

锌铝层状复合氢氧化物的合成研究*

谢鲜梅

(太原理工大学化学工程与技术学院 太原 030024)

摘 要

该研究以硝酸锌、硝酸铝为原料, 氢氧化钠为沉淀剂, 采用恒定 pH 值法和变化 pH 值法进行共沉淀合成锌铝层状复合氢氧化物 [ZnAl-LDH]. 全面探讨了各种因素在合成过程中的影响, 以 XRD 分析确定其结构类型, 通过 TG-DTA 考察其热行为. 结果表明, 在该研究的实验条件下, 无需氮气保护, 即可在较宽范围内合成结构单一、结晶度高的复合层状物. 首次提出以 115°C、2h 的短时间水热处理代替传统的 80°C、20h 的回流处理, 大大简化操作过程, 缩短反应时间. 实验结果表明, 合成体系中 pH 值不同, 合成 LDH 相应的 Zn/Al 比范围不同, 而土层间水含量又与合成物中 Zn/Al 比有关. 在诸多的影响因素中, pH 值是最关键的影响因素.

关键词 层状化合物, 复合氢氧化物, 阴离子粘土, 制备

分类号 TQ 426

1 引言

层状复合氢氧化物 (Layered Double Hydroxides 简称 LDH) 又称类水滑石化合物 (Hydrotalcite-like Compound 简称 HTLc), 它是由带正电荷的金属氢氧化物层和层间填充带负电荷的阴离子构成的层状化合物. 可用通式 $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2] [A_{x/n}^{n-} \cdot Y\text{H}_2\text{O}]$ 表示, M^{2+} 、 M^{3+} 分别为二价和三价金属离子, A^{n-} 为层间阴离子. 由于其具有独特的层状微孔结构和阴离子的可交换性, 且它在催化、吸附、医药等方面的应用, 故一直受到人们的关注^[1~3]. 特别是近年来, 以 LDH 为先躯体, 使用同多或杂多含氧阴离子与其交换而嵌入层间, 可获得大层间距的高活性、高选择性的新型层柱状催化材料, 这一研究已成为催化领域的热门课题^[4]. 在 LDH 的合成研究中, 其影响因素诸多, 如 M^{2+} 、 M^{3+} 的性质, 阴离子的性质、 M^{2+}/M^{3+} 的比值及合成体系 pH 值、合成方式等等. 目前文献报道, 为了避免 CO_2 在 LDH 合成过程中影响, 合成需在 N_2 保护下进行. 该研究对 [ZnAl-LDH] 的合成影响因素进行了详细探索, 提出以新煮沸过的蒸馏水配制溶液制备 LDH, 无需 N_2 保护, 而产品中检验不出 CO_3^{2-} 的存在, 同时改进了传统的长时间加热搅拌回流, 提出 110°C、2h 的短时间水热处理. 这样即可大大简化操作过程, 所得产品结构完整, 结晶度高, 具有一定的创新性.

2 实验部分

2.1 仪器与测试

* 1998-06-29 收到初稿, 1998-07-24 收到修改稿

产物结构由 XRD 鉴定 (日本理学电机, Cu 靶, Ni 滤波, 35kV, 10mA). 热行为由 TG-DTA 分析 (日本理学 DTC-10A, 20°C/min).

2.2 实验方法

实验所用盐、碱溶液均为 1mol·L⁻¹. 所用试剂均为分析纯.

水热处理: 将室温下制备的沉淀与母液置于 100mL 的不锈钢反应釜中, 密封后在不同温度下进行静态处理 2h.

两种合成方法示意如图 1:

