

水热辅助下 $\text{MgFe-CO}_3\text{-LDH}$ 的室温固相制备

郭效军, 包霞珍, 赵 琴, 张丽娜, 赵烜璟

(西北师范大学化学化工学院, 兰州 730070)

摘要: 采用室温固相反应结合水热处理制备出层状双金属氢氧化物 ($\text{MgFe-CO}_3\text{-LDH}$)。利用 X 射线粉末衍射 (XRD)、傅立叶变换红外光谱 (FT-IR)、热重-差热分析 (TG-DTA) 和扫描电子显微镜 (SEM) 等方法对产物进行了表征。研究表明, 随着 $\text{Mg}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 物质的量比的增加, 所得样品的结构规整性及热稳定性均有所增加。

关键词: 水热处理; $\text{MgFe-CO}_3\text{-LDH}$; 室温固相法

中图分类号: TB321

文献标识码: A

文章编号: 1001-1625(2012)03-0740-04

Preparation of $\text{MgFe-CO}_3\text{-LDH}$ by Solid State Reaction with the Aid of Hydrothermal Treatment at Room Temperature

GUO Xiao-jun, BAO Xia-zhen, ZHAO Qin, ZHANG Li-na, ZHAO Xuan-jing

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China)

Abstract: $\text{MgFe-CO}_3\text{-LDH}$ was synthesized by the solid state reaction at room temperature and was modified by means of hydrothermal method. The samples were characterized by X-ray powder diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), thermogravimetric-differential thermal analysis (TG-DTA) and scanning electron microscope (SEM). The results showed that a well-crystallized hydrotalcite could be obtained and the thermal stability of the products had been improved with increasing of $\text{Mg}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ molar ratio.

Key words: hydrothermal treatment; $\text{MgFe-CO}_3\text{-LDH}$; solid state reaction at room temperature

1 引 言

层状双氢氧化物 (layered double hydroxide, LDH) 是一种具有层状结构的阴离子粘土, 其化学组成通式为 $[\text{M}_{1-x}^{2+}\text{M}_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}\text{A}^{n-}_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, 式中 M^{2+} 和 M^{3+} 分别为金属阳离子, 位于主体层板上, A^{n-} 为层间阴离子, x 为 $\text{M}^{3+}/(\text{M}^{2+} + \text{M}^{3+})$ 的物质的量比值, m 为层间水分子个数^[1,2]。因其独特的层状结构、层板元素的调控性以及层间阴离子的可交换性, 在阻燃、催化、医药及功能材料等领域用途广泛^[3-5]。当主体层板中引入过渡金属离子 Fe^{3+} 时, 其潜在的光、电、磁等特性可赋予 LDH 一些独特的性能^[6]。LDH 的制备方法有: 共沉淀法^[7]、离子交换法^[8]、焙烧复原法^[9]、水热合成法^[10,11]、溶胶-凝胶法^[12]、机械力化学法^[13] 和固相法^[14]。而室温固相法较为独特, 由于反应在室温下进行, 便于操作和控制, 因此符合环境友好绿色化学的发展要求^[15,16]。

本文采用室温固相反应结合水热处理制备了 $\text{MgFe-CO}_3\text{-LDH}$, 利用 X 射线粉末衍射 (XRD)、傅立叶变换红外光谱 (FT-IR)、热重-差热分析 (TG-DTA) 和扫描电子显微镜 (SEM) 等方法对产物的结构、物相、形貌和

基金项目: 甘肃省高等学校研究生导师科研项目 (1001-08); 2010 年西北师范大学学生学术科研资助金

作者简介: 郭效军 (1969-), 男, 博士, 副教授, 主要从事能源与功能材料化学方面的研究。E-mail: guoxj6906@163.com

热稳定性进行了表征与分析。

2 实验

2.1 主要试剂与仪器

实验试剂: 氯化镁($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 天津市百世化工有限公司, 分析纯); 氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 天津市百世化工有限公司, 分析纯); 碳酸钠(天津市光复科技发展有限公司, 分析纯); 氢氧化钠(天津市光复科技发展有限公司, 分析纯)。

实验仪器: BS124S 型电子天平(北京赛多利斯仪器系统有限公司); WDF-0.25L 型反应釜(威海自控反应釜有限公司); SHB-IV 双 A 循环水式多用真空泵(郑州长城科技工贸有限公司); DHG-90754 型电热恒温鼓风干燥箱(上海一恒科技有限公司); 玛瑙研钵。

