

热处理 Mg/Al-LDH 结构演化和矿物纳米孔材料制备

陈天虎¹, 樊明德¹, 庆承松¹, 徐惠芳², 孙捷¹, 陈岗¹

(1. 合肥工业大学 资源与环境工程学院, 安徽 合肥 230009; 2. Department of Geology and Geophysics, University of Wisconsin, Madison, WI 53706, USA)

摘要: 层状双氢氧化物(LDH)是自然界不常见的矿物,然而却是易于合成的重要材料。本文利用X射线衍射和透射电镜技术研究了Mg/Al-LDH热处理结构演化。结果表明,对于层间阴离子主要为碳酸根的Mg/Al-LDH,在400~800℃之间形成镁铝固溶体似方镁石结构氧化物。在层状双氢氧化物脱出结构水形成氧化物的过程中,产生2~3nm的纳米孔隙,但仍保留原来LDH片状晶体假象形貌,并继承原来的晶体结构取向。煅烧形成的具有似方镁石结构的氧化物可以重新水化形成新生LDH,但重新水化形成的LDH结晶度比原来的LDH结晶度低,这一过程可以导致微米和亚微米颗粒LDH趋于纳米化,并产生纳米粒间孔隙。温度高于1000℃时似方镁石结构氧化物进一步相变为尖晶石结构氧化物和方镁石复合物相,其中的方镁石可以水化为水镁石并且可以酸溶去除,相转变形成的尖晶石呈现纳米多晶并存在纳米粒间孔隙。这一发现为利用矿物相变原理制备廉价似方镁石结构纳米孔材料LDH结构纳米孔材料和尖晶石结构纳米材料提供了新的思路。

关键词: 矿物学;层状双氢氧化物;热处理;晶体结构;纳米孔材料

中图分类号: P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2005)06-0521-05

Structural evolution of heating treatment of Mg/Al-LDH and preparation of mineral mesoporous materials

CHEN Tian_hu¹, FAN Ming_de¹, QING Cheng_song¹, XU Hui_fang², SUN Jie and CHEN Gang¹

(1. School of Natural Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;
2. Department of Geology and Geophysics, University of Wisconsin, Madison, WI 53706, USA)

Abstract: Although hydrotalcite or layered double hydroxides (LDHs) is not a common mineral, it is an important material that can be easily synthesized in laboratory. In this study, structural evolution and BET surface area changes of heat treated Mg/Al-LDH was evaluated by XRD, TEM and N₂-BET analyses. The results indicate that for magnesium-aluminum LDH with carbonate as interlayer anion, periclase-like oxide was formed at the temperature of 400~800℃. Meanwhile, 2-3 nanometer mesopores were formed during the decomposition of LDH. However, the heat treated samples still preserve the morphology of original LDH plates. Periclase-like oxide formed from LDH heat treatment may re-hydrolyze and recover the structure of LDH. However, crystallinity of the recovered LDH is lower than that of original LDH. Such a heat treatment will result in the formation of (Mg, Al)-oxide nano-crystals and nanopores among the nano-crystals. When the heating temperature exceeds 1000℃, the periclase-like (Mg, Al)-oxide was transformed into a composite with periclase (MgO) and spinel phases. The periclase can be re-hydrolyzed and dissolved in HCl solution. After acid treatment, the sample with high surface area is composed of spinel nano-crystals and nanopores among them. The results of this study will provide a new and economical way to synthesize mesoporous materials through pathways of phase transformation of precursor materials with different compositions.

Key words: mineralogy; layered double hydroxides; heating treatment; crystal structure; mesoporous materials.

收稿日期: 2005-07-05; 修订日期: 2005-08-31

基金项目: 国家自然科学基金(40472026, 40331001); 海外杰出留学人员基金(2003_7_1)

作者简介: 陈天虎(1962-), 男, 博士, 教授, E-mail: chentianhu168@vip.sina.com, Tel: 0551-2903013.