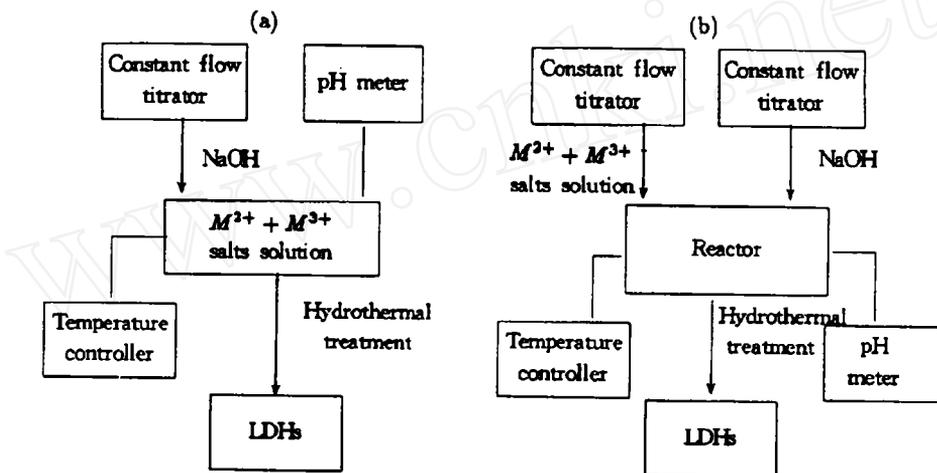


图 1 合成方法示意图

Fig. 1 Experimental device for preparing LDH

(a) Variable pH method (b) Constant pH method

反应完毕后抽滤、洗涤、80°C 下烘干.

相对结晶度的确定: 以 Zn/Al=2.0, pH=8.5, 115°C 下 2h 水热处理后, 所得产物的结晶度定为 100% (即将该产物 XRD 谱图中 $2\theta=10.2^\circ$ 的 001 衍射峰高定为 100), 其它条件下产物与之相比, 为其相对结晶度.

3 结果与讨论

3.1 pH 值对合成 LDH 的影响

该研究以新煮沸过的蒸馏水配制溶液制备 LDH, 无需 N₂ 保护.

将 Zn(NO₃)₂ 和 Al(NO₃)₃ 配制成 Zn/Al=2:1 (摩尔比) 的混合盐溶液, 与 NaOH 溶液在室温下以恒定 pH 值法共沉淀, 80°C 回流 20h. 不同 pH 值体系所得合成物 XRD 分析结果见表 1.

由表 1 可以看出, 在该研究条件下, 能合成 [ZnAl-LDH] 的 pH 值范围较宽 (pH=5.0~11.0), 但在 pH<7.0 时, 合成的 LDH 结晶度较低, 这可能是由于 XRD 检不出的大量无定形物生成所致; 当 pH>10.0 时, 则会出现 LDH 与 Zn(OH)₂ 沉淀的伴生. 为此, 合成 [ZnAl-LDH] 的

适宜 pH 值范围是 8.0~10.0. 这一结论与文献报道基本一致^[4]. 值得注意的是, [ZnAl-LDH] 形成的 pH 值范围分别略高于 Zn(OH)₂(pH=6.8~8.0) 和 Al(OH)₃(pH=3.8~4.8) 形成的 pH 范围. 这一实验结果有助于说明 LDH 的合成机理. 关于 LDH 形成机理尚无定论, 目前较普遍地认为^[6], 随着碱液不断地加入混合盐溶液中, 首先在较低 pH 值下形成 M(OH)₃, 然后在较高 pH 值下 M²⁺ 与 M(OH)₃ 反应生成层状复合氢氧化物. 按照这一机理, 人们习惯称共沉淀合成 LDH 的说法是欠妥的.

表 1 pH 值对合成物相及 LDH 结晶度的影响
Table 1 Effect of pH on phase and crystallinity of LDH

pH	5.0	5.5	7.0	8.0	9.2	10.0	11.0	12.7
Phase	LDH	LDH	LDH	LDH	LDH	LDH	LDH+Zn(OH) ₂	Zn(OH) ₂
Crystallinity	48.9	50.1	60.8	98.4	98.8	98.2	73.5	—

敞开体系中合成 LDH, 在制备过程中, 空气中 CO₂ 是否会影响 LDH 中阴离子的单一性. 为此, 我们进行了 LDH 产品中 CO₃²⁻ 是否存在的检验工作. 取 pH=8.5 下合成的 LDH 固体粉末于试管中, 缓缓加入 1mol·L⁻¹ HCl 溶液, 检验是否有 CO₂ 气体产生, 结论是无 CO₂ 产生.

3.2 合成方式对 LDH 的影响

以 Zn/Al=2:1 pH=8.5 条件下进行恒定 pH 值法和变化 pH 值法合成 LDH. 结果见图 2.

