

•环境矿物学•

物理化学条件对合成 Mg/Al-LDH 结晶度和结构的影响

陈天虎¹, 庆承松¹, 谌香秀¹, 冯有亮¹, 孙捷¹, 于少明²

(1. 合肥工业大学 资源与环境学院, 安徽 合肥 230009; 2. 合肥工业大学 化工学院, 安徽 合肥 230009)

摘要: 采用共沉淀法在不同物理条件下合成了一系列镁铝层状双氢氧化物(LDH), 用化学分析、XRD 和红外光谱对产物的组成与结构进行了表征, 并探讨了初始溶液 Mg/Al 比、平衡 pH 值、水热反应温度、干燥温度等因素对合成 LDH 产物的结晶度、Mg/Al 比、结构以及镁铝水解率的影响。结果表明, 在实验条件范围内, 最佳的合成条件为: 初始 Mg/Al 比为 2:1, pH 值为 10, 合成温度 50 °C, 在此条件下固体产物为单一 LDH 物相, 合成 LDH 的 Mg/Al 比为 2:1, 镁铝水解率分别为 99.21% 和 98.97%, 结晶度高, 可以在较低的温度下水热合成 LDH。由于在 LDH 结构中 Al³⁺ 替代 Mg²⁺ 的量不同, 导致 X 衍射分析 *d* 值和晶胞参数呈规律性变化。

关键词: 层状双氢氧化物; X 射线衍射; 结晶度; 制备; 表征

中图分类号: P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2005)04-0324-05

The effects of physical and chemical conditions on crystallinity and structure of synthesized Mg/Al-LDH

CHEN Tian_hu¹, QING Cheng_song¹, CHEN Xiang_xiu¹, FENG You_liang¹, SUN Jie¹ and YU Shao_ming²

(1. School of Natural Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;

2. School of Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: A series of layered double hydroxide (LDH) were synthesized by the coprecipitation method under different physical and chemical conditions. The composition and structure of LDH were determined and characterized by chemical analysis, XRD and IR, and the effects of such factors as equilibrated pH, initial ratio of mixed Mg/Al solution, reaction temperature and drying temperature upon crystallinity, Mg/Al ratio, structure and Mg and Al hydrolysis percentage of synthesized LDH were also investigated. The results indicate that the best conditions for synthesising LDH in this experiment seem to be initial Mg/Al 2:1, pH 10 and synthesis temperature 50 °C. Under these conditions, solid products are characterized by single LDH phase, Mg/Al ratio of LDH 2:1, high crystallinity, Mg hydrolysis percentage 99.21% and Al hydrolysis percentage 98.97%.

Key words: layered double hydroxide; X ray diffraction (XRD); crystallinity; preparation; characterization

环境矿物学作为一门新的交叉学科愈来愈引起地球科学及相关领域专家学者的重视。矿物的环境标识、环境自净化、环境保护材料功能正在为人们认识(鲁安怀, 2001; 陈天虎和徐惠芳, 2003)。层状双氢氧化物(layer double hydroxide, 简称 LDH) 也称水滑石、阴离子粘土, 是一种尚未被人们广泛认识的重要环境矿物材料。LDH 晶体结构示意图见图 1 (Cavani *et al.*, 1991), 基本结构式为: $M_1^{2+}_x M_2^{3+}_y (OH)_2 (A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$, 其中 M^{2+} 代表 2 价金属离子, 包括 Mg^{2+} 、

Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 等; M^{3+} 代表 3 价金属离子, 包括 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{3+} 、 Mn^{3+} 等; A^{n-} 代表阴离子, 包括 Cl^- 、 NO_3^- 、 HPO_4^{2-} 、 ClO_4^- 、 SO_4^{2-} 等(Imamura *et al.*, 1996; Mudakavi *et al.*, 1995)。由于具多功能性、易操纵性、制备多样性、有广泛化学成分和低的价格, LDH 在过去 10 余年一直受到广泛关注(Dritz *et al.*, 1987; Aramendia *et al.*, 1999; Hansen and Poulsen, 1999)。LDH 潜在应用包括: 空气净化催化、剂先驱、纳米材料和纳米复合、精细化工合成、天然气转化

收稿日期: 2004-09-17; 修订日期: 2005-01-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40472026); 合肥工业大学青年创新基金资助项目

