

# 钼系络离子 $[O\{MoO(O_2)_2\}_2]^{2-}$ 插层锌铝水滑石

冯林胜<sup>1</sup> 王 戈<sup>2</sup> 李 峰<sup>1</sup> 王永强<sup>1</sup> David G Evans<sup>1</sup> 段 雪<sup>1\*</sup>

(1. 北京化工大学可控化学反应科学与技术基础教育部重点实验室, 北京 100029;

2. 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

**摘 要:** 采用离子交换法,以锌铝碳酸根型水滑石 (Zn/Al- $CO_3$ -LDHs) 为前体,进行了钼系络离子 $[O\{MoO(O_2)_2\}_2]^{2-}$ 插层水滑石的研究,利用 X 射线衍射 (XRD)、红外光谱 (FT-IR) 和元素分析等手段对插层产物结构和组成进行了分析。结果表明:离子交换法可制备出钼系络离子 $[O\{MoO(O_2)_2\}_2]^{2-}$ 插层 Zn/Al- $CO_3$ -LDHs 的产物,插层产物保持了原有水滑石的层状结构,而且升高温度有利于层间阴离子交换完全,从而使晶体结构趋于完整。

**关键词:** 锌铝水滑石; 插层组装; 钼; 离子交换

**中图分类号:** O64

层状双金属氢氧化物 (Layered Double Hydroxides, LDHs) 又称类水滑石,是一类具有层状结构的功能材料<sup>[1]</sup>,化学通式为 $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]^{x+} \cdot A^{n-}_x/n \cdot mH_2O$ 。其主体层板具有水镁石  $Mg(OH)_2$  型正八面体结构,可看作类水镁石 $[M^{2+}(OH)_2]$ 层中的  $M^{2+}$  部分被  $M^{3+}$  取代,导致层板上正电荷的积累,这些正电荷被位于层间的可交换的  $A^{n-}$  中和,使 LDHs 层状材料整体呈电中性。LDHs 层间阴离子具有可交换性,同时 LDHs 还耐热、耐辐射和耐酸碱,因而使之在离子交换、吸附、催化及功能助剂等方面有着广泛的应用<sup>[2]</sup>。钼化合物 $[O\{MoO(O_2)_2\}_2]^{2-}$ 的合成方法<sup>[3-5]</sup>简单,所需成本低,对烯烃环氧化反应表现出良好的催化活性和环氧化物选择性。文献<sup>[6-9]</sup>报道将  $MoO_4^{2-}$ 、 $Mo_7O_{24}^{6-}$  和聚过氧钼酸盐插入水滑石层间,对烯烃环氧化反应表现出了良好的催化活性和环氧化物选择性,但催化活性组分容易发生流失。因此,本文为使钼系络离子 $[O\{MoO(O_2)_2\}_2]^{2-}$ 固载化以实现均相催化剂多相化,采用离子交换法进行了钼系络离子 $[O\{MoO(O_2)_2\}_2]^{2-}$ 插层水滑石组装插层化合物的研究,为其作为烯烃环氧化负载型催化剂提供一定的理论和实验依据。

## 1 实验部分

### 1.1 样品制备

**1.1.1 锌铝碳酸根水滑石 (Zn/Al- $CO_3$ -LDHs) 的合成<sup>[10]</sup>** 称取 35.6 g  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  和 22.6 g  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  溶于 160 mL 的去离子水中,另称取 11.2 g NaOH 和 4.5 g  $Na_2CO_3$  溶于 100 mL 去离子水中。强烈搅拌下将碱液缓慢滴入盐溶液直至溶液 pH 到达 10。将浆液于 70 °C 下晶化 24 h。产物经离心、洗涤,得滤饼待用。

### 1.1.2 钼系络离子 $[O\{MoO(O_2)_2\}_2]^{2-}$ 的制备<sup>[3-5]</sup>

称取 3.6 g  $MoO_3$  (5 mmol) 与 50 mL 的 15 % 的  $H_2O_2$  (25 mmol) 混合,在 60 °C 下搅拌 1 h,当反应物颜色变为浅黄色的溶液和黄色的沉淀,抽滤取产物的滤液作为插层水滑石的客体。