层状双氢氧化物(layer double hydroxide, 简称 LDH) 也称阴离子粘土(anion clays), 其基本结构式为: $M_2^{2+} M_3^{3+} (\text{OH})_2 (\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ (Brown and Gastuche, 1967), M^{2+} 和 M^{3+} 分别代表 2 价和 3 价阳离子, A^{n-} 代表 n 价阴离子。LDH 具有类似水镁石的层状结构, 在水镁石的结构单元层中, 2 价阳离子部分被 3 价阳离子替代, 产生结构正电荷, 从而需要引入阴离子进入结构单元层间平衡结构正电荷。处于 LDH 结构层间的阴离子可以被其他阴离子交换, 因而具有优异的阴离子交换性能 (Miyata, 1983)。尽管这类矿物在自然界广泛产出, 但由于 LDH 结晶度低、颗粒细小、分布分散, 使得此类矿物鉴别比较困难 (Hall, 2000), 因而, 矿物学家对 LDH 特性的了解和认识比较有限。然而, LDH 却可以在实验室中比较温和条件下合成, 并且各种 2 价 3 价离子及各种阴离子都可以进入其结构中 (Chen *et al.*, 2004a; 陈天虎等, 2005), 从而产生庞大的 LDH 家族。LDH 研究成为国际材料学科和化学学科近 10 余年来研究的持续热点, 其关键正在于 LDH 的成分可以在较大范围内调控, 特殊的结构和性质以及有着广泛的应用前景, 尤其 LDH 在环保中的应用是国外学者均看好的应用领域, 并且 LDH 制备技术已成为目前广泛应用的纳米复合材料制备方法。虽然热处理 LDH 结构演化和重新水化的性质曾经有较多的研究 (Marchi and Apestequia, 1998; Starnimirova *et al.*, 2001), Hamada 和 Machida (2004) 提出了一种通过 PtCl_6^{2-} 在 LDH 中的插层来制备纳米孔结构物质, 但是关于煅烧产物和水化产物微结构的分析研究尚未见报道。赵芸等 (2002) 曾讨论 Mg/Al LDH 纳米孔形成机理, 他们依据 BET 比表面积分析和压汞实验认为, 其纳米孔直径 20~40 nm, 为 Mg/Al LDH 晶体颗粒之间的孔隙, 控制颗粒直径可以控制纳米孔径分布。本文通过透射电镜的观察发现, 煅烧 LDH 晶片中存在脱水形成的 2~5 nm 的孔隙, 这一发现对利用矿物相转变制备廉价纳米孔结构材料具有重要的科学意义。

1 实验材料和方法

实验材料 LDH 购自美国 Alco 公司, 根据透射电镜能谱分析计算其晶体化学式为 $\text{Mg}_{0.67}\text{Al}_{0.33}(\text{OH})_2(\text{CO}_3^{2-})_{0.165}$ 。称取 LDH 8 份, 每份约 2 g, 分别放在 8 个氧化铝坩埚中, 放入马弗炉中, 分别在 300、400、450、500、550、600、800、1000 °C 停留 3 h, 到达每个预设温度后取出 1 个坩埚, 放入干燥器中冷却并保持干燥, 获得不同温度下煅烧的 LDH 样品。把不同温度煅烧的每 1 个样品分为两份。其中 1 份将各种温度下煅烧的产物分别放入烧瓶中, 按 1:100 固液比加入蒸馏水, 放入恒温振荡箱保温 90 °C 水化 48 h, 固液分离并真空干燥, 然后对获得的煅烧样品、水化样品和未煅烧原始样品进行 XRD 和 TEM 分析, 研究不同温度煅烧产物及其水化产物的结构、各个温度下煅烧产物的水化作用和氧化物稳定性。把 1000 °C 煅烧水化样品用 10% 盐酸处理, 过滤获得酸不溶物样品, XRD 和 TEM 分析酸处理残余物的微结构和形貌特征。另取

原始 LDH 样品 5 g, 放入氧化铝坩埚, 450 °C 煅烧 3 h, 然后把煅烧样品分成 4 份, 取 3 份分别放入 100 mL 烧杯中, 常温电磁搅拌下分别水化 2、12、24 h 后, 离心分离、真空干燥, 对水化后的样品以及煅烧未水化样品分别进行 XRD 分析, 研究煅烧产物水化速度。测定各种温度下的煅烧样品及其水化样品和酸处理样品的比表面积和孔径分布。