作者简介: 陈天虎(1962-), 男, 博士, 教授, 主要从事环境矿物学和环境材料研究。

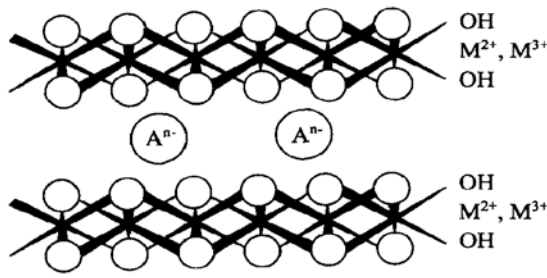


图 1 LDH 结构示意图

Fig. 1 Model of LDH structure

催化、加氢过程催化、插层光化学和医药材料及从废水中去除环境有害物质(Parker *et al.*, 1995; Chen *et al.*, 2003)。本文在使用共沉淀法合成 LDH 的研究中发现, 在相同的合成温度条件下, 由于平衡 pH 值、初始 Mg/Al 比和干燥温度不同, 合成的 LDH 结晶度和结构发生有规律的变化, 从而间接影响 LDH 的性能, 这对于 LDH 制备技术的发展有一定借鉴意义。

1 实验方法

1.1 实验材料

Mg²⁺ 和 Al³⁺ 以氯化物形式加入, 用于水解形成 Mg/Al-LDH, 用 10% NaOH 溶液调节 pH 值, 所用试剂均为分析纯。

1.2 实验方法

按照实验设计, 首先配制一系列含镁和铝离子的混合溶液。取一定浓度的镁铝混合液, 快速搅拌并缓慢滴加 10%

NaOH 溶液调节 pH 值, 使之达到要求的终点 pH 值之后, 保温继续反应 4 h。然后进行固液分离, 液体直接用于 Mg 和 Al 含量分析。固体洗涤多次, 直至无 Cl⁻, 最后将固体在设定温度下干燥 24 h, 用于 X 射线粉末衍射和红外光谱分析。

1.3 实验仪器及测定方法

Mg²⁺ 分析采用 EDTA 标准液的络合滴定, Al³⁺ 分析采用十六烷基溴化铵-铬天青 S 分光光度法; X 射线分析使用 D/MAX_RB 型 X 射线衍射仪, 铜靶, 电压 40 kV, 电流 100 mA, 扫描速度 4°/min; 红外光谱分析使用 FT_IRS16 红外光谱仪。

2 结果与讨论

2.1 化学分析

决定 Mg/Al-LDH 合成和离子交换性质的因素主要是 Mg/Al 比和共沉淀终点 pH 值等。为了同时考察 Mg/Al 比、pH 值、温度对合成 LDH 时的镁铝水解率和产物 LDH 结晶度的影响, 在合成 LDH 实验中, 以 Mg/Al 比、pH 值、温度为影响因子, 每个影响因子取 4 个水平, 以 Mg²⁺、Al³⁺ 水解率作为评价指标做正交实验设计。在实验中投加 Al³⁺ 浓度保持不变(162 mg/L), 通过调节 Mg²⁺ 的加入量来改变初始溶液中 Mg/Al 比。正交实验结果(表 1)表明, 镁水解率为 34.40% ~ 99.21%, 铝水解率为 98.65% ~ 99.98%, 表明实验室合成 LDH 过程中镁铝水解率受到平衡 pH 值、初始溶液 Mg/Al 比和温度的影响。当 pH 值为 10、Mg/Al 为 2:1、反应温度为 50 °C, Mg/Al 水解率最高。以镁铝水解率为评价指标的极差分析结果表明, pH 值对水解率的影响最大(极差 R =

