Ti _{1.2} O ₄	正辛胺	TEOS	1.98 (300℃)	154	300	[21]
SiO ₂ -H ₂ Fe _{0.8} Ti _{1.2} O ₄	正己胺	APS	1.32	98 (550℃)	650	[33]
SiO ₂ -HLaNb ₂ O ₇	正己胺	APS	2.50 (550℃)	251 (550℃)	650	[34]
SiO ₂ - HLaNb ₂ O ₇	正辛胺	氧化硅胶体	1.22	78	500	[35]
SiO ₂ -HCa ₂ Nb ₃ O ₁₀	C _n H _{2n+1} NH ₂ (n = 8, 12, 18)	TEOS	2.90~4.30	50~200	600	[23]
SiO ₂ -HCa ₂ Nb _{2.9} Cr _{0.1} O ₁₀	正己胺	TEOS	2.45	239	600	[27]
SiO ₂ -HCa ₂ Na _{n-3} Nb _n O _{3n+1} (n = 3 , 4)	正己胺	TEOS	1.70~2.05	6~15	>500	[28]
SiO ₂ -H _{0.7} Ti _{1.83} □ _{0.17} O ₄ ^{a)}	正己胺	TEOS	1.51	62	500	[36]
SiO ₂ - H _{0.75} Mn _{0.75} Ti _{1.25} O ₄	C _n H _{2n+1} NH ₂ (n = 6~18)	TEOS	1.60~3.00	200~800	600	[25]
SiO ₂ - H _{0.75} Mn _{0.75} Ti _{1.25} O ₄	正癸胺	TEOS	2.36 (400℃)	790	—	[37]
SiO ₂ - H _{3.7} Mn ₁₂ O ₂₃	正癸胺	TEOS	2.23 (400℃)	282 (400℃)	—	[24]

a) □代表钛离子空位

氧化锰层板与 Cr³⁺物种间的氧化还原反应并不明显。该柱撑反应的产物经焙烧后所得材料虽然在 XRD 图上显示是无定形的，但透射电子显微镜(TEM)确认其具有层柱结构。进一步的研究表明，它是多孔性材料，具有较高的比表面积，在孔直径为 1.80 nm 处有一狭窄的孔分布。

采用溶胶插入法，Matsuda 等人制备出首例氧化钛柱层状镧铌酸^[35]。钛酸异丙酯(缩写为 TIO)与乙醇、HCl 溶液混合后，水解生成含钛的溶胶。所用 HCl 溶液的浓度既不能太低，也不能太高。HCl 溶液浓度太低，不利于 TIO 水解形成溶胶粒子。而当 HCl 溶液浓度太高时，在溶胶粒子嵌入层间的过程中，大量 H⁺与溶胶粒子竞争而形成较多量的氢型镧铌酸(HLaNb₂O₇)。氧化钛柱层状钛酸(如 TiO₂-H₂Ti₄O₉)，由于其层板和柱子都是钛的氧化物，因此具有特别的意义。Sato 等人^[42,43]采用分步反应法制得了 TiO₂-H₂Ti₄O₉ 和 TiO₂-H₄Nb₆O₁₇，所用氧化钛柱化液是由 TIO 与醋酸水溶液反应形成的钛的络合离子[Ti(OH)_x(CH₃COO)_y]²⁺溶液。柱撑后所得前驱体不用焙烧方法处理，而是经紫外光照射使其转化为氧化钛柱层状材料。对起预支撑作用的具有不同链长的有机胺进行考察表明^[44]，随着有机胺链长的增加，氧化钛柱层状钛酸的层间距增大，但其比表面积是先增加然后又大幅度下降。使用正十八胺进行预支

撑时，所得层柱材料(记为 TiO₂-H₂Ti₄O₉(C-18))的比表面积只有 9 m² · g⁻¹，在其 SEM 图上除了观察到对应于层间距 2.80 nm 的狭缝外，还看到许多宽度大于 50 nm 的狭缝。这些大孔内的表面积不能用通常的 N₂ 吸附法表征。