XRD 衍射图谱 X 射线粉末衍射分析在合肥工业大学理化中心完成, 铜靶, 电压 40 kV, 电流 80 mA, 扫描速度 $4^\circ/\text{min}$ 。高分辨透射电镜分析在新墨西哥大学地球与行星科学系完成, 使用带有 ISIS X 射线能谱分析系统的 JEOL_2010 型高分辨透射电子显微镜获得图像, 电子衍射和能谱成分, 在定量分析时使用标准矿物标定, 样品制备用乙醇悬浮液超声波分散法 (Chen *et al.*, 2004b)。比表面积分析使用美国贝克曼库尔特公司产 SA3100TM 型比表面积和孔径分析仪。

2 结果与讨论

2.1 LDH 煅烧产物晶体结构演化和纳米孔结构

各种不同温度下煅烧 LDH 及未煅烧样品 XRD 分析结果见图 1, 比表面积和结构演化归纳于表 1。XRD 分析结果显示, 300 °C 煅烧的样品衍射峰强烈弱化, 虽然衍射峰的位置明显向高角度方向偏离 LDH 衍射峰, 但和方镁石结构有明显不同, 说明含碳酸根的镁铝 LDH 在 300 °C 煅烧后, 尚没有形成方镁石结构物质。300 °C 左右煅烧, 层间水脱出, 层间距缩小 (表现为 003 衍射峰偏移), 结构水可能部分脱出, 结构有序性降低, 结构尚未完全破坏 (表现为 110 和 113 衍射峰合并), 表明在层状似水镁石结构破坏后和方镁石结构形成之前的温

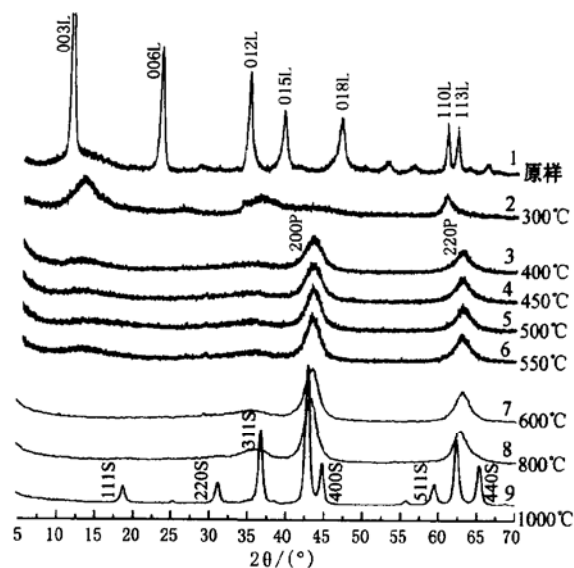


图 1 不同温度下煅烧 LDH 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of LDH calcined at different temperatures

L—LDH; P—方镁石; S—尖晶石

L—LDH; P—periclase; S—spinel

度区域固体相转变经历一个向非晶化转变的过渡阶段。采用 DTA-TG 对 Mg/Al-LDH 热分解测试结果表明(任庆利等, 2004), 镁铝水滑石纳米晶的热分解由两个阶段组成, 第 1 个吸热峰出现在 220 °C 左右, 第 2 个吸热峰出现在 380 °C 左右。第 1 个吸热峰主要是层间水脱出的热效应, 第 2 个吸热峰主要是结构水脱出的热效应。400~800 °C 煅烧产物皆为方镁石结构化合物, 说明在这一温度区间 LDH 结构水完全脱出, 并且结构调整相变为方镁石结构, 结构中 Al 替代 Mg 的晶格位置, 形成 Mg-Al 替代式固溶体。由于大量 Al 替代 Mg 的晶格位置, 晶格缺陷密度大, 结晶度低, 表现出衍射峰强度低和衍射峰宽化。然而, 1 000 °C 煅烧后的样品表现出尖晶石结构和方镁石混合物, 表明 LDH 煅烧温度达到 1 000 °C 左右后, 镁铝氧化物固溶体分解形成尖晶石和方镁石。固体产物中方镁石的量大于尖晶石的量, 都具有较低的结晶度。