2.2 Mg/Fe-LDH 的制备

分别称取一定量的 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 置于 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱中, 干燥至少 6 h。按照 Mg/Fe 物质的量比为 2:1 称取干燥的氯化镁、氯化铁置于研钵中充分研磨, 另称取适量的氢氧化钠和碳酸钠放入研钵中研磨。在研磨过程中混合物先变得潮湿并有放热现象发生, 继续研磨至没有热量放出时, 反应完全, 整个过程耗时 30 min 左右。然后将所得物料用一定量的蒸馏水稀释后分成两份, 一份在烧杯中静置老化, 另外一份放入 0.25 L 的反应釜中进行水热处理, 经 1 h 温度由室温上升到 $110\text{ }^\circ\text{C}$, 保温 11 h 后待其自然冷却。将上述两份样品分别用蒸馏水反复多次洗涤抽滤, 滤饼放入 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱中干燥 4 h 左右, 研磨得到 Mg/Fe 物质的量比为 2:1 的样品。Mg/Fe 物质的量比为 1.5:1、3:1 的样品可按同法制备。

2.3 分析方法

物相分析采用日本理学公司的 D/max-2400 型 X 射线衍射仪(Cu 靶, λ 为 0.15406 nm, 管电压为 40 kV, 管电流为 100 mA, 扫描速率为 $4^\circ/\text{min}$, 扫描范围 $2\theta = 5 \sim 70^\circ$)。红外吸收光谱采用德国 Bruke 公司的 Equinox55 型傅立叶变换红外光谱仪, KBr 压片法。热分析采用瑞士 Mettler Toledo 的 TGA/DSC1 同步热分析仪, 以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度, 从室温升至 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 。形貌分析采用日本电子光学公司的 JSM-6701F 冷场发射型扫描电子显微镜, 喷金处理 5 kV 加速电压。

3 结果与讨论

3.1 X 射线衍射(XRD)分析

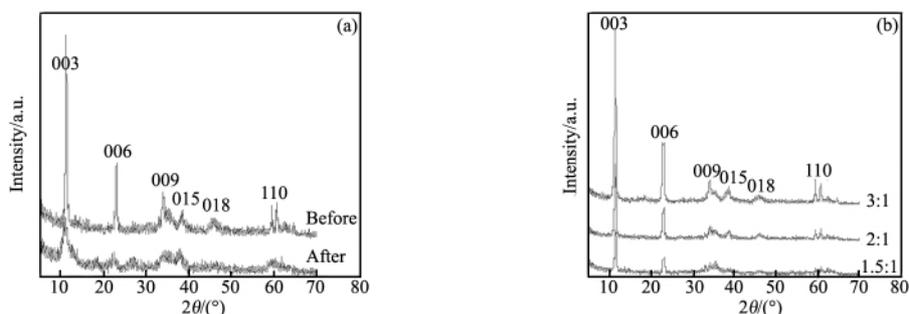


图1 MgFe-CO₃-LDH 的 XRD 图谱(a) 水热处理前;(b) 水热处理后

Fig. 1 XRD patterns of MgFe-CO₃-LDH

图 1a 为 $\text{Mg}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 物质的量比为 2:1 时所得产物在水热处理前后的 XRD 图谱。由图 1a 可知, 经水热处理后, 产物中出现了表征层状结构的(003)、(006)、(009)和(110)等晶面衍射峰, 并显现出窄而尖锐的特点, 表明水热处理在样品制备中起到了重要的作用。

图 1b 为不同 $\text{Mg}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 物质的量比 MgFe-CO₃-LDH 经水热处理后的 XRD 图谱。由图 1b 可知, 合成产

物出现了 LDH 特征衍射峰,说明所合成产物与水滑石具有类似的结构,同属六方晶系。根据表 1 中 $\text{MgFe-CO}_3\text{-LDH}$ 的晶胞参数可知 $d_{(003)}$ 分别约是 $d_{(006)}$ 和 $d_{(009)}$ 的 2.0 和 3.0 倍,表明产物具有明显的层状结构。当 $\text{Mg}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 物质的量比从 1.5:1 变化到 3:1 时,各个特征衍射峰不断增强且更为尖锐,说明晶型发育逐渐完善,结晶度提高。这是由于在氧弱场配体的影响下, Fe^{3+} 与氧所形成配合物的稳定性下降,伴随着 Fe^{3+} 含量的逐步减少,其结构规整性不断提高^[6]。

