



镁铝层状双金属氢氧化物的制备及表征

胡小平¹, 衡惠敏¹, 卢涛², 罗立波², 李艳波², 郭玉阳¹

(1. 西南科技大学 材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010; 2. 四川久远科技股份有限公司, 四川 绵阳 621900)

摘要: 分别以氨水和氢氧化钠为沉淀剂, 采用共沉淀法合成 Mg-Al 层状双金属氢氧化物, 对产物的晶相、形貌和结构进行表征, 采用正交实验法研究金属离子比例、反应温度、pH 值等因素对产物层间距及层板生长机制的影响。结果表明, 以氨水作为沉淀剂, Mg 与 Al 物质的量比为 2:1, pH 值为 9.5, 反应温度为 40 ℃ 时, 得到结晶度高, 物相纯净且层间距 $d_{(001)}$ 达 0.882 1 nm 的层状双金属氢氧化物。

关键词: 层状双金属氢氧化物; 制备; 表征; 层间距

中图分类号: TQ139.2 文献标志码: A

文章编号: 1008-5548(2012)03-0031-05

Synthesis and Characterization of Mg-Al Layered Double Hydroxides

HU Xiaoping¹, HENG Huimin¹, LU Tao²,
LUO Libo², LIYanbo², GUO Yuyang¹

(1. School of Material Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010; 2. Sichuan Forever Science and Technology Co., Ltd, Mianyang 621900, China)

Abstract: The Mg-Al layered double hydroxides were prepared by co-precipitation method using sodium hydroxide (NaOH) and ammonia as precipitant. The structure and morphology of products were characterized. The main factors related to interlamellar spacing and growth mechanism of Mg-Al layered double hydroxides were researched by orthogonal tests. The results show that when ammonia is used as precipitating agent, the molar ratio of Mg and Al is 2:1, pH is 9.5 and the reaction temperature is 40 ℃, Mg-Al layered double hydroxides with high crystallinity, purity phase and an interlamellar spacing (d_{001}) of 0.882 1 nm are prepared.

Key words: layered double hydroxides; preparation; characterization; interlamellar spacing

层状双金属氢氧化物是由两种或两种以上金属组成的类水滑石层状晶体结构的氢氧化物。一般用化学组成式 $[M()_{1-x}M()_x(OH)_2]^{n+}A^{n-}_x \cdot mH_2O$ 来表示, 其中, $M()$ 是 2 价金属离子, $M()$ 是 3 价金属离子, A 是带有 n 个负电荷的阴离子, x 是 $M()$ 与 $[M() +$

$M()]$ 的物质的量比, m 是水合数。层状双金属氢氧化物的结构类似于水镁石 $[Mg(OH)_2]$ 的层状排布, 同时主体层板上的 $M()$ 被半径相似的 $M()$ 同晶取代, 存在于层间的阴离子会中和由于同晶取代引起的正电荷, 使结构整体呈电中性^[1]。

由于层状双金属氢氧化物的特殊物理化学性质和独特的结构组成^[2], 使其在污水处理、催化、医药、阻燃^[3-7]及功能高分子材料助剂^[8]等众多领域都得到广泛应用。如今, 层状双金属氢氧化物的载体作用更是成为研究的热点^[9-10], 大量的研究工作主要集中在采用离子直接交换法、焙烧还原法、原位直接合成法及返混沉淀法等将特定阴离子插层进入层状双金属氢氧化物层板间, 从而得到有特殊效用的目标产物。

本文中采用共沉淀法^[11]制备出层间距较大且晶型良好的 Mg-Al 层状双金属氢氧化物, 主要目的是制备出最大程度发挥其载体作用的层状双金属氢氧化物前躯体, 并探讨沉淀剂种类、金属离子配比、反应温度和 pH 值对实验结果的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料

$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 分析纯; $Mg(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, 分析纯; $NaNO_3$, 分析纯; 氨水 (NH_4OH), 分析纯; $NaOH$, 分析纯, 以上试剂均为成都科龙试剂化工厂生产; 蒸馏水, 实验室自制。