表 1 LDH 及其煅烧产物的比表面积和结构演化

Table 1 Surface area and structure evolution of LDH and its calcination products

样品	LDH	600 °C 煅烧	800 °C 煅烧	1000 °C 煅烧	1000 °C 煅烧 酸处理
比表面积 (m ² /g)	40.6		83.5		110.8
结构状态	LDH	Periclase-like	Periclase-like	Spinel+Periclase	Spinel

TEM 分析结果见图 2。TEM 研究结果表明, 原始未煅烧 LDH 为片状形态的晶体, 晶体直径为 60~500 nm(图 2a), 这是水热合成 Mg/Al-LDH 的一般形貌特征。300 °C 煅烧产物晶体形貌特征和未煅烧产物基本相同, 但是其电子衍射十分微弱, 表明晶体结构趋于非晶化, 与 XRD 结果一致。TEM 对 400~800 °C 煅烧 LDH 样品分析结果显示, LDH 脱水相变后仍然保留原来的片状颗粒形貌特征, 煅烧产物呈现原来 LDH 的假象形态。煅烧产物不仅具有方镁石的晶体结构, 而且方镁石晶畴直径仅有大约 10 nm, 纳米方镁石晶体之间存在纳米孔隙, 孔隙直径 2~3 nm(图 2c)。然而, 电子衍射呈现弥散的衍射斑点, 即不完整的衍射环。电子衍射揭示出的结构特征说明, 在 LDH 煅烧脱除结构水的过程中, 八面体阳离子(Mg-Al)重排形成纳米晶方镁石, 这一结构转变属于拓扑相变过程, 纳米晶方镁石基本继承了 LDH 的晶体结构取向, 但方镁石纳米晶之间存在小角晶界, TEM 高分辨晶格图像清楚的反映这一现象, 这是衍射斑点弥散的根源。1 000 °C 煅烧的样品微结构和形貌特征(图 2e)与 400~800 °C 煅烧产物类似, 只是晶体由方镁石结构进一步转变为尖晶石结构, 说明相变产生的微孔隙可以一直保留到尖晶石稳定区域。