ZrOCl₂ 溶于水易形成含锆聚合阳离子([Zr(OH)_{14-n}(H₂O)_{8+n}]ⁿ⁺)柱化液。采用分步反应法制备氧化锆柱层状镧铌酸已有报道^[35,45]。柱化过程若在高压釜中进行，则可大大缩短制备周期。最近，Sato 等人^[46]将 H₂Ti₄O₉ 置入 FeSO₄ 水溶液中，用水热合成方法，在 120℃ 时得到氧化铁柱层状钛酸，它具有吸收可见光的特性。

过渡金属氧化物柱层状过渡金属氧化物的制备和主要性能见表 3。

1.5 层柱氧化钼和氧化钒

除了层状过渡金属含氧酸盐外，一些过渡金属氧化物，如 MoO₃, V₂O₅ 等，也具有层状结构。由于它们的层板不带电荷，很难直接同有机胺或者其他柱化剂反应形成层柱材料，因此需要进行修饰使其层板带负电，而层间存在补偿阳离子，此时才容易进行柱撑。对于 MoO₃ 来说，通常的修饰方式是：将 MoO₃ 与 Na₂S₂O₄ 和 Na₂MoO₄ 的混合溶液反应生成层状钼青铜([Na(H₂O)₅]_{0.25}MoO₃)。层状钼青铜悬浮液与 Al₁₃⁷⁺，Ga₁₃⁷⁺ 和 Bi₁₃⁷⁺ Keggin 离子柱化液反应，可得

表 3 过渡金属氧化物柱层状过渡金属氧化物及层柱氧化钼、氧化钒的制备与表征结果

样品	预支撑有机胺	柱化剂	层间距/nm (500℃)	BET 比表面/m ² ·g ⁻¹ (500℃)	热稳定性/℃	文献
Cr ₂ O ₃ -HTiNbO ₅	正丙胺和四甲基氯化铵	Cr(OAc) ₃	1.34 (N ₂ , 400℃)	122 (N ₂ , 400℃)	500	[38]
Cr ₂ O ₃ -H ₂ Ti ₄ O ₉	正丙胺和四甲基氯化铵	Cr(OAc) ₃	1.06 (空气, 400℃)	83 (空气, 400℃) 94 (N ₂ , 400℃)	600	[39]
Cr ₂ O ₃ -HNb ₃ O ₈	正丙胺和四甲基氯化铵	Cr(OAc) ₃	1.26 (N ₂ , 400℃)	67 (N ₂ , 400℃)	700	[40]
CrO _x -H ₄ Mn ₁₄ O ₂₆ (Cr/Mn = 0.17~0.97)	正己胺	Cr ₃ (OAc) ₇ (OH) ₂	—	160~280(O ₂ , 200℃)	—	[41]
TiO ₂ -HLaNb ₂ O ₇	正辛胺	氧化钛胶体	1.13	15	700	[35]
TiO ₂ -H ₂ Ti ₄ O ₉	正丙胺	[Ti(OH) _x (CH ₃ COO) _y] ^{z+}	1.07(紫外光)	37(紫外光)		[42]
TiO ₂ -H ₂ Ti ₄ O ₉	C _n H _{2n+1} NH ₂ (n = 3~18)	[Ti(OH) _x (CH ₃ COO) _y] ^{z+}	0.45~2.80(紫外光)	9~102 (紫外光)		[44]
TiO ₂ -H ₄ Nb ₆ O ₁₇	正丙胺	[Ti(OH) _x (CH ₃ COO) _y] ^{z+}	1.04(紫外光)	39(紫外光)		[42]
Fe ₂ O ₃ -H ₂ Ti ₄ O ₉	无	FeSO ₄ 溶液	1.00 (300℃)	11 (300℃)		[46]
ZrO ₂ -HLaNb ₂ O ₇	正辛胺	[Zr(OH) _{4-n} (H ₂ O) _{8+n}] ⁿ⁺	1.23	9	700	[35]
ZrO ₂ -HLaNb ₂ O ₇	正十六胺	[Zr(OH) _{4-n} (H ₂ O) _{8+n}] ⁿ⁺	1.36	23	700	[45]
Al ₂ O ₃ -MoO ₃	无	Al ₁₃ ⁷⁺	1.52 (400℃)	107(N ₂ , 200~250℃)	400	[47]
Al ₂ O ₃ -MoO ₃	无	Al ₁₃ ⁷⁺	1.54 (400℃)		400	[48]
Cr ₂ O ₃ -MoO ₃	无	Cr(OAc) ₃	1.09 (350℃)	82 (350℃) ^{a)} 62 (N ₂ , 350℃)	400	[49]
Al ₂ O ₃ -V ₂ O ₅	无	Al ₁₃ ⁷⁺	1.46 (257℃)	—	—	[50]