1.2 实验方法

按配比称取 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 和 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 溶于蒸馏水中, 配制成一定物质的量比的金属离子溶液, 搅拌均匀。在反应温度下, 缓慢滴入碱液, 待 pH 恒定后晶化 2 h, 抽滤, 水洗产物。将滤饼分散于 200 mL 蒸馏水中, 在 80 ℃ 下胶溶 5 h 后室温放置过夜, 抽滤, 水洗, 烘干得到产品。

分别采用 NH_4OH 和 $NaOH$ 溶液作为沉淀剂, 产物分别命名为 LDH(NH_4OH) 和 LDH($NaOH$), 并分别进行 3 因素 3 水平的正交实验, 在前期的试探研究工作后, 确定实验条件设定如表 1。

收稿日期: 2011-09-07, 修回日期: 2011-12-06。

基金项目: 国家自然科学基金项目, 编号: 50973091。

第一作者简介: 胡小平 (1972—), 男, 副研究员, 博士, 研究方向为阻燃高分子材料。E-mail: polymers2005@126.com。

表 1 3 水平 3 因素正交实验条件

Tab.1 Factors and levels of $L_9(3^3)$ orthogonal test

水平	因素		
	A	B	C
	Mg 与 Al 物质的量比	反应温度/℃	pH
1	2:1	40	9.5
2	3:1	60	10
3	4:1	80	10.5

1.3 表征方法

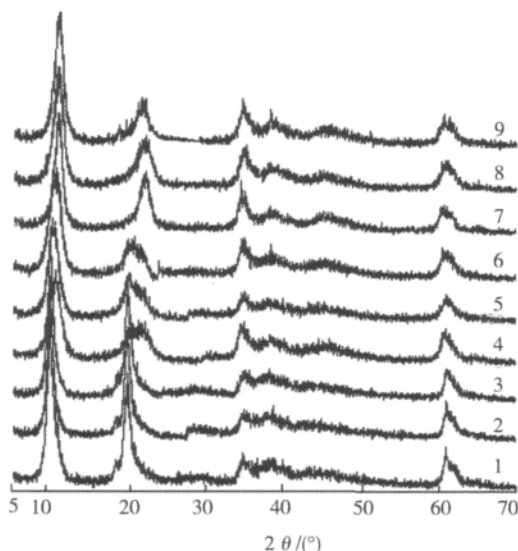
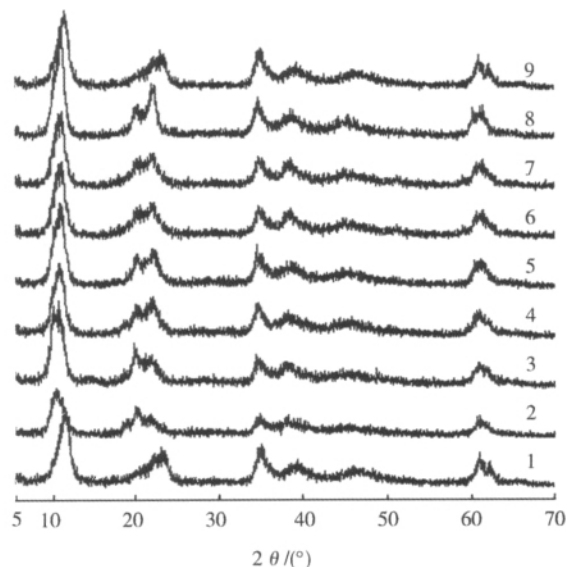
样品的物相分析在日本理学电机公司 D/max A 型 X 射线衍射仪(XRD)上完成,Cu 靶, $K\alpha$ 射线,波长为 0.1540 6 nm,管电压为 20 kV,管电流为 50 mA,扫描范围为 $5\sim 70^\circ$ 。采用日本 Hitachi S450 型扫描电子显微镜(SEM)对样品的形貌进行观察。样品用 KBr 压片后,采用美国 Nicolet 仪器公司 Nicolet-5700 红外吸收光谱仪(IR)对样品进行红外表征分析。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 为以氨水作为沉淀剂制备的 $LDH(NH_4OH)$ 产物的 X 射线衍射谱图,图 2 为以 NaOH 为沉淀剂时所得产物 $LDH(NaOH)$ 的 X 射线衍射谱图。从图中可以看出,所有产物均呈现出层状双金属氢氧化物的特征晶面衍射峰((003) 、 (006) 、 (110) 晶面)^[12-13]。谱图基线平稳,没有其他物相的杂峰,说明所得产物物相单一^[14]。