2.2 煅烧 LDH 水化作用和结构演化

450 °C 煅烧后重新水化的样品 XRD 分析结果见图 3。

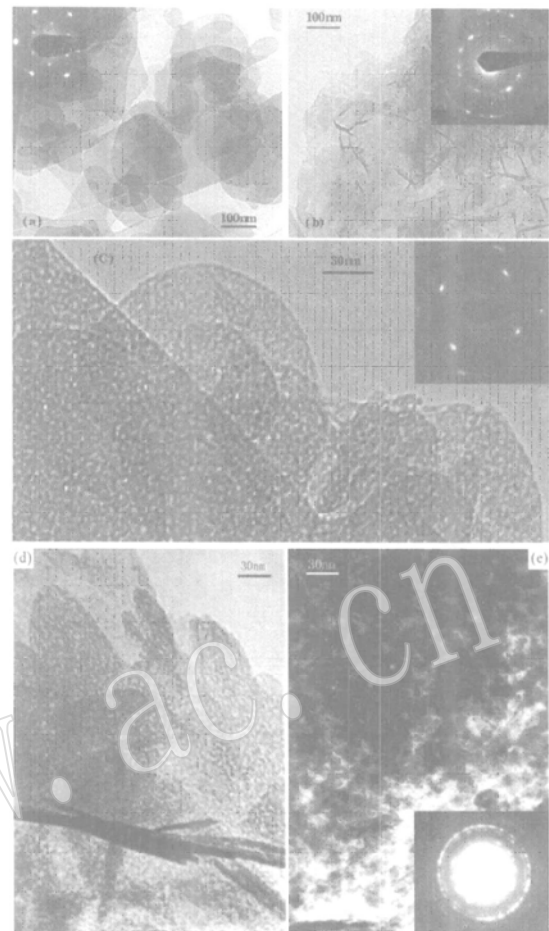


图 2 LDH 及其煅烧产物的 TEM 图像

Fig. 2 TEM bright field images of LDH and its calcination products

a—原始未煅烧 LDH, 显示晶体为片状形态, 直径纳米至亚微米;
b—450 °C 煅烧后重新水化的 LDH, 晶体直径远比原始未煅烧的 LDH 晶体直径小;
c—450 °C 煅烧 LDH, 显示具有方镁石的晶体结构, 并存在纳米孔隙, 方镁石纳米晶基本继承了 LDH 的晶体结构取向, 但方镁石纳米晶之间存在小角晶界;
d—800 °C 煅烧 LDH, 保留 LDH 原始晶体形态, 显示相变形成纳米孔隙仍然稳定存在;
e—1 000 °C 煅烧 LDH, 10% HCl 处理, 显示尖晶石纳米和晶间纳米孔隙

a—originally prepared LDH, showing laminar morphology, with crystal sizes from tens of nanometer to submicron;
b—rehydrolyzed LDH calcined at 450 °C, showing the crystal size is smaller than that of originally prepared LDH;
c—LDH calcined at 450 °C, showing that it has crystal structure of periclase and mesoporous structure, periclase presents several nanometer sizes and basically inherits the crystallographic direction of LDH;
d—LDH calcined at 800 °C, showing mesoporous structure;
e—LDH calcined at 1 000 °C and acid treatment with 10% HCl, showing mesoporous structure

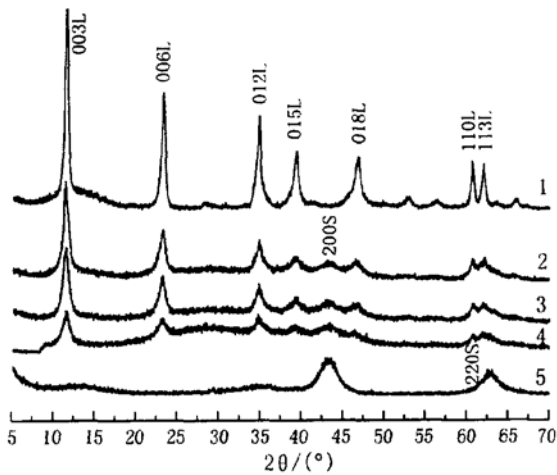


图3 450 °C煅烧 LDH 重新水化后 XRD 图谱

Fig. 3 XRD pattern after rehydrolysis of LDH

calcined at 450 °C for 2h

1—原始 LDH; 2—重新水化 24 h; 3—重新水化 12 h; 4—重新水化 2 h; 5—煅烧 3h 未水化. L—LDH; S—尖晶石

1—originally prepared LDH; 2—rehydrolyzed for 24h; 3—rehydrolyzed for 12h; 4—rehydrolyzed for 2h; 5—LDH calcined for 3h;

L—LDH; S—spinel

XRD 分析结果表明,在常温条件下,LDH 煅烧形成的方镁石结构氧化物可以很快重新水化形成 LDH,但 24 h 仍没有水化完全。图 4 为 600、800、1 000 °C 煅烧后 90 °C 水化 48 h 样品的 XRD 图谱。结果显示,600 °C 和 800 °C 煅烧样品经历 48 h 加热水化作用后,LDH 煅烧产物方镁石结构镁铝氧化物固溶体完全水化为 LDH。过去国内外学者都把煅烧 LDH 重新水化形成 LDH 的这一性质称为 LDH 结构记忆功能(Stanimirova *et al.*, 2001)。然而对比 XRD 分析结果发现,重新水化形成的 LDH 衍射峰强度与未煅烧的 LDH 衍射峰强度相比明显降低,说明煅烧产物重新水化后虽然重新恢复了 LDH 的晶体结构,但新形成的 LDH 结晶度明显降低,并不是完全不变的原来晶体结构恢复,这一推测得到 TEM 分析的证实。1 000 °C 煅烧产物 48 h 水化产物为水镁石和尖晶石的混合物相,表明 LDH 经 1 000 °C 后镁铝氧化物固溶体进一步分解为尖晶石和方镁石,方镁石在水化过程中形成水镁石。经盐酸处理,水镁石溶解,残余物为尖晶石独立物相,但是 XRD 图谱上却表现为很低的结晶度。