表 1 正交实验设计及实验结果

Table 1 Orthogonal experiments and their results

序号	初始溶液 Mg/Al(摩尔比)	pH	t/°C	水溶液残余浓度/mg·L ⁻¹		沉淀 LDH Mg/Al(摩尔比)	水解率/%		综合评分
				Mg ²⁺	Al ³⁺		Mg ²⁺	Al ³⁺	
1	1:1	9.0	25	41.40	2.19	0.722	71.25	98.65	169.90
2	2:1	9.0	30	29.88	0.76	1.800	89.62	99.52	189.14
3	3:1	9.0	40	50.40	0.55	2.659	88.33	99.66	187.99
4	4:1	9.0	50	102.62	0.39	3.294	82.18	99.76	181.94
5	1:1	8.5	30	66.72	0.83	0.540	53.67	99.49	153.16
6	2:1	8.5	25	71.52	0.30	1.170	58.33	99.81	158.14
7	3:1	8.5	50	120.00	0.31	2.510	83.44	99.81	183.25
8	4:1	8.5	40	202.62	0.34	2.600	64.80	99.76	164.56
9	1:1	9.5	50	84.00	0.30	0.418	41.67	99.82	141.49
10	2:1	9.5	40	131.00	0.15	2.000	54.51	99.90	154.41
11	3:1	9.5	30	283.20	0.05	2.070	34.40	99.97	134.37
12	4:1	9.5	25	365.28	0.02	2.650	36.58	99.98	136.56
13	1:1	10.0	40	1.92	1.44	0.997	98.67	99.11	197.78
14	2:1	10.0	50	2.28	1.66	2.000	99.21	98.97	198.18
15	3:1	10.0	25	26.26	0.97	2.837	93.94	99.45	193.39
16	4:1	10.0	30	127.20	0.25	3.121	77.91	99.84	177.75
I	662.33(1:1)	728.97(9.0)	657.99(25 °C)						
II	699.87(2:1)	659.11(8.5)	654.42(30 °C)						
III	699(3:1)	566.83(9.5)	704.74(40 °C)						
IV	660.81(4:1)	767.1(10.0)	704.83(50 °C)						
极差 R	39.06	200.27	50.41						

极差 R= I、II、III、IV最大的减去最小的。

200.27), 其次是温度(极差 $R=50.41$), 最后是 Mg/Al 比(极差 $R=39.06$)。

由于不同 pH 值和温度条件下镁、铝水解率不同, 合成 LDH 产品的 Mg/Al 比不仅受到初始溶液 Mg/Al 比的控制, 而且受到平衡 pH 值和合成温度的影响。对于相同初始溶液 Mg/Al 比, 固体产物的 Mg/Al 比一般小于初始溶液 Mg/Al 比, pH 值和温度升高, 有利于提高固体的 Mg/Al 比, 并且接近于初始溶液 Mg/Al 比, 这是因为随着 pH 值和温度升高, 镁离子的水解率增加的缘故。

正交实验结果表明, 在实验的条件范围内, 最佳的合成条件为: 初始 Mg/Al 比为 2:1, pH 值为 10, 合成温度为 50℃, 合成 LDH 的 Mg/Al 比为 2:1, 镁铝水解率分别为 99.21% 和 98.97%。

2.2 XRD 分析结果

沉淀固体 X 射线衍射分析结果见图 2~4。图 2 显示在相同的 pH 值和初始 Mg/Al 比条件下 (pH 值为 9.0, 初始 Mg/Al 比 2:1, 70℃干燥), 合成温度对固体产物组成和结晶度的影响。温度越高 LDH 结晶度越高, 水铝石的含量越少。图 3 显示, 当初始 Mg/Al 比为 2:1、温度为 30℃、pH 值小于 10 时, 70℃干燥的合成固体产物出现水铝石的衍射峰, 为混合物相; pH 值为 10 时, 固体产物为单一 LDH 物相, 并且 LDH 结晶度随着 pH 值升高而增大, 这说明通过控制较高的 pH 值, 可在常温下合成纯度高、结晶度好的 LDH。图 4 显示, 在相同的平衡 pH 值 (9.0) 和合成温度 (30℃) 下, 随着初始溶液 Mg/Al 比不同, 70℃干燥的固体产物的结晶度会有很大的差别。初始溶液 Mg/Al 比越高, 共沉淀法合成的 LDH 结晶度越高。图 5 显示在相同的合成条件 F (pH = 9.5, $Mg/Al=2:1$, 合成温度为 30℃), 随着干燥温度的升高最终产物的结晶度增加, 这表明在 LDH 干燥过程中有明显的重结晶作用。X 射线结构分析还表明, 随着初始溶液和固体产物

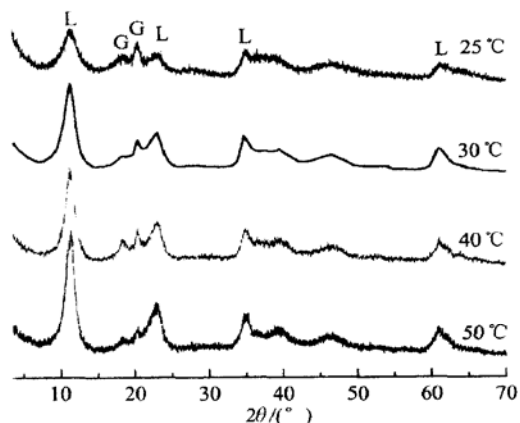


图 2 不同温度合成 Mg/Al -LDH 的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of Mg/Al -LDH synthesized at different temperatures
G—水铝石 (gibbsite); L— Mg/Al -LDH