a) 在含氧 4%的氮氧混合气中焙烧

到氧化铝、氧化镓及氧化铋柱层状氧化钼^[47,48]。钼青铜悬浮液与 Cr(OAc)₃ 水解后形成的铬柱化液反应,可制得具有规整结构的氧化铬柱层状氧化钼^[49]。在不同气氛中进行焙烧处理后的氧化铬柱层状氧化钼材料,其层间距保持恒定,但比表面积和孔径均有较大差异。在含有少量 O₂ 的氮氧混合气中进行焙烧处理后,得到具有最大比表面积和孔径的氧化铬柱层状氧化钼。V₂O₅ 与水作用后,可形成带负电荷的层板,层间为水和 H⁺。因此,通常是先将 V₂O₅ 制成凝胶,再经一步或多步交换反应来制备层柱 V₂O₅。Damme 等人^[50]将 V₂O₅ 凝胶与 Z/r>16.7 e⁻/nm 的金属阳离子(其中, Z 代表电荷, r 代表半径)先进行预交换,再与 Al₁₃⁷⁺ Keggin 离子进行二次交换得到 Al₁₃⁷⁺ 柱撑的层状 V₂O₅; 将 V₂O₅ 凝胶直接与 Mo₆(或 Nb₆)多核簇状阳离子进行交换反应又制得 Mo₆(或 Nb₆)簇状物柱撑的 V₂O₅, 其层柱结构规整,在 XRD 图上呈现 6 个 00l 序列的衍射峰。Cheng^[51]等人将 V₂O₅ 加入到有机胺和水的混合体系中,使层板电荷修饰和预支撑过程同时进行,再与 TEOS 反应并经焙烧后得到氧化硅柱层状氧化钒。另外,用有机化合物(如二茂铁类和吡啶类化合物)柱撑层状 V₂O₅ 的研究工作也有报道^[52,53]。层柱氧化钼和氧化钒的制备和性能的表征结果见表 3。

2 层柱过渡金属氧化物的催化应用

层柱过渡金属氧化物是一类多孔材料,具有较高的比表面积和良好的热稳定性,而且通过变换层间柱子或在层板引入某些功能元素可调变其组成,因而是一类潜在的催化材料。可以作为催化剂载体,也可直接作为催化剂,其层间是主要反应场,反应物分子或离子在层间同活性中心接触并发生反应。目前国内外所进行的研究工作中,以氧化硅及氧化钛作柱子的层柱过渡金属氧化物在催化中的应用报道较多。

Anthony 等人^[54]将金属 Pd 负载在氧化硅柱层状钛酸上,用于催化萘和正己烯-1 的加氢反应,所得活性结果很高。当用硫化的 MoNi 代替 Pd 负载在氧化硅柱层状钛酸上用于催化上述反应时,所得活性结果超过了商业用 Shell 324 和 Amocat 1C 催化剂。氧化硅含量对催化活性影响很大,硅含量增加,活性下降。我们¹⁾将金属 Pt 负载在氧化硅柱层状钨酸上制得催化剂 Pt/SiO₂-HNb₃O₈,用于烷烃芳构化反应,其活性优于 Pt/Al₂O₃,与 Pt/APO-5 相当。