TEM 对 400~ 800 °C 煅烧后重新水化的 LDH 分析结果显示,重新水化形成的 LDH 晶体直径远比原始未煅烧的 LDH 晶体直径小(图 2b) (< 100 nm),这与 XRD 分析显示的衍射强度降低和衍射峰宽化相一致。这一现象说明,LDH 经过煅烧脱水和重新水化后虽然物相实现了恢复,但原来的晶体颗粒发生了崩解和重组,可以实现晶体颗粒的细化。

2.3 LDH 结构相变形成纳米孔材料的科学意义

纳米孔材料由于具有巨大的表面积和优异的吸附性能,

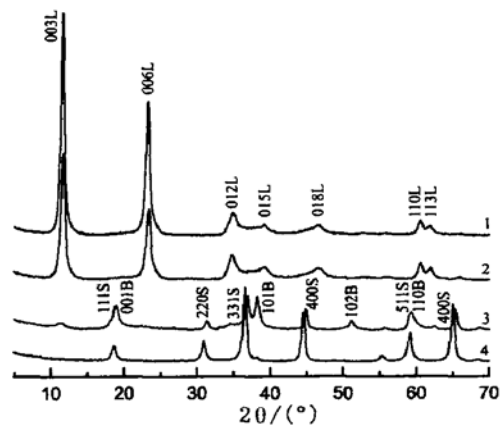


图4 90 °C煅烧 48 h LDH 重新水化后 XRD 图谱

Fig. 4 XRD pattern after rehydrolysis of LDH

calcined at 90 °C for 48h

1—800 °C煅烧水化; 2—600 °C煅烧水化; 3—1 000 °C煅烧水化; 4—1 000 °C煅烧水化酸不溶物; L—LDH; S—尖晶石; B—Brucite

1—rehydrolyzed after calcination at 800 °C; 2—rehydrolyzed after calcination at 600 °C; 3—rehydrolyzed after calcination at 1 000 °C; 4—residue of acid treatment after calcination at 1 000 °C L,LDH;

S—spinel; B—brucite

可以用于流体物质吸附净化、环境污染控制、催化剂和催化剂载体、分子筛等,是纳米材料科学领域纳米结构材料研究方向之一(Velu *et al.*, 2003)。美国纳米多孔材料需求量将以年均 4% 的增长率增长,2007 年需求额将达到 19 亿美元。目前,制备纳米孔材料的主要方法包括表面活性剂有机模板成孔法、粘土矿物有机无机柱撑法(Serwicka and Bahranowski, 2004)。LDH 具有广泛的成分可操纵性,因而以 LDH 作为前驱体可以制备各种成分和结构的氧化物,而 LDH 衍生氧化物是催化剂领域重要的材料(Kung *et al.*, 1996; Noda *et al.*, 2004)。LDH 在热处理过程中结构相变可形成均一纳米孔,可以借此来人为操纵前驱体的成分来制备具有纳米孔结构的各种氧化物催化剂,以煅烧温度来控制氧化物的结构状态和结构稳定性,以层间物的类型来控制纳米孔的孔径大小和分布。

3 结论

对于层间阴离子主要为碳酸根的 Mg/Al-LDH,在 300 °C 左右脱除层间水,层结构发生收缩。400~ 800 °C 之间形成方镁石结构氧化物。温度高于 1 000 °C 方镁石结构氧化物进一步分解为尖晶石和方镁石混合物。在层状双氢氧化物脱出结构水形成氧化物的过程中可形成纳米孔隙,但仍保留原来 LDH 片状晶体假象形貌,并继承原来的晶体结构取向。煅烧形成的具有方镁石结构氧化物可以重新水化形成新生 LDH,但重新水化形成的 LDH 结晶度比原来的 LDH 结晶度低。

LDH 煅烧温度一旦超过 600 °C, LDH 结构不能再恢复, 纳米孔结构仍然保持。热处理 LDH 晶体结构演化和纳米孔微结构关系的新认识对利用矿物相变制备廉价纳米孔材料具有重要借鉴意义, 也为以 LDH 为前驱体制备复杂氧化物基纳米孔复合材料提供了新的思路。