**1.1.3 插层化合物 Zn/Al- $[O\{MoO(O_2)_2\}_2]$ -LDHs 的制备** 取 6 g Zn/Al- $CO_3$ -LDHs 溶解于 100 mL 去离子水中,然后加入到三口烧瓶中,再将钼系络离子 $[O\{MoO(O_2)_2\}_2]^{2-}$ 也加入到三口烧瓶中,剧烈搅拌,分别将浆液于 70 °C 下晶化 24 h 和在 100 °C 下晶化 4 h。产物经离心、洗涤,得产品。

### 1.2 样品表征

日本 SHIMADZU 公司 XRD-6000 型 X 射线粉末衍射仪 (Cu 靶, K 射线, 为 0.154 06 nm, 扫描速度 5 (°)/min, 角度范围 3 °~ 70 °) 测定晶体结构;德国 BRUKER 公司 VECTOR 22 型 FT-IR 红外光谱仪分析结构 ( $m$  (样品)/ $m$  (KBr) = 1/100); PCT-1A 型差热天平分析热稳定性和水分含量 (空气气氛, 升温

收稿日期: 2004-09-09

基金项目: 北京市科技新星计划 (H020821260120); 中石化科学技术研究开发项目 (X504027)

第一作者: 男, 1979 年生, 硕士生

\*通讯联系人

E-mail: duanx@mail.buct.edu.cn

速率为 10 /min;日本岛津 ICPS-7500 型等离子体发射光谱仪测定样品的 Zn, Mg, Al, Mo 元素含量;日本岛津 UV-2501PC 型紫外-可见分光光度计对  $[O\{MoO(O_2)_2\}_2]^{2-}$  进行定性测定,扫描范围:200~800 nm,扫描速度:中速,以  $H_2O$  为背景。

## 2 结果与讨论

图 1 为 Zn/Al- $CO_3$ -LDHs 前体和插层产物的 XRD 谱图。由图 1 可见,Zn/Al- $CO_3$ -LDHs 前体衍

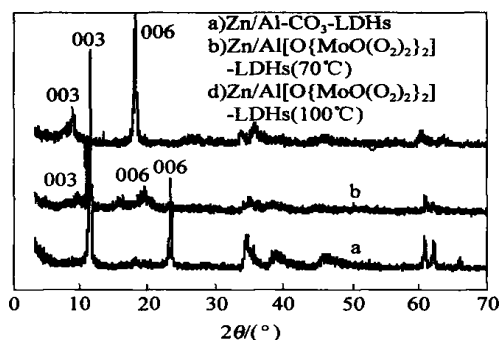


图 1 样品的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of samples

射谱图基线低,各衍射峰较尖锐,且在  $2\theta$  为  $11.6^\circ$ ,  $23.4^\circ$ ,  $34.5^\circ$  处分别出现了体现层状结构 (003), (006) (009) 晶面的特征衍射峰。由表 1 可见, (003)、

表 1 样品的 XRD 衍射峰数据

Table 1 XRD data of samples

| 样品   | $d_{003}/nm$ | $d_{006}/nm$ | $d_{009}/nm$ |
|--|--------------|--------------|--------------|
| Zn/Al- $CO_3$ -LDHs  | 0.7628       | 0.3799       | 0.2553       |
| Zn/Al[O{MoO(O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ]-LDHs <sup>a</sup> | 0.9036       | 0.4507       | 0.3060       |
| Zn/Al[O{MoO(O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ]-LDHs <sup>b</sup> | 0.9814       | 0.4873       | 0.3247       |

注:a) 70 ; b) 100 。

(006) 和 (009) 晶面间距  $d$  值之间存在良好的倍数关系,尤其在  $59^\circ$  左右出现明显的表征层状结构完整性的双峰,表明产物晶型的对称性良好,具有完整的层状结构。从插层产物的 XRD 谱图可以看出,前体的特征衍射峰已基本消失,且在更低  $2\theta$  处出现了新的 (003), (006) 和 (009) 晶面的特征衍射峰,且当反应温度逐渐升高时,其特征峰逐渐增强且尖锐,表明产物的结晶度随晶化温度的升高而逐渐提高。以上结果说明  $[O\{MoO(O_2)_2\}_2]^{2-}$  离子已插入 LDHs 层间,且随着晶化温度的升高,插层产物的晶体结构趋于完整。另外,元素分析结果表明 100 插层产物中 Zn/Al 摩尔比为 1.5,钼的质量分数为