氧化硅、氧化钛柱层状镧钨酸具有较强的酸性,在醇脱水反应中显示出优良的催化性能^[35]。对于氧

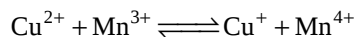
化钛柱层状镧铌酸($\text{TiO}_2\text{-HLaNb}_2\text{O}_7$)来说, 正丁醇脱水反应产物中, 2-丁烯选择性达 68.7%, 反式与顺式比例为 1.6. 与纯镧铌酸(HLaNb_2O_7)、镧铌酸和氧化钛的机械混合物($\text{TiO}_2 + \text{HLaNb}_2\text{O}_7$)及负载型 $\text{TiO}_2/\text{HLaNb}_2\text{O}_7$ 催化剂相比, $\text{TiO}_2\text{-HLaNb}_2\text{O}_7$ 的活性最高. 对于氧化硅柱层状镧铌酸($\text{SiO}_2\text{-HLaNb}_2\text{O}_7$)来说, 当反应温度较低(320°C)时, 1-丁烯选择性高于 2-丁烯; 而当反应温度较高(350°C)时, 则产生相反结果.

钛和铌的氧化物都是重要的半导体光催化材料, 但它们都是非多孔性的, 比表面积很低, 一般只有几平方米每克. 经用无机氧化物柱撑后, 它们的孔结构和比表面积得到了根本的改善, 在光催化领域中备受关注. 氧化硅柱层状钙铌酸($\text{SiO}_2\text{-HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$)对低碳醇脱氢反应的催化活性大大高于 $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ [23]. 层状锰钛酸($\text{H}_2\text{Ti}_{2.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_7$)经 SiO_2 柱撑后在甲醇水溶液催化脱氢反应中的表现与上述情况一致 [55]. 用 $\text{SiO}_2\text{-HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 作催化剂时, 低碳醇的脱氢反应速度随醇的碳数增加而下降, 且从乙醇到丙醇呈跳跃性下降. 而用 TiO_2 粉末作催化剂时, 低碳醇的脱氢速度随碳数的增加虽然存在着降低的趋势, 但并不明显, 而且乙醇的脱氢速度超过了甲醇. 这一事实表明, 层柱催化剂的内层空间是反应场, 具有类似于分子筛的择形催化功能特性. 文献[42]测试了氧化钛柱层状钛酸($\text{TiO}_2\text{-H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$)和铌酸($\text{TiO}_2\text{-H}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$)以及金属铂柱层状钛酸($\text{Pt-H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$)和铌酸($\text{Pt-H}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$)在光解水制氢反应中的催化性能, 所得活性结果均很低, 但氧化钛柱层状钛酸及铌酸经金属铂修饰后呈现显著的催化活性, 表明氧化钛柱撑和金属铂的存在是催化剂呈现高活性的两个重要因素.

由于氧化铁柱层状钛酸具有吸收可见光的特性, 所以其光催化应用研究更有实际意义. Sato 等人 [46] 将氧化铁柱层状钛酸置于 Na_2S 水溶液中, 在可见光的条件下, 测试了水分解反应的速率. 结果表明, H_2 逸出速率随层柱材料中氧化铁含量的增加而增大. 而当单独使用 Fe_2O_3 或 $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 时, 水光解反应速率很低, 几乎检测不到 H_2 逸出.

环保催化是当今催化研究领域的热点之一. Shiotani 等人 [37] 将氧化硅柱层状锰钛酸($\text{SiO}_2\text{H}_{0.75}\text{-Mn}_{0.75}\text{Ti}_{1.25}\text{O}_4$)用于氨的选择催化氧化中, 取得了可喜的结果. 与氧化硅负载的氧化锰催化剂($\text{MnO}_2/\text{SiO}_2$)相比, 两者活性(用 NH_3 转化率表示)相当, 而选择性(用 $\text{N}_2\%$ 表示)相差很大. 当反应温度在 $400\sim 500^\circ\text{C}$ 时, $\text{SiO}_2\text{-H}_{0.75}\text{Mn}_{0.75}\text{T}_{1.25}\text{O}_4$ 的 N_2 选择性在 $83\%\sim 92\%$ 之