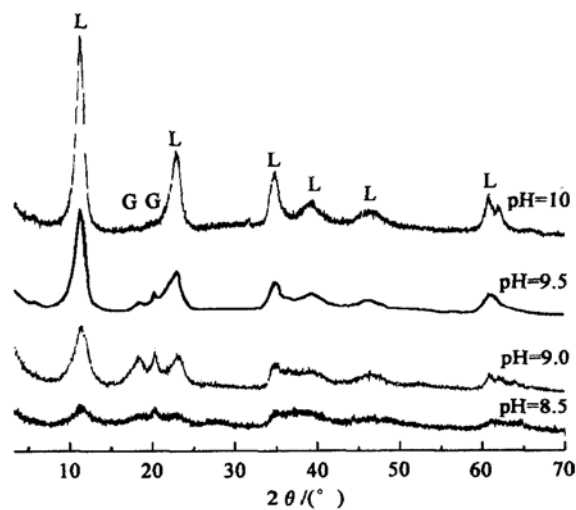


图 3 不同 pH 值合成的 Mg/Al -LDH XRD 图谱
Fig. 3 XRD patterns of Mg/Al -LDH synthesized at different pH values
G—水铝石 (gibbsite); L— Mg/Al -LDH

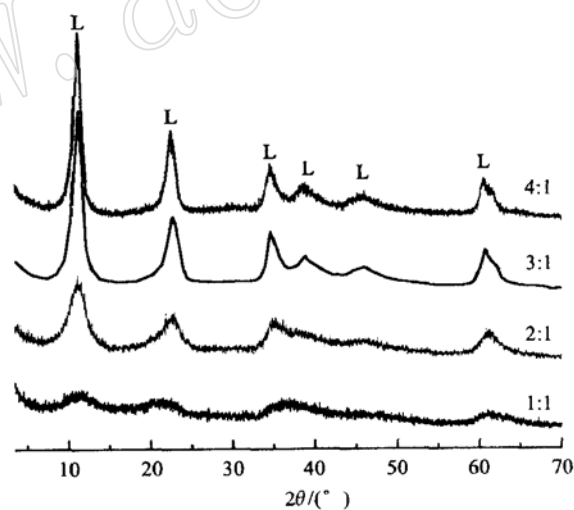


图 4 不同初始溶液 Mg/Al 比合成 Mg/Al -LDH 样品 XRD 图谱
Fig. 4 XRD patterns of Mg/Al -LDH synthesized at different initial Mg/Al ratios

Mg/Al 比变化, 衍射 $d_{(003)}$ 和 $d_{(110)}$ 大小变化规律, 表现为衍射峰规律地向高角度一侧偏移。随着初始 Mg/Al 比的减小 (图 6), $d_{(003)}$ 和 $d_{(110)}$ 值减小。这是因为 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 离子半径分别为 0.069 0 nm 和 0.051 0 nm, 当半径较小的 Al^{3+} 替代 Mg^{2+} 的比例增加时, 晶胞参数减小。

2.3 FT-IR 分析结果

由图 7 可知, 在合成的 LDH 样品中, 在 1366 cm^{-1} 处出现强烈的 CO_3^{2-} 中 C—O 不对称伸缩振动吸收。红外分析表明, 在开放条件下, LDH 层间阴离子除了 OH^- 、 Cl^- (陈天虎

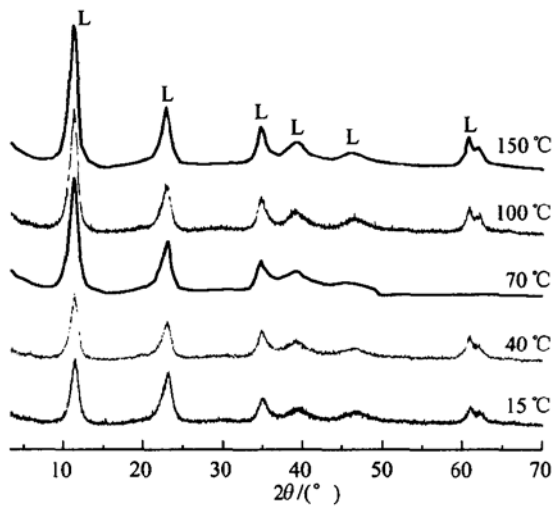


图 5 不同干燥温度制备的 Mg/Al-LDH 样品 XRD 图谱
Fig. 5 XRD patterns of Mg/Al-LDH synthesized at different drying temperatures