21.02%,与理论值 (22.82%) 相差较小,由此可知  $[O\{MoO(O_2)_2\}_2]^{2-}$  与  $CO_3^{2-}$  交换较为完全。

图 2 为 Zn/Al- $CO_3$ -LDHs 前体、 $[O\{MoO(O_2)_2\}_2]^{2-}$  和插层产物 Zn/Al[O{MoO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>]-

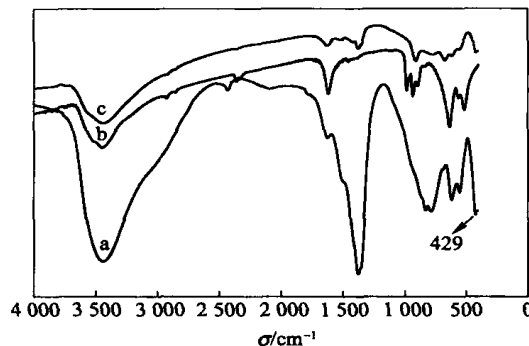


图 2 样品的 FT-IR 谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of samples

LDHs 的 FT-IR 谱图。由图 2 可见,钼系络离子  $[O\{MoO(O_2)_2\}_2]^{2-}$  分别在  $934\text{ cm}^{-1}$  和  $899\text{ cm}^{-1}$  处出现了 Mo—O 键和 O—O 键的特征吸收峰。Zn/Al- $CO_3$ -LDHs 前体在  $3450\text{ cm}^{-1}$  和  $1630\text{ cm}^{-1}$  附近各有一宽的吸收峰,分别是由羟基的伸缩振动 (OH) 和弯曲振动 (OH) 引起的;在  $1370\text{ cm}^{-1}$  处出现了  $CO_3^{2-}$  的特征伸缩振动峰,在  $429\text{ cm}^{-1}$  处出现一个层板上 O—M—O 键的振动峰。当客体  $[O\{MoO(O_2)_2\}_2]^{2-}$  进入水滑石层间后,其 Mo—O 键和 O—O 键的特征吸收峰均向低波数移动,分别移至  $926\text{ cm}^{-1}$  和  $863\text{ cm}^{-1}$  处。这是因为  $[O\{MoO(O_2)_2\}_2]^{2-}$  与水滑石层板羟基之间存在较强的氢键缔合作用,使其振动吸收峰向低波数移动;同时  $1370\text{ cm}^{-1}$  处有弱的  $CO_3^{2-}$  的吸收峰,说明有少量的  $CO_3^{2-}$  在 LDHs 层间。且在  $429\text{ cm}^{-1}$  处出现了 O—M—O 的吸收振动峰。以上结果进一步表明插层产物中  $[O\{MoO(O_2)_2\}_2]^{2-}$  阴离子已经取代部分  $CO_3^{2-}$  而进入 Zn/Al- $CO_3$ -LDHs 层间。

图 3 为样品的 UV-vis 吸收光谱。由图 3 可见 Zn/Al- $CO_3$ -LDHs 前体在 200~400 nm 基本没有吸收,而  $[O\{MoO(O_2)_2\}_2]^{2-}$  则在 310 nm 处有特征吸收峰,主要是由于 Mo—O 键之间的电子跃迁造成的。当  $[O\{MoO(O_2)_2\}_2]^{2-}$  插入 Zn/Al- $CO_3$ -LDHs 层间后在 255 nm 处有吸收峰,与  $[O\{MoO(O_2)_2\}_2]^{2-}$  的吸收峰相比向低波数发生了移动,这是因为  $[O\{MoO(O_2)_2\}_2]^{2-}$  中的  $O^{2-}$ 、 $O_2^{2-}$  与水滑石层板形成有序排列,使  $[O\{MoO(O_2)_2\}_2]^{2-}$  的结