对比图 1、2 中衍射峰的对称性和衍射强度可以看出, $LDH(NH_4OH)$ 的晶型优于 $LDH(NaOH)$ 。这主要是因为,层状双金属氢氧化物的生成是由晶核的形成和生长两个部分组成。在反应中,氨水逐步释放出

图 1 $LDH(NH_4OH)$ 正交实验的 X 射线衍射谱图Fig.1 XRD patterns for $L_9(3^3)$ orthogonal of test $LDH(NH_4OH)$ 图 2 $LDH(NaOH)$ 正交试验的 X 射线衍射谱图Fig.2 XRD patterns for $L_9(3^3)$ orthogonal test of $LDH(NaOH)$

OH^- 与金属离子反应,在形成晶核后,有相对较长的时间使晶核生长成较完整的晶型结构^[13]。而 NaOH 溶液与金属离子溶液一接触立即反应,没有充分的时间来完善晶型结构,导致 $LDH(NaOH)$ 的结晶度相对于 $LDH(NH_4OH)$ 较差,甚至使次级衍射晶面(006)的衍射峰出现宽化和肩峰。

基于 XRD 分析数据,可以根据布拉格方程($2d \sin\theta = \lambda$)计算出层间距 $d_{(003)}$ ^[14]。 $d_{(003)}$ 代表层状双金属氢氧化物中层板间的距离,与层间阴离子体积和阴离子与主体层板间相互作用力有关^[15]。为了能易于离子交换,就需要较大的层间距,来减小离子交换时的阻力。计算得出各组产品的 $d_{(003)}$ 值,列于表 2、3。

根据表 2 的数据分析结果,可得出最佳实验条件为 $A_1C_1B_1$,即正交一组实验: $A_1(n(Mg):n(Al)=2:1)$ 、 C_1

表 2 $LDH(NH_4OH)$ 正交实验及结果分析Tab.2 The $L_9(3^3)$ orthogonal tests of $LDH(NH_4OH)$ and results analysis

序号	A	B	C	$d_{(003)}/nm$
1	1	1	1	0.882 1
2	1	2	2	0.880 3
3	1	3	3	0.878 4
4	2	1	2	0.827 7
5	2	2	3	0.795 3
6	2	3	1	0.823 0
7	3	1	3	0.800 8
8	3	2	1	0.808 0
9	3	3	2	0.790 7
K_1	0.880	0.837	0.838	
K_2	0.815	0.828	0.833	
K_3	0.800	0.831	0.825	
R	0.80	0.09	0.13	
优化	A_1	B_1	C_1	

表 3 LDH(NaOH)正交实验及结果分析
Tab.3 The $L_9(3^3)$ orthogonal tests of LDH(NaOH)
and results analysis

序号	A	B	C	$d_{(003)}/\text{nm}$
1	1	1	1	0.754 5
2	1	2	2	0.882 2
3	1	3	3	0.817 1
4	2	1	2	0.811 1
5	2	2	3	0.790 8
6	2	3	1	0.794 9
7	3	1	3	0.806 7
8	3	2	1	0.800 8
9	3	3	2	0.796 4
K_1	0.818	0.791	0.783	
K_2	0.799	0.825	0.830	
K_3	0.801	0.803	0.805	
R	0.02	0.03	0.05	
优化	A_1	B_2	C_2	