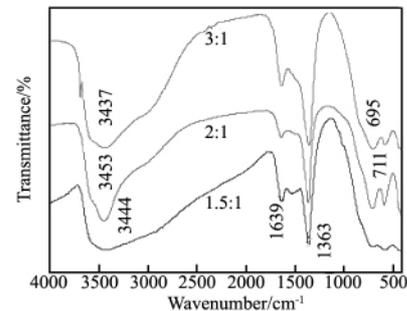
表 1 $\text{MgFe-CO}_3\text{-LDH}$ 的晶胞参数

$\text{Mg}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	$d_{(003)}$	$d_{(006)}$	$d_{(009)}$	$d_{(110)}$	Lattice parameter a	Lattice parameter c
1.5:1	0.7708	0.3874	0.2533	0.1553	0.3106	2.3104
2:1	0.7763	0.3881	0.2613	0.1555	0.3110	2.3289
3:1	0.7847	0.3889	0.2631	0.1557	0.3114	2.3541

LDH 属六方晶系 $a=b \neq c$, a 为相邻六方晶胞中金属离子间距离,满足 $a=2d_{(110)}$ 的关系式, c 为层板之间的距离,对 (003) 晶面有 $c=3d_{(003)}$ 。由表 1 可知,当 $\text{Mg}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 物质的量比从 1.5:1 变化到 3:1 时,由于 Fe^{3+} 半径 (0.0785 nm) 比 Mg^{2+} 半径 (0.086 nm) 小,层板上形成的 Mg(II)-Fe(III)-O 八面体逐渐变大,相邻六方晶胞中金属原子间距离有所增加,导致 $d_{(110)}$ 和 a 趋于增大。当 $\text{Mg}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 物质的量比增加时, Fe^{3+} 含量减少,层板正电荷密度开始降低,引起层间阴离子与层板间静电引力逐渐减小,致使 $d_{(003)}$ 和 c 也呈增大趋势。

3.2 红外光谱分析 (FT-IR)

图 2 为不同条件所得产物的 FT-IR 光谱。由图 2 可知,在 3440 cm^{-1} 附近出现的宽吸收带归属于层板上 O-H 键及层间水分子中 O-H 键的伸缩振动,与自由态的羟基 ($\sim 3600\text{ cm}^{-1}$) 相比,吸收带向低波数偏移,表明层间水分子可能与层间阴离子和(或)层板羟基之间存在氢键;在 1639 cm^{-1} 附近出现的弱吸收带为 H_2O 中氢键的弯曲振动;在 1363 cm^{-1} 附近出现的吸收峰归于 CO_3^{2-} 中 C-O 的不对称伸缩振动,与碳酸钙中 CO_3^{2-} 吸收峰位置 (1429 cm^{-1}) 相比较,其振动频率向低波数方向发生明显偏移,表明层间插入的 CO_3^{2-} 与层间水分子之间存在较强的氢键作用。该吸收峰为一较对称的单峰,说明层间 CO_3^{2-} 排列规则,对称性高^[17]。低于 800 cm^{-1} 的吸收带可指认为金属氧键的伸缩及弯曲振动。

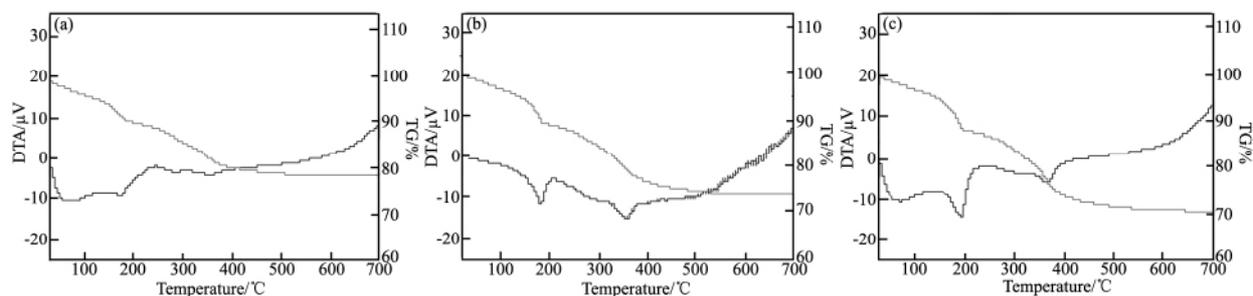
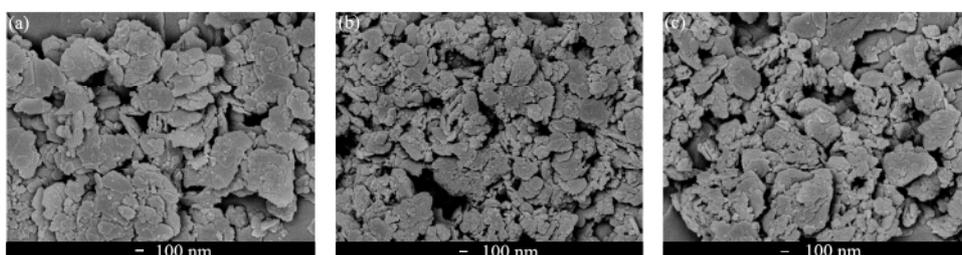
图 2 $\text{MgFe-CO}_3\text{-LDH}$ 的 FT-IR 光谱Fig. 2 FT-IR spectra of $\text{MgFe-CO}_3\text{-LDH}$