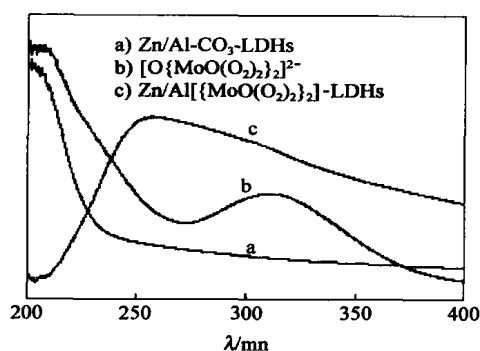


图 3 样品的 UV-vis 谱图

Fig. 3 UV-vis spectra of samples

构效应和电子效应发生了变化。

以上分析表明,  $[O\{MoO(O_2)_2\}_2]^{2-}$  插层进入水滑石层间后, 主、客体之间以静电力和氢键, 且客体在层间高度有序排列, 此时, 层间  $[O\{MoO(O_2)_2\}_2]^{2-}$  可以通过基团  $-O-$  与带正电荷层板上的羟基形成氢键。

### 参 考 文 献

- [1] Ookubo A, Kenta Ooi A, Hayashi H. Preparation and phosphate ion-exchange properties of a hydrotalcite-like compound [J]. *Langmuir*, 1993, 9: 1418 - 1422
- [2] 孟锦宏, 张慧, 段雪, 等. 超分子结构草甘膦插层水滑石的组装及结构研究 [J]. *高等学校化学学报*, 2003, 24(7): 1315 - 1319
- [3] Emmanuel Briot, Piquemal Jean-Yves, Maxence Verr

nat, *et al.* Aqueous acidic hydrogen as an efficient medium for tungsten insertion into MCM-41 mesoporous molecular sieves with high metal dispersion [J]. *J Mater Chem*, 2000, 10: 953 - 958

- [4] Piquemal J Y, Manoli J M, Beaunier P, *et al.* Using inorganic silicate precursor/ molybdenum peroxo complexes/ onium salt interfaces in aqueous acidic media to design mesoporous silica with high molybdenum content and high dispersion [J]. *Micro Meso Mater*, 1999, 29: 291 - 304
- [5] Piquemal Jean-Yves, Sabine Halut, Bregeault Jean-Marie. Novel distorted pentagonal-pyramidal coordination of anionic oxodiperoxo molybdenum and tungsten complexes [J]. *Angew Chem Int Ed*, 1998, 8: 1146 - 1149
- [6] Drezdron M A. Synthesis of isopolymetalate-pillared hydrotalcite via organic-anion-pillared precursors [J]. *Long Chem*, 1988, 27: 4628 - 4632
- [7] Vaccari A. Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays [J]. *Catal Today*, 1998, 41: 53 - 71
- [8] Vaccari A. Clays and catalysis: a promising future [J]. *Appl Clay Sci*, 1999, 14: 161 - 198
- [9] van Laar F, Vos D E De, De Sels B F, *et al.* Heterogeneous molybdate catalysts for the generation of singlet molecular oxygen from  $H_2O_2$  [J]. *Chem Commun*, 1998, 267 - 268
- [10] 赵芸. 层状双金属氢氧化物及氧化物的可控制备和应用研究 [D]. [博士学位论文]. 北京: 北京化工大学, 2002

## Intercalation of molybdenum( )-containing complex anion into zinc aluminum layered double hydroxide carbonate

FENG Lin-sheng<sup>1</sup> WANG Ge<sup>2</sup> LI Feng<sup>1</sup> WANG Yong-qiang<sup>1</sup>  
David G Evans<sup>1</sup> DUAN Xue<sup>1</sup>

(1. The Key Laboratory of Science and Technology of Controllable Chemical Reactions, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029; 2. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

**Abstract:** This paper reported the intercalation of molybdenum ( )-containing complex anion  $[O\{MoO(O_2)_2\}_2]^{2-}$  into zinc aluminum layered double hydroxide (LDHs) carbonate using an ion-exchange method. The intercalated LDHs were investigated by means of powder X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and elemental analysis. The results indicate the intercalated compound with a hydrotalcite-like structure can be obtained. Moreover, the higher the preparation temperature, the better the crystallinity.

**Key words:** zinc aluminum layered double hydroxide; intercalation; molybdenum; ion-exchange

(责任编辑 曾宪玉)