间, 而 $\text{MnO}_2/\text{SiO}_2$ 的 N_2 选择性只有 25%. Shiotani 认为, 层状锰钛酸经氧化硅柱撑和热处理后形成的 Mn^{3+} 和氧空位是其具有高选择性的原因. Yamanaka 等人 [26] 将氧化硅柱层状锰钛酸用于催化 CO 氧化反应, 在 300°C 时 CO 的转化率达 85%. Yamanaka 等人指出, 层状锰钛酸经柱撑和热处理在获得多孔结构和高比表面的同时, 部分 Mn(III) 被氧化成 Mn(IV) , 使催化剂呈现出高活性. 将适量 Cu^{2+} 以浸渍方式引入氧化硅柱层状锰钛酸中, 催化剂的低温活性和寿命俱佳. 铜离子主要位于层间, 与层板上的锰离子构成电荷转移氧化还原体系:



促进 CO 氧化反应. 我们 [56, 57] 采用氧化硅柱层状钛铌酸和铌酸作载体, 通过负载不同量的 Cu 得到两个系列的催化剂样品, 分别用于 NO 直接分解生成 N_2 和 O_2 以及 CO 催化还原 NO 两个反应过程. 其中, $\text{Cu}/\text{SiO}_2\text{-HTiNbO}_5$ 催化剂对 NO 直接分解生成 N_2 和 O_2 的反应在很宽的空速范围($3000\sim 30000\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)内均能保持较高的催化活性; 而在 2% (质量分数) $\text{Cu}/\text{SiO}_2\text{-HNb}_3\text{O}_8$ 催化剂上, 水对 NO 和 CO 的反应具有促进作用.

3 结语与展望

从第一例层柱过渡金属氧化物-氧化铝柱层状钛酸($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$)的合成迄今 10 余年来, 国内外学者在该领域相继合成了一系列新的层柱化合物, 开拓和发展了多种制备技术, 并对层柱化合物的组成、结构和性能进行了比较广泛的研究, 提出了不同的柱撑机制和相关理论. 层柱过渡金属氧化物材料的性质和特点概括如下:

(i) 高比表面积、多孔结构且孔径可调. 层状过渡金属氧化物是非多孔性材料, 比表面积很低, 一般只有几平方米每克. 而经无机氧化物柱撑后, 由于形成大量的微孔或中孔, 其比表面积可达几十或几百乃至近千平方米每克. 多数层柱材料呈现狭窄的孔分布, 具有类似于分子筛的吸附特性和择形催化效应, 有些还是优良的中孔材料.

(ii) 良好的热稳定性. 多数材料的热稳定性都超过 500°C .

(iii) 层板组成可调. 通过改变层板组成来调控层柱材料的性能, 这方面的研究工作已越来越多.

(iv) 电子学性质和光催化性质. 层柱过渡金属

氧化物的层板属半导体氧化物,在光的激发下产生电子和空穴,分别对氧化物起还原和氧化作用。

(v) 具有酸中心和氧化还原性质。层柱过渡金属氧化物作为一类新的催化材料,已在加氢、脱水、脱氢、光解及大气污染物消除等诸多催化过程中显示出良好的应用前景。随着科学技术的飞速发展和科学工作者的不懈努力,相信将会有更多新的层柱金属氧化物被设计和合成。层柱过渡金属氧化物的研究和发展的重点应包括如下几个方面:

(1) 应用新技术简化制备手续;从分子水平设计和合成所需结构和性能的功能层柱化合物,实现层柱材料的结构、组成和性能的有效控制;通过开发新的层板材料和新的柱子材料如混合氧化物柱子、过渡金属的硫化物柱子等,构建更多新奇的且具有规整中孔结构的层柱化合物。

(2) 深入开展层柱过渡金属氧化物在择形催化、吸附和分离方面的应用研究工作;层柱过渡金属氧化物的光催化应用研究工作应进一步加强并着重实现在可见光条件下进行催化反应;这类层柱材料由于有锚定酶的作用,因此在酶催化方面亦具有潜在的应用价值,其相关研究是一个新的而且有趣的方向;层柱过渡金属氧化物作为一类新的催化材料,其水热稳定性的研究工作也必须给予重视。