3.3 TG-DTA 分析

图 3 为不同 $\text{Mg}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$ 物质的量比 $\text{MgFe-CO}_3\text{-LDH}$ 的 TG-DTA 曲线。由图 3 可知, TG 曲线均出现两个明显的失重台阶。第一个失重台阶对应于层间水的脱除,该层间水与层板以氢键作用相结合;第二个失重台阶表示层板羟基与层间 CO_3^{2-} 的脱除。DTA 曲线出现 3 个吸热峰,第 1 个吸热峰对应层间水的脱除,第 2、3 个吸热峰对应层板羟基与层间 CO_3^{2-} 的脱除,其中温度较低的吸热峰不甚明显。由图 3 还可知,当 $\text{Mg}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 物质的量比增加时,层间结构水的脱除温度、层板羟基和层间碳酸根 CO_3^{2-} 的脱除温度均有所增加。这说明随着 $\text{Mg}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 物质的量比的增加, $\text{MgFe-CO}_3\text{-LDH}$ 的热稳定性得到提高。

3.4 扫描电镜 (SEM) 分析

采用 SEM 观察 LDH,是一种了解其微观形貌的非常方便和直观的方法。图 4 为样品的 SEM 照片。从图 4 中可以看出,不同 $\text{Mg}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 物质的量比的样品均表现出 LDH 的典型的片层状结构,但显现了一定程度的团聚。

图3 MgFe-CO₃-LDH 的 TG-DTA 曲线(a) 1.5:1; (b) 2:1; (c) 3:1Fig. 3 TG-DTA curves of MgFe-CO₃-LDH图4 MgFe-CO₃-LDH 的 SEM 照片(a) 3:1; (b) 2:1; (c) 1.5:1Fig. 4 SEM images of MgFe-CO₃-LDH

3.5 固相制备机理分析

本实验以氯化镁、氯化铁和氢氧化钠为原料,在碳酸钠存在下,利用室温固相研磨法合成 MgFe-CO₃-LDH。其化学反应方程式为:



研磨过程中混合物先变得潮湿且伴随着有热量的产生,说明混合物在研磨作用下发生了固相化学反应。继续研磨至没有热量放出时,反应完全,整个过程耗时 30 min 左右。在研磨过程中 NaOH、Na₂CO₃、MgCl₂ 和 FeCl₃ 分子彼此接近、接触、反应生成 MgFe-CO₃-LDH。随着反应的进行,晶核逐渐开始产生并不断增长,当晶核达到一定数量时, MgFe-CO₃-LDH 晶体快速大量的形成。反应过程中,研磨的作用体现在两方面:一是增加反应能量,二是减小反应物的颗粒尺寸以增加反应物分子间的接触几率。

4 结 论

(1) 以水热处理为辅助,采用室温固相法成功制备出纯度高、结晶度好的层状双金属氢氧化物(MgFe-CO₃-LDH);

(2) 研究表明随着 Mg²⁺/Fe³⁺ 物质的量比的增加,所得样品的结构规整性及热稳定性均有所增加。

参 考 文 献

- [1] 刘 娅,王玉忠. 不同金属离子层状双氢氧化物的制备及表征[J]. 化学研究与应用 2009 21(6): 883-887.
- [2] 杜以波, Evans D G, 孙 鹏, 等. 阴离子型层柱材料研究进展[J]. 化学通报 2000 (5): 20-24.
- [3] 陆 军, 刘晓磊, 史文颖, 等. 水滑石类插层组装功能材料[J]. 石油化工 2008 37(6): 539-544.
- [4] Williams C R, Hare D. Towards understanding, control and application of layered double hydroxide chemistry [J]. *J Mater. Chem.* 2006 16: 3065-3074.
- [5] 孙洪霞, 李剑超, 卢堂俊, 等. Mg-Fe/LDH 的合成及其对废水酸性黑 10B 脱色研究[J]. 水处理技术 2011 36(11): 56-60.