($\text{pH}=9.5$)、 B_1 (反应温度为 $40\text{ }^\circ\text{C}$)。层间距 $d_{(003)}$ 可达到 $0.882\text{ }1\text{ nm}$ 。对比 3 个因素的极差值可看出,金属离子的配比(因素 A)对实验结果的影响远远大于反应 pH(因素 C)和反应温度(因素 B)。

从表 3 中可得出最佳方案是 $C_2B_2A_1$, 即 C_2 ($\text{pH}=10$)、 B_2 (反应温度为 $60\text{ }^\circ\text{C}$)、 A_1 ($n(\text{Mg}):n(\text{Al})=2:1$),即正交二组实验,而且 3 因素对实验结果的影响水平相当。层间距 $d_{(003)}$ 为 $0.882\text{ }2\text{ nm}$,与 LDH(NH_4OH)正交一组的实验结果相近,但相对于文献[16]中提及双金属氢氧化物的层间距(0.77 nm),均有一定提高。

将 LDH(NH_4OH)正交一组产物和 LDH(NaOH)正交二组产物进行对比,发现两者层间距相似,但 LDH(NH_4OH)产物晶型相对较好。由于要制备更有利于后期离子交换的层状双金属氢氧化物,需要前躯体的晶型完整,以减小进行离子交换时对层板有序性的破坏,所以,LDH(NH_4OH)正交一组产物是比较理想的选择。

综合 LDH(NH_4OH)正交实验和 LDH(NaOH)正交实验还能看出:在使用不同沉淀剂时,各因素对层状双金属氢氧化物层间距的影响水平不同。以氨水作为沉淀剂时,金属离子配比的影响远远大于反应温度和反应 pH;以 NaOH 溶液为沉淀剂时,3 个因素的影响程度相似。

2.1.1 金属离子配比

无论选取何种沉淀剂,要获得较大的层间距就必须使 $n(\text{Mg}):n(\text{Al})$ 较小。因为 Al^{3+} 半径(0.051 nm)比 Mg^{2+} 半径(0.072 nm)小且电荷高,所以 $n(\text{Mg}):n(\text{Al})$ 减小时,层板电荷密度会增大,这就需要较多的阴离子进入层间以平衡由同晶置换引起的富余正电荷,同时为了减小阴离子间的排斥会采取垂直排列的方式,这

都会直接导致层间距的增大。

2.1.2 反应温度

当沉淀剂选取氨水时,反应温度在 $40\text{ }^\circ\text{C}$,可得到最大层间距;而选取 NaOH 溶液为沉淀剂,在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 时,可使层间距最大。可以看出,合成层状双金属氢氧化物所需的反应温度不高。这是因为高温会加速离子扩散,提高反应速率,使得晶核形成速率高于生长速率,不利于合成单一的层状双金属氢氧化物。适宜的温度会协调晶核形成速率和生长速率,有助于生成晶型较好且单一的层状双金属氢氧化物,致使层间距较大。但是,NaOH 与金属离子反应过快,温度低时扩散慢会造成局部碱性过强,易形成晶型稳定的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 正八面体晶核,致使晶核生长时同晶置换困难,易残留 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 为杂质。相对于氨水,当以 NaOH 溶液为沉淀剂时,反应所需温度稍高。