由图 2 可以看出, 不论采用何种方式, 只要控制最终体系 pH 值相同, 所得产物的晶型及结晶度也基本相同, 说明在 LDH 的合成过程中, pH 值是关键因素之一. 为确保合成产物结构单一、晶粒大、结晶度高, 在盐和碱混合产生沉淀时, 必须控制盐或碱液的加入速度, 特别是在 pH 值变化法中. 在强烈搅拌下, 以 0.5mL/min 的速度, 将碱液加入到混合盐溶液中, 可以基本上避免局部过浓现象, 得到结构均一的 LDH.

3.3 不同 pH 值条件下, Zn/Al 比范围的研究

以恒定 pH 值法, 分别在 pH 为 7.0 和 8.5 下, 将不同 Zn/Al 比混合盐与 NaOH 反应, 母液和沉淀在 80°C 下回流 20h 后, 所得产物 XRD 分析结果见表 2.

由表 2 可知, 采用相同的合成方式, 由于控制体系 pH 值不同, 能合成单一 LDH 的 Zn/Al 比范围也不同. 在 pH 为 7.0 和 8.5 时, 适宜的 Zn/Al 比范围分别是 (1.0~5.0) 和 (1.0~4.0). 任何一种 LDH 的合成, 均是由离子半径相差不太大的 M³⁺ 部分取代板层上的 M²⁺ 而成, M³⁺/M²⁺ 比值的大小决定了同晶取代程度的大小. 当 Zn/Al 比太小时, 结构中相邻 Al 八

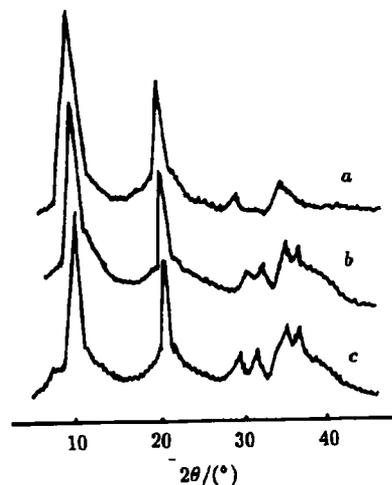


图 2 不同方法合成的 LDH 的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns for LDH synthesized by different methods

a: pH rising method b: pH lowering method c: constant pH method

面体的存在导致 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 生成; 同理, 当 Zn/Al 比太大时, 导致高密度的 Zn 八面体存在, 造成 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的形成. 只有当 Zn/Al 比适宜时, 才能保证板层上铝八面体之间保持一定距离而不相邻, 稳定的 LDH 得以存在, 不同 pH 值下, Zn/Al 比范围不同, 这可能是由于在较高 pH 值下, Zn/Al 比较高时, 更易形成 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 所致.

表 2 不同 Zn/Al 比对合成物相的影响
Table 2 Effect of Zn/Al ratio on phase

$\text{Zn}/\text{Al}(\text{mol ratio})$	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0
pH=7.0	$\text{Al}(\text{OH})_2+\text{A}^*$	LDH	LDH	LDH	LDH	LDH	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$\text{Zn}(\text{OH})_2$
pH=8.5	$\text{Al}(\text{OH})_2+\text{LDH}$	LDH	LDH	LDH	LDH	$\text{LDH}+\text{Zn}(\text{OH})_2$	$\text{LDH}+\text{Zn}(\text{OH})_2$	$\text{Zn}(\text{OH})_2$

A*: Amorpha

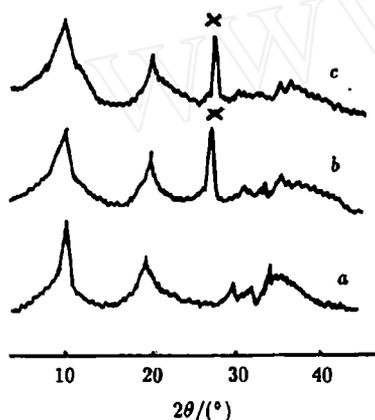


图 3 不同温度下合成 LDH 的 XRD 谱图
Fig. 3 XRD patterns of LDH prepared at different temperatures

3.4 合成温度及回流条件对 LDH 结晶度的影响

3.4.1 合成温度的影响

以 $\text{Zn}/\text{Al}=2.0$, $\text{pH}=8.5$, 恒定 pH 值法, 在不同温度下使盐、碱混合, 产物不经回流, 进行 XRD 分析, 结果见图 3.