- [3] 施利毅,李春忠,古宏晨,等.气相合成二氧化钛超细粒子的形态及其光催化性[J].环境科学学报,2000,20(2):134-136.
- [4] 施利毅,李春忠,房鼎业.气相氧化法制备超细 TiO₂ 粒子的研究进展[J].材料导报,1998,12(6):23-25.
- [5] 雷闰盈,俞行.均匀沉淀法制备纳米二氧化钛工艺条件研究[J].无机盐工业,2001,33(2):3-5.
- [6] 牛新书,许亚杰,张学治,等.微乳液法制备纳米二氧化钛及其光催化性[J].功能材料,2003,34(5):548-550.
- [7] 施尔畏,夏长泰,王步国,等.水热法的应用与发展[J].无机材料学报,1996,11(2):193-195.
- [8] 朱裕贞,顾达,黑恩成.现代基础化学[M].北京:化学工业出版社,1998.
- [9] 王世敏,许祖勋,傅晶.纳米材料制备技术[M].北京:化学工业出版社,2002.
- [10] 张龙力,杨国华,刘善祥,等.超微细(纳米级)TiO₂制备研究进展[J].广西化工,2001,30(3):19-22.
- [11] 周铭.纳米二氧化钛研究进展[J].涂料工业,1996,(4):36-39.
- [12] 于向阳.二氧化钛光催化材料的应用进展[J].材料导报,2000,14(2):40-43.
- [13] Maira A J, Yeung K L. Size effects in gas-phase photo-oxidation of trichloroethylene using nanometer-sized TiO₂ catalysts[J]. *J. Catalysis*, 2000, (192): 185-196.
- [14] 张青红,高濂,孙静.煅烧温度对二氧化钛纳米晶性能的影响[J].无机材料学报,2001,16(5):833-838.

(上接第743页)

- [6] 孟伟青,李峰,Evans D G,等. MgFe-Cl-LDH 的合成、结构及其插层组装性能研究[J].无机化学学报,2004,20(5):524-529.
- [7] 袁素琚,张青红,李耀刚,等.高比表面积的镁铝复合氧化物纳米薄片的制备及其吸附性能[J].硅酸盐通报,2009,28(4):636-640.
- [8] Know T, Tsigdinos G A, Pinnavaia T J. Pillaring of layered double hydroxides(LDHs) by polyoxometalate anions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1998, 110(11):3653-3654.
- [9] Chibwe K, Jones W. Intercalation of organic and inorganic anions into layered double hydroxides[J]. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1989, 23(21):926-927.
- [10] 谢晖,矫庆泽,段雪.镁铝型水滑石水热合成[J].应用化学,2001,18(1):70-71.
- [11] 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):404-408.
- [12] Prinetto F, Ghiotti G, Graffin P. Synthesis and characterization of sol-gel Mg/Al and Ni/Al layered double hydroxides and comparison with co-precipitated samples[J]. *Microporous Mesoporous Materials*, 2002, 39(1-2):229-247.
- [13] 于洪波,徐冰,边令喜,等.机械化学法制备 Mg-Al-CO₃-LDHs 及其合成机理探讨[J].硅酸盐通报,2010,29(4):829-833.
- [14] 刘吉平,郝向阳.纳米科学与技术[M].北京:科学出版社,2002.
- [15] 杜宝中,王汝敏,陈博.室温固相法合成纳米 Mg-Al-CO₃ 层状双金属氢氧化物[J].材料学报,2009,23(1):77-79.
- [16] 郭效军,王爱平,赵磊华,等.室温固相结合水热处理制备纳米 Mg-Al 层状双金属氢氧化物[J].硅酸盐通报,2011,30(4):789-792.
- [17] 王剑峰,张亚非,郭宪吉.柠檬酸柱撑水滑石的制备及结构表征[J].四川理工学院学报(自然科学版),2009,22(1):68-71.

(上接第739页)

- [9] Masumura R A, Rath B B, PANDE C S. Analysis of Cu-Ni diffusion in spherical geometry for excess vacancy production[J]. *Acta Materialia*, 2002, 50:4535-4544.
- [10] Wang S H, Matlock D K, Olson D L. An analysis of the critical conditions for diffusion-induced void formation in Ni-Cu laminate composites[J]. *Materials Science Engineering A*, 1993, 167:139-145.
- [11] 宋玉强,李世春,张振亚. Cu-Ni 扩散偶的扩散溶解层[J].材料热处理学报,2010,31(11):23-26.
- [12] 黄继华.金属及合金中的扩散[M].北京:冶金工业出版社,1996:57.
- [13] Paul A, Kodentsov A A, Van Loo F J J. On diffusion in the β -NiAl phase[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, 403:147-153.