Reference

- Brown G and Gastuche M C. 1967. Structure and structural chemistry of synthetic hydroxycarbonates and related minerals and compounds — II[J]. *Clay Minerals*, 7: 193~201.
- Chen Tianhu, Feng Youliang, Xu Huifang, *et al.* 2004a. Treatment of wastewater containing Cr(VI) by LDH synthesizing in situ[J]. *Environmental Science*, 25(2): 94~98 (in Chinese).
- Chen Tianhu, Qing Chengsong, Chen Xiangxiu, *et al.* 2005. The effects of physical and chemical conditions on crystallinity and structure of synthesized Mg/Al-LDH[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 24(4): 324~328 (in Chinese with English abstract).
- Chen T H, Xu H F, Lu A H, *et al.* 2004b. Direct Evidences of Transformation from Smectite to Palygorskite: TEM Investigation[J]. *Science in China (Series D)*, 34(1): 47(11): 985~994.
- Hall A and Stamatakis M G. 2000. Hydrotalcite and an amorphous clay mineral in high-magnesium mudstones from the Kozani Basin, Greece [J]. *Journal of Sedimentary Research*, 70(3): 549~558.
- Hamada S and Machida M. 2004. Formation of porous structure via catalytically promoted decomposition of hydrotalcites intercalating hexachloroplatinate[J]. *Solid State Ionics*, 172(1~4): 1~84.
- Kung H H and Ko E I. 1996. Preparation of oxide catalysts and catalyst supports—a review of recent advances[J]. *The Chemical Engineering Journal and The Biochemical Engineering Journal*, 64(2): 203~214.
- Marchi A J and Apesteguía C R. 1998. Impregnation-induced memory effect of thermally activated layered double hydroxides[J]. *Applied Clay Science*, 13: 35~48.
- Miyata S. 1983. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds[J]. *Clays and Clay Minerals*, 31(4): 305~311.
- Noda Pérez C, Pérez C A, Henriques C A, *et al.* 2004. Hydrotalcites as precursors for Mg, Al mixed oxides used as catalysts on the aldol condensation of citral with acetone[J]. *Applied Catalysis A*: 272(1~2): 229~240.
- Ren Qingli, Zhang Zanfeng and Luo Qiang. 2004. Thermal decomposition mechanism and nonisothermal kinetics of the Mg, Al hydrotalcite [J]. *Insulation Materials*, 37(4): 26~28 (in Chinese).
- Sewicka E M and Bahrnowski K. 2004. Environmental catalysis by tailored materials derived from layered minerals[J]. *Catalysis Today*, 90(1~2): 85~92.
- Stanimirova T S, Kirov G and Dinolova E. 2001. Mechanism of hydrotalcite regeneration[J]. *Journal of Material Science Letter*, 20: 453~455.
- Velu S, Kapoor M P, Inagaki S, *et al.* 2003. Vapor phase hydrogenation of phenol over palladium supported on mesoporous CeO₂ and ZrO₂ [J]. *Applied Catalysis A: General*, 245(2): 317~331.
- Zhao Yun, Jiao Qingze, Evans D G, *et al.* 2002. Formation mechanism of mesoporous and structural characteristics in Mg/Al composite oxide [J]. *Science in China (Series B)*, 32(1): 67~73 (in Chinese).

附中文参考文献

- 陈天虎, 冯有亮, Xu Huifang, 等. 2004. 层状双氢氧化物即时合成处理含 Cr(VI) 废水[J]. *环境科学*, 25(2): 94~98.
- 陈天虎, 庆承松, 谌香秀, 等. 2005. 物理化学条件对合成 Mg/Al-LDH 结晶度和结构的影响[J]. *岩石矿物学杂志*, 24(4): 324~328.
- 任庆利, 张赞锋, 罗强. 2004. 镁铝水滑石阻燃剂的热分解动力学研究[J]. *绝缘材料*, 37(4): 26~28.
- 赵芸, 矫庆泽, Evans D G, 等. 2002. 介孔镁铝复合氧化物的成孔机理及其结构特征[J]. *中国科学(B辑)*, 32(1): 67~73.