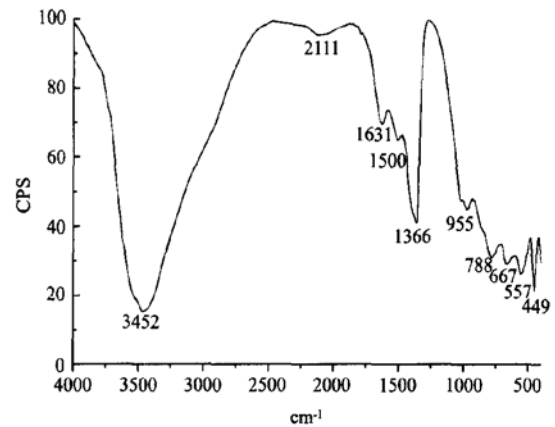


图 7 Mg/Al-LDH 红外光谱图
Fig. 7 Infrared spectra of Mg/Al-LDH

发生了较大的位移, 表明层间插入的 CO_3^{2-} 并不是真正自由的, 它与层间水分子存在着氢键作用(俞卫华等, 2000)。

3 结 论

(1) 初始溶液 Mg/Al 比、平衡 pH 值、合成温度、干燥温度对合成 LDH 时的镁铝水解率和产物 LDH 结晶度有重要影响, 从而间接影响合成 LDH 的性质。

(2) 在实验条件范围内, 最佳的合成条件为: 初始 Mg/Al 比为 2: 1, pH 值 10.0, 合成温度 50 °C, 在此条件下固体产物为单一 LDH 物相, 合成 LDH 的 Mg/Al 比为 2: 1, 镁铝水解率分别为 99.21% 和 98.97%, 结晶度高, 可以在较低温度下水热合成 LDH。

(3) 由于在 LDH 结构中 Al^{3+} 替代 Mg^{2+} 的量不同, 导致 X 衍射分析 d 值和晶胞参数有规律地变化。

References

Aramendia M A, Aviles Y, Benitez J A, *et al.* 1999. Comparative study of Mg/Al and Mg/Ga layered double hydroxides [J]. *Microporous Mesoporous Materials*, 29: 319~ 328.

Cavani F, Trifiro F and Vaccari A. 1991. Hydrotalcite_type anionic clays: preparation, properties and applications [J]. *Catalysts, Today*, 11(2): 173~ 301.

Chen Tianhu, Feng Youliang, Xu Huifang, *et al.* 2003. Novel method of treatment of Wastewater Containing Cr(VI) by Synthesizing layer double hydroxide in situ[A]. Wang Yanxin. *Proceedings of the International Symposium on Water Resources and the Urban Environment* [C]. Environmental Science Publishing House, 163~ 167.

Chen Tianhu and Xu Huifang. 2003. TEM investigation of atmospheric particle settling and its significance in environmental mineralogy [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 22(4): 425~ 428 (in Chinese with English abstract).

Chen Tianhu, Xu Huifang, Lu Anhuai, *et al.* 2003. Synthesis of Mg/

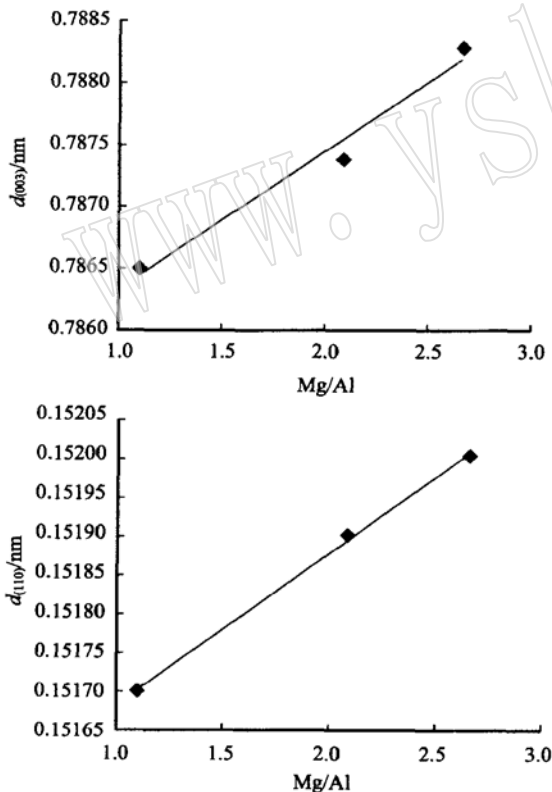


图 6 合成 LDH 的 Mg/Al 比与 $d_{(003)}$ 和 $d_{(110)}$ 相关关系
Fig. 6 Relationship of $d_{(003)}$ and $d_{(110)}$ to Mg/Al ratios of LDH