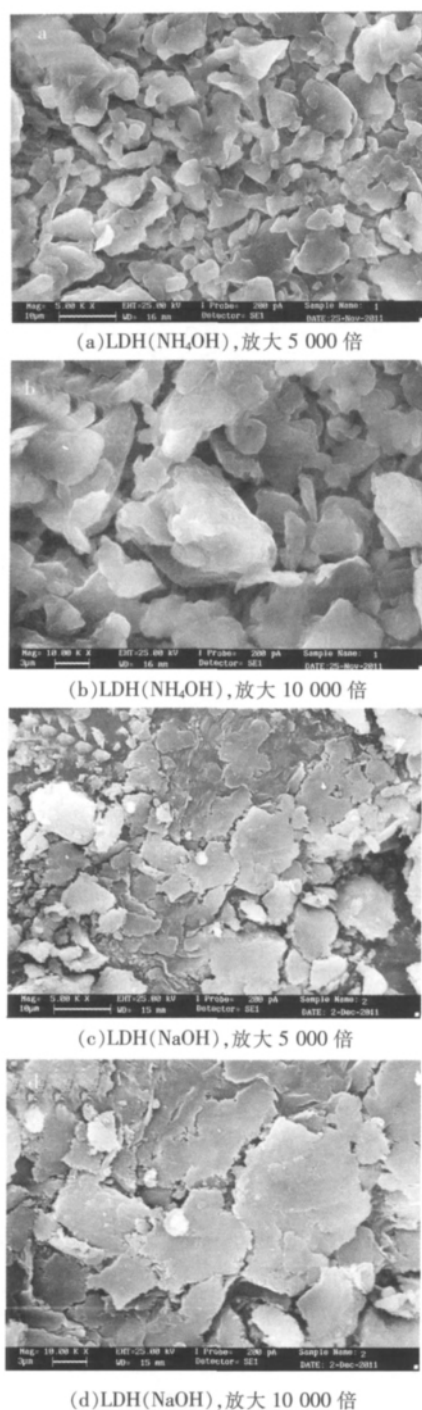
2.1.3 反应 pH 值

生成 Mg-Al 层状双金属氢氧化物的最低反应 pH 值约为 9,由于 pH 值过高时易生成杂质,所以反应 pH 值需要控制在较窄的范围内。本文中采用的共沉淀法是一步液相反应法,反应是在爆发式的瞬间完成的^[17]。稍高的 pH 值,有利于 Al^{3+} 以水合聚集体的形式,附着在已经形成的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 正八面体晶核上,进行同晶置换,从而加快晶核的生长速率,并保证层状双金属氢氧化物层板上金属离子配比与所加入的原料配比相近。

2.2 形貌分析

图 3 分别为以氨水为沉淀剂的正交一组产物 LDH(NH_4OH)和以 NaOH 为沉淀剂的正交二组产物 LDH(NaOH)的扫描电镜图像。可以看出,制备得到的层状双金属氢氧化物均呈片状结构。由于层状双金属氢氧化物的(110)晶面(平行层板的方向)的生长速率由 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 和 OH^- 化学键形成的快慢来决定,而(003)晶面(垂直于层板的方向)的生长速率代表层板的叠合速度^[18];相对于层板与阴离子间静电引力和氢键等弱相互作用,层板内部的强化学作用会使层状双金属氢氧化物更易沿(110)晶面方向生长,即(110)晶面的生长速率比(003)的快,因此易形成片状结构的晶粒^[13]。

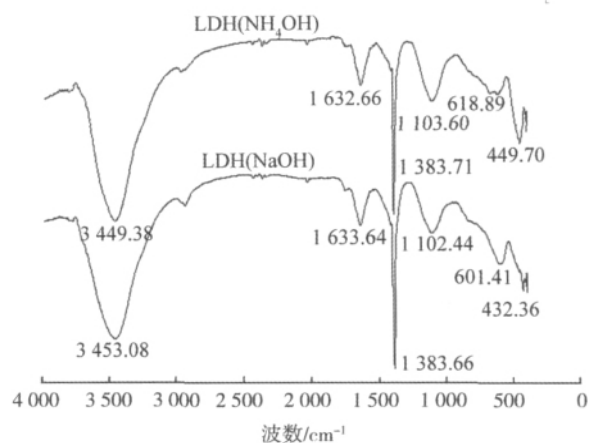
通过对比可以看出,LDH(NH_4OH)的颗粒大小分布较集中,而且晶型良好;而 LDH(NaOH)的颗粒大小分布范围较大,产物晶型不理想。本文中采用单滴法,过饱和度较大,在完成晶核的形成和生长后,会得到粒径分布较宽的层状双金属氢氧化物^[19]。使用氨水作为沉淀剂时,溶液的 pH 值缓慢增大,这样给晶粒溶解-结晶提供了较长的平衡时间,晶核的形成与生长得到控制,致使粒径趋于一致,晶型相对较好。这与