(3) 除催化应用外,层柱过渡金属氧化物在电子学、磁学和光学等领域也有广泛的应用前景,开展相关的工作具有重要实际意义。比如,利用层柱过渡金属氧化物的电子学和吸附性质,可以开发“电色谱”工作技术并发展新一代化学传感器。

致谢 本工作为国家自然科学基金(批准号:29903005, 29573108)和南京大学现代分析中心测试基金资助项目。

参 考 文 献

- 1 Gil A, Gandia L M, Vicente M A. Recent advances in the synthesis and catalytic application of pillared clays. *Catal Rev—Sci Eng*, 2000, 42(1-2): 145~212
- 2 Olivera-Pastor P, Mairesles-Torres P, Rodriguez-Castellon E, et al. Nanostructured inorganically pillared layered metal(IV) phosphate. *Chem Mater*, 1996, 8(8): 1758~1769
- 3 Li L, Liu X, Ge Y, et al. Intercalation and pillaring of zirconium bis(monohydrogenphosphate) with $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$. *J Phys Chem*, 1991, 95: 5910~5914
- 4 Jiao X, Chen D, Pang W, et al. Solvothermal synthesis and characterization of silica-pillared titanium phosphate. *J Mater Chem*, 1998, 8(12): 2831~2834
- 5 Wang W, Tang Y, Xiao J, et al. A new method for preparing nickel oxide supported silica pillared phosphates with high surface area. *Chem Lett*, 2000(3): 282~283
- 6 刘燕, 郭灿雄, 孙鹏, 等. 混合金属氧化物柱撑 α -磷酸铝的研究. *无机化学学报*, 2002, 18(2): 166~170
- 7 Hiyoshi N, Yamamoto N, Okuhara T. Novel preparation of vanadyl pyrophosphate for selective oxidation of n-butane utilizing intercalation and exfoliation. *Chem Lett*, 2001(5): 484~485
- 8 Cheng S, Wang T C. Pillaring of layered titanates by polyoxocations of aluminum. *Inorg Chem*, 1989, 28(7): 1283~1289
- 9 胡长文, 李丹峰, 郭伊荇, 等. 超分子层柱双氢氧化物. *科学通报*, 2001, 46(5): 359~364
- 10 Hou W H, Yan Q J, Peng B C, et al. Synthesis and characterization of alumina-pillared layered tetratitanates with different interlayer spacings. *J Mater Chem*, 1995, 5(1): 109~114
- 11 Kooli F, Sasaki T, Watanabe M. Pillaring of a lepidocrocite-like titanate with aluminium oxide and characterization. *Microporous Mesoporous Mater*, 1999, 28(3): 495~503
- 12 Sasaki T, Watanabe M, Hashizum H, et al. Macromolecule-like aspects for a colloidal suspension of an exfoliated titanate. Pairwise association of nanosheets and dynamic reassembling process initiated from it. *J Am Chem Soc*, 1996, 118(35): 8329~8335
- 13 Kooli F, Sasaki T, Rives V, et al. Synthesis and characterization of a new mesoporous alumina-pillared titanate with a double-layer arrangement structure. *J Mater Chem*, 2000, 10(2): 497~501
- 14 侯文华, 彭秉成, 颜其洁, 等. Al 柱层状钛酸盐的制备. *化学学报*, 1994, 52(2): 166~170
- 15 侯文华, 颜其洁, 傅献彩. 氧化铝柱层状钛酸盐的制备. *化学学报*, 1994, 52(9): 872~876
- 16 陈亚苟, 侯文华, 颜其洁. 氧化铝柱层状钨钛酸盐的制备. *无机化学学报*, 1995, 11(4): 399~403
- 17 Wong S T, Cheng S. Synthesis and characterization of pillared buserite. *Inorg Chem*, 1992, 31(7): 1165~1172
- 18 Anderson M W, Klinowski J. Layered titanate pillared with alumina. *Inorg Chem*, 1990, 29(17): 3260~3263
- 19 Hardin S, Hay D, Millikan M, et al. A molecular composite between partially hydrolyzed aluminum cations and a layered calcium niobate perovskite. *Chem Mater*, 1991, 3: 977~983
- 20 Landis M E, Aufdembrink B A, Chu P, et al. Preparation of molecular sieves from dense, layered metal oxides. *J Am Chem Soc*, 1991, 113(8): 3189~3190
- 21 Kondo J N, Shibata S, Ebina Y, et al. Preparation of a SiO_2 -pillared $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Ti}_{1.2}\text{O}_4$ and IR study of N_2 adsorption. *J Phys Chem*, 1995, 99(43): 16043~16046