等, 2003), 还有大量 CO_3^{2-} 显现, 表明开放条件下合成 LDH 时, 空气中的 CO_2 进入反应液参加反应, 从而插入 LDH 层间。与参比 CO_3^{2-} 的吸收峰 (1430cm^{-1}) 相比, 向低波数方向

- Al LDH from wastewater of palygorskite clay Activation: preparation and characterization [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 23(3): 199~204 (in Chinese with English abstract).
- Dřitř V A, Sokolva T N, Sokolova G V, Cherkashin, V I. 1987. New members of the hydrotalcite-manasseite group [J]. *Clays and Clay Minerals*, 35: 401~ 417.
- Hansen H C B and Poulsen I F. 1999. Interaction of synthetic sulphate "green rust" with phosphate and the crystallization of vivianite [J]. *Clays and Clay Minerals*, 47: 312~ 318.
- Imamura S, Shono M, Okamoto A, *et al.* 1996. Effect of cerium on the mobility of oxygen on manganese oxides [J]. *Applied Catalysis A*, 142: 279~ 288.
- Lu Anhuai. 2001. Basic properties of environmental mineral materials: natural self-purification of inorganic minerals [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 20(4): 371~ 381 (in Chinese with English abstract).
- Mudakavi J R, Venkateshwar G and Ravindram M. 1995. Removal of chromium from electroplating effluents by the sulphide process [J]. *Indian Journal of Chemistry and Technology*, (2): 53~ 58.
- Parker L M, Milestone N B and Newman R H. 1995. The use of hydrotalcite as an anion absorbent [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 34(4): 1196~ 1202.
- Yu Weihua, Wang Ligeng, Wang Haibin, *et al.* 2000. Study on the synthesis, characteristics and properties of Mg-Cu-Al hydrotalcite [J]. *Material Science and Engineering*, 21(5): 717~ 720 (in Chinese).

附中文参考文献

- 陈天虎, 徐惠芳. 2003. 大气降尘 TEM 观察及其环境矿物学意义 [J]. *岩石矿物学杂志*, 22(4): 425~ 428.
- 陈天虎, 徐惠芳, 鲁安怀, 等. 2003. 凹凸棒石粘土活化废液制备 LDH 实验研究 I: 制备方法与表征 [J]. *矿物学报*, 23(3): 199~ 203.
- 鲁安怀. 2001. 环境矿物材料的基本功能 [J]. *岩石矿物学杂志*, 20(4): 371~ 381.
- 俞卫华, 王力耕, 王海滨, 等. 2000. 镁铝铜水滑石的合成、表征及性能研究 [J]. *材料科学与工程学报*, 21(5): 717~ 720.

• 新书介绍 •

《实用天然产物手册: 矿物与岩石》

吴良士, 白 鸽, 袁忠信 编 2005 北京: 化学工业出版社 579 千字 314 页 定价: 48 元

本书是《实用天然产物手册》中的一个分册。本分册共编写了与黑色金属、有色金属、稀有金属、稀土金属、贵金属、能源、冶金辅助材料、化工原料、建筑材料、医药、宝石玉雕和特种用途等有关的矿物与岩石近 700 种。每种矿物或岩石除标明了中、英文名称, 肉眼鉴别特征及主要产地外, 主要阐述了其组成与结构、物化性质、功能与用途等三方面内容, 其中包括组成的化学成分、矿物成分、结构与构造等; 颜色、硬度、光泽、断口特征以及相对密度、化学稳定性、强度变化和耐酸、碱程度等基本情况与数据; 主要功能、工业指标、产品用途和价值等。同时还对同类的或同一性质及用途的矿物与岩石的形成地质条件、空间分布情况、资源保证程度及其在经济上的意义, 按章、节做了不同程度的分析与综述, 以便读者对资源形势有宏观的了解。书中所阐述的内容系近 20 多年来矿物与岩石开发研究新成果和编者数十年工作亲身体会, 并以词条化与通俗化形式编写出来, 以供工程与科技人员、科技管理人员、经贸人员、科技开发人员, 特别是非地质专业读者阅读、参考与查找, 也可作为大中专教学参考资料。有需要此书者, 请直接与化学工业出版社联系, 发行电话: 010- 64982530。