图 3 LDH(NH₄OH)和 LDH(NaOH)样品的扫描电镜图像Fig.3 SEM images of LDH (NH₄OH) and LDH((NaOH) samples

XRD 的分析结果相对应。

2.3 红外光谱分析

图 4 分别为以氨水为沉淀剂的正交一组产物 LDH(NH₄OH)和以 NaOH 为沉淀剂的正交二组产物 LDH(NaOH)的红外光谱图。LDH(NH₄OH)样品在 3 449 cm⁻¹ 处出现强的羟基伸缩振动峰,此数值相对于单个金属氢氧化物的吸收峰值较低,说明混合金属离子溶液中生成的不是各自独立的氢氧化物沉淀^[11],这与 XRD 的分析结果一致。1 632 cm⁻¹ 的吸收峰为结晶水的弯曲振动峰^[13];在 1 383、1 103、618 cm⁻¹ 处有

图 4 LDH(NH₄OH)和 LDH(NaOH)样品的红外光谱图Fig.4 FTIR spectra of LDH(NH₄OH) and LDH(NaOH) samples

NO₃⁻的特征吸收峰,证明了层间有 NO₃⁻的存在^[5]。在 449 cm⁻¹ 附近出现与层状双金属氢氧化物层板上 Al—O 键相关的晶格振动吸收峰^[9, 13]。两组层状双金属氢氧化物样品的红外吸收峰基本相似,在 3 453、1 633、1 383、1 102、601、432 cm⁻¹ 都出现相应的吸收峰,可以看出,用不同沉淀剂合成的层状双金属氢氧化物其结构是基本一致的。

3 结论

通过共沉淀法制备了两种 Mg—Al 层状双金属氢氧化物,通过正交实验,获得了最佳合成条件:以氨水作为沉淀剂,Mg 与 Al 的物质的量比为 2:1,pH 值为 9.5,反应温度为 40 ℃。经对产物进行物相结构和形貌表征分析,发现产物呈片状,晶相单一,晶型较好,层间距 $d_{(003)}$ 可达 0.882 1 nm,这将有利于下一步进行功能化插层改性。

参考文献(References):

- [1] 郭雄华,侯万国,王书瑞,等. Mg—Zn—Al—Fe 型类水滑石纳米颗粒的制备及表征[J]. 山东大学学报:理学版, 2003, 38(1): 89-92.
- [2] 雷立旭,张卫锋,胡猛. 层状复合金属氢氧化物:结构、性质及其应用[J]. 无机化学学报, 2005, 21(4): 451-463.
- [3] 牛向楠,朱洪涛. 水滑石类材料的制备及在水污染治理中的应用[J]. 化学工程师, 2010, 172(1): 27-28, 49.
- [4] 安霞,谢鲜梅,王志忠. 水滑石类化合物的性质及其催化应用[J]. 太原理工大学学报, 2002, 33(5): 498-501.
- [5] ZHANG Lixia, LIN Yanjun, XU Sailong, et al. Intercalation of perfluorobutane sulfonate into layered double hydroxides[J]. Applied Clay Science, 2010, 48: 641-645.
- [6] ZHAO Chunxia, LIU Ya, WANG Deyi, et al. Synergistic effect of ammonium polyphosphate and layered double hydroxide on flame retardant properties of poly(vinyl alcohol) [J]. Polymer Degradation and Stability, 2008, 93: 1323-1331.
- [7] CHARLES M N, PONUSA S, EVANGELOS M, et al. Polymer nanocomposites using zinc aluminum and magnesium aluminum oleate layered double hydroxides: effects of the polymeric