- 22 Shangguan W, Inoue K, Yoshida A. Synthesis of silica-pillared layered titanium niobium oxide. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1998(10): 779~780
- 23 Ebina Y, Tanaka A, Kondo J N, et al. Preparation of silica pillared $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ and its photocatalytic activity. *Chem Mater*, 1996, 8(10): 2534~2538
- 24 Liu Z H, Ooi K, Kanoh H, et al. Synthesis of silica-pillared microporous manganese oxide. *Chem Lett*, 2000(4): 390~391
- 25 Yamanaka S, Kunii K, Xu Z L. Preparation and adsorption properties of microporous manganese titanate pillared with silica. *Chem Mater*, 1998, 10(7): 1931~1936
- 26 Xu Z L, Inumaru K, Yamanaka S. Catalytic properties of metal loaded silica-pillared manganese titanate for CO oxidation. *Appl Catal A: General*, 2001, 210(1-2): 217~224
- 27 Shangguan W, Yoshida A. Processing and characterization of SiO_2 -pillared $\text{HCa}_2\text{Nb}_{2.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{10}$. *J Mater Sci Lett*, 1999, 18: 381~383
- 28 Shangguan W, Yoshid A. Modification of the interlayer in $\text{K}[\text{Ca}_2\text{Na}_{n-3}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}]$ and their photocatalytic performance for water cleavage. *J Mater Sci*, 2001, 36(20): 4989~4993
- 29 Hou W H, Peng B C, Yan Q J, et al. The first silica-pillared layered niobate. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1993(3): 253~254
- 30 Hou W H, Ma J, Yan Q J, et al. Highly thermostable, porous, layered titanoniobate pillared by silica. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1993(14): 1144~1145
- 31 Hou W H, Yan Q J, Fu X C. Preparation of silica-pillared layered tetratitanate with a high surface area. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1994(11): 1371~1372
- 32 侯文华, 王南平, 马军, 等. 氧化硅柱层状钨钛酸盐的制备和表征. *无机化学学报*, 1997, 13(2): 186~190
- 33 侯文华, 王南平, 马军, 等. 氧化硅柱层状铁钛酸盐的合成和表征. *化学学报*, 1998, 56: 160~165
- 34 Guo C X, Hou W H, Guo M, et al. Synthesis of a new solid acid: silica-pillared lanthanum niobate with a supergallery. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1997(8): 801~802
- 35 Matsuda T, Udagawa M, Kunou I. Modification of interlayer in lanthanum-niobium oxide and its catalytic reactions. *J Catal*, 1997, 168(1): 26~34
- 36 Kooli F, Sasaki T, Mizukami F, et al. Characterization and acidic properties of silica pillared titanates. *J Mater Chem*, 2001, 11(3): 841~845
- 37 Yahiro H, Nakai T, Shiotani M, et al. Catalytic oxidation of ammonia over the SiO_2 -pillared oxycompounds containing titanium and manganese with layered structure. *J Catal*, 1999, 187(1): 249~252
- 38 Chen Y S, Hou W H, Guo C X, et al. Synthesis and characterization of porous chromia-pillared layered titanoniobate. *J Chem Soc, Dalton Trans*, 1997(3): 359~362
- 39 Hou W H, Chen Y S, Guo C X, et al. Synthesis of porous chromia-pillared layered tetratitanate. *J Solid State Chem*, 1998, 136: 320~321
- 40 侯文华, 陈亚苟, 颜其洁, 等. 氧化铬柱层状铌酸的合成和表征. *无机化学学报*, 1999, 15(5): 577~582
- 41 Ma Y, Suib S L, Ressler T, et al. Synthesis of Porous CrO_x pillared octahedral layered manganese oxide materials. *Chem Mater*, 1999, 11(12): 3545~3554