- compatibilizer and of composition on the thermal and fire properties of PP-LDHnanocomposites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2009, 94: 2042-2054.
- [8] 唐玉菲, 吴茂英, 罗勇新. 水滑石的结构特性及作为塑料助剂的应用[J]. 化工科技, 2006, 14(2): 65-69.
- [9] 郭军, 冯星, 李万千. 草酸根阴离子柱撑水滑石的合成及热稳定性研究[J]. 湖南科技大学学报, 2008, 23(1): 84-89.
- [10] CHIANG Mingfeng, WU Tzongming. Intercalation of γ -PGA in Mg-Al layered double hydroxides: an in situ WAXD and FTIR investigation[J]. Applied Clay Science, 2011, 51: 330-334.
- [11] 杨亲正, 张春光, 孙德军, 等. Mg-Al-NO₃ 层状双氢氧化物的制备及性能研究[J]. 化学学报, 2002, 60(9): 1712-1715.
- [12] 高莉, 张兴儒, 段国萍. 镁铝水滑石的合成及其表征[J]. 青海大学学报, 2010, 28(4): 22-26.
- [13] 刘娅, 王玉忠. 不同金属离子层状双氢氧化物制备及表征[J]. 化学研究与应用, 2009, 21(6): 883-887.
- [14] 李春生, 徐传云. 共沉淀法制备镁铝水滑石及其表征[J]. 当代化工, 2010, 39(4): 381-382.
- [15] 黄彩斌, 周瑞鹏, 李培耀, 等. 水滑石(LDH)的合成及其表征[J]. 安徽化工, 2009, 35(5): 21-24.
- [16] WANG Linjiang, SU Shengpei, CHEN Dan, et al. Variation of anions in layered double hydroxides: effects on dispersion and fire properties[J]. Polymer Degradation and Stability, 2009, 94: 770-781.
- [17] 杜宝中, 王宏军, 王汝敏. 溶剂性质对合成纳米层状双金属氢氧化物的影响研究[J]. 无机盐工业, 2009, 41(7): 12-25.
- [18] 于洪波, 徐冰, 姜楠, 等. Mg-Al 水滑石的水热合成及晶面选择性生长[J]. 硅酸盐通报, 2010, 29(2): 404-421.
- [19] 冯桃, 李殿卿, EVANS D G, 等. 层状双金属氢氧化物晶粒尺寸的控制[J]. 应用化学, 2003, 20(2): 117-120.

中国颗粒学会第八届学术年会暨海峡两岸颗粒技术研讨会(第一轮通知)

为交流国内外颗粒学研究技术的最新进展,“中国颗粒学会第八届学术年会暨海峡两岸颗粒技术研讨会”将于2012年9月5-8日在浙江省杭州市举办。本届会议由中国颗粒学会主办,中国科学院地球环境研究所、浙江大学承办,中国颗粒学会气溶胶专委会、中国科学院过程工程研究所、杭州市环境监测站协办。会期3天,9月5日报到。

本届年会将设立分会场9个(第1分会:颗粒的测试与表征;第2分会:气溶胶;第3分会:流态化基础研究及应用;第4分会:颗粒制备与应用技术;第5分会:超微颗粒材料;第6分会:生物颗粒材料;第7分会:能源颗粒材料;第8分会:纳米颗粒复合材料及其应用;第9分会:聚合物颗粒材料),专业课程培训班2个(大气PM_{2.5}专业课程培训;能源颗粒材料专业课程培训)。学术交流形式包括大会特邀报告、分会邀请报告、口头报告以及墙报。年会面向广大颗粒学工作者征集学术论文及摘要,并印制论文摘要集,论文全文收入会议论文光盘。会议预计规模500人。衷心欢迎海峡两岸广大从事颗粒技术研究的学者、工程技术人员、企业界代表及研究生踊跃投稿,积极参会。

中国颗粒学会第五届理事会会议暨第二届青年理事会会议、中国颗粒学会期刊(《颗粒学报》、《中国粉体技术》)编委会会议将同期举行。

会务组联系方式:地址:北京海淀区中关村北二条1号(100190)中国颗粒学会秘书处

电话:010-62647647/62647657;传真:010-82629146;E-mail:klxh@home.ipe.ac.cn

联系人:郭峰(15110169497)、杨志(15210502004)、韩秀芝(13521432868)