- 42 Uchida S, Yamamoto Y, Fujishiro Y, et al. Intercalation of titanium oxide in layered $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ and $\text{H}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ and photocatalytic water cleavage with $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9/(\text{TiO}_2, \text{Pt})$ and $\text{H}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}/(\text{TiO}_2, \text{Pt})$ nanocomposites. *J Chem Soc, Faraday Trans*, 1997, 93(17): 3229~3234
- 43 Yanagisawa M, Uchida S, Fujishiro Y, et al. Synthesis and photocatalytic properties of titania pillared $\text{H}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ using titanyl acylate precursor. *J Mater Chem*, 1998, 8(12): 2835~2838
- 44 Yanagisawa M, Uchida S, Yin S, et al. Sythesis of titania-pillared hydrogen tetratitanate nanocomposites and control of slit width. *Chem Mater*, 2001, 13(1): 174~178
- 45 Xu L, Hou W H, Guo C X, et al. First synthesis of zirconia-pillared layered lanthanum niobate. *Chn Chem Lett*, 2000, 11(2): 179~180
- 46 Yanagisawas M, Sato T. Synthesis and photo catalytic properties of iron oxide pillared hydrogen tetratitanate by the hydrothermal crystallization method. *Solid State Ionics*, 2001, 141-142: 571~578
- 47 Nazar L F, Liblong S W, Yin X T. Aluminum and gallium oxide pillared MoO_3 . *J Am Chem Soc*, 1991, 113(15): 5889~5890
- 48 Lerf A, Lalik E, Kolodziejewski W, et al. Intercalation of polyoxycation species into conducting layered host lattices of MoO_3 and TaS_2 . *J Phys Chem*, 1992, 96(18): 7389~7393
- 49 Wang X G, Hou W H, Guo X F, et al. Preparation and characterization of layered molybdenum trioxide pillared with chromia. *Mater Chem Phys*, 2002, 73(1): 13~18
- 50 Khairy M, Tinet D, Damme H V. The synthesis of pillared vanadium oxide. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1990(12): 856~857
- 51 Cheng S, Hwang H D, Maciel G E. Synthesis and pillaring of a layered vanadium oxide from V_2O_5 at ambient temperature. *J Mol Struct*, 1998, 470(1): 135~149
- 52 Okuno S, Matsubayashi C. Intercalation of ferrocene and (ferrocenylalkyl) ammonium halides into the gel- V_2O_5 interlayer space. *Bull Chem Soc Jpn*, 1993, 66(2): 459~463
- 53 Yatabe T, Nakano M, Matsubayashi G. Intercalation of substituted Pyridine derivatives and bipyridine compounds into gel- V_2O_5 and VOPO_4 interlayer spaces and protonation of the guest molecules. *J Mater Chem*, 1998, 8(3): 699~703
- 54 Udomsak S, Anthony R G. Synthesis and catalytic activity of silica pillared type 2 titanate. *Catal Today*, 1994, 21(1): 197~209
- 55 Machida M, Ma X W, Taniguchi H, et al. Pillaring and photocatalytic property of partially substituted layered titanates, $\text{Na}_2\text{Ti}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_7$ and $\text{K}_2\text{Ti}_{4-x}\text{M}_x\text{O}_9$ ($\text{M} = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu}$). *J Mol Catal A: Chem*, 2000, 155(1-2): 131~142
- 56 Wang X G, Hou W H, Wang X S, et al. Preparation, characterization and activity of a novel silica-pillared layered titanoniobate supported Cu catalysts for the direct decomposition of NO. *Appl Catal B: Environmental*, 2002, 35: 185~193
- 57 Wang X G, Hou W H, Wang H, et al. Effect of water on the performance of silica-pillared layered niobate-supported copper oxide catalyst for NO reduction. *Catal Commun*, 2002, 3: 275~280

(2002-04-16 收稿, 2002-09-10 收修改稿)