由图 3 可以明显看出, 不经回流, 任一温度下形成的 LDH 特征峰强度都较低, 但室温时合成物相单一, 而在 50°C 和 70°C 下, 由于反应体系温度较高, 离子运动速度较快, 在 LDH 形成的同时, 伴有其它晶形物的产生, 从而在 XRD 谱图上出现杂晶峰. 为此得出结论, 对于 $[\text{ZnAl-LDH}]$ 的合成室温即可, 无需加热进行.

3.4.2 回流条件的研究

将 2.4.1 中 25°C 下合成的沉淀与母液一起在不同温度下回流不同时间, 所得产物结晶度列于表 3.

表 3 回流条件对 LDH 结晶度的影响

Table 3 Effect of reflux conditions on crystallinity of LDH

Time/h		5	10	15	20	25
Crystallinity	50°C	77.0	78.7	80.8	81.1	81.1
	80°C	78.2	90.0	94.0	98.8	98.7

表 3 中数据说明, 对于晶型物质的形成, 回流温度及时间的重要性. 50°C 下回流 15h, 产物结晶度基本平稳, 仅为 81% 左右, 在这样较低温度下, 延长并不能使其相对结晶度进一步提高. 80°C 、20h 的回流处理, 可以完成小晶粒到大晶粒, 亚稳态到稳定态的转化, 合成物结构完整, 结晶度高达 98.8%.

3.4.3 水热处理的影响

为进一步简化 LDH 的合成过程, 该研究采用高压短时间水热处理代替搅拌加热回流, 得到了很好的结果. 见表 4.

表 4 水热处理对 LDH 结晶度的影响*

Table 4 Effect of hydrothermal treatment on crystallinity of LDH

Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	80	100	115	130
Crystallinity	65.7	76.0	100.0	—

* Time: 2h

比较表 3 和表 4 数据说明, 115 $^{\circ}\text{C}$ 、2h 的水热处理, 完全可以代替 80 $^{\circ}\text{C}$ 、20h 的回流过程, 这一方法的采用, 可以大大简化操作过程, 缩短 LDH 的合成时间, 为 LDH 合成研究开辟一条新的途径.

3.5 TG-DTA 分析

以恒定 pH 值法, 在 pH=8.5、Zn/Al 比分别为 2.0 和 4.0, 室温共沉淀, 110 $^{\circ}\text{C}$ 、2h 水热处理得到的 LDH 进行 TG-DTA 分析, 考察其热行为, 结果见图 4.

在 [ZnAl-LDH]DTA 图中, 存在两个吸热峰, 197 $^{\circ}\text{C}$ 吸热峰对应于层间水的脱去, 357 $^{\circ}\text{C}$ 吸热峰对应于板层上氢氧基团的脱去. 比较图 4(a)、(b) 中的 TG 曲线, 不难发现, (a) 图中 TG 曲线前半段坡度较小, 表明层间脱水量少. 即 Zn/Al 比越小, 层间水含量越少, 这可能是由于较多 Al^{3+} 的存在, 使层间存在较多的平衡阴离子占据了层空间所致.

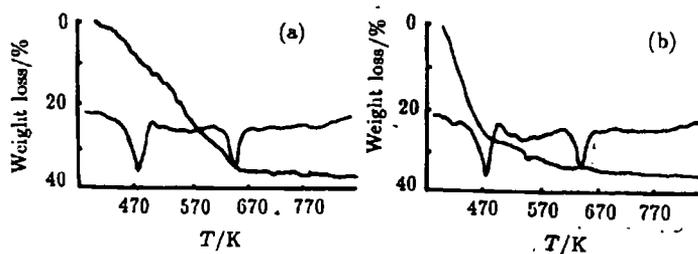


图 4 不同 Zn/Al LDH 的 TG-DTA 图

Fig. 4 TG-DTA diagrams of LDH with different Zn/Al ratio

a: Zn/Al=2.0; b: Zn/Al=4.0

4 结论

1. 采用新煮沸过的蒸馏水配制溶液制备锌铝层状复合氢氧化物, 无需 N_2 保护, 产物中检验不出 CO_3^{2-} 的存在. 合成结构单一, 结晶度高的 ZnAl-LDH 条件为: Zn/Al=1.0~4.0, pH=8.0~10.0, 室温下共沉淀, 80 $^{\circ}\text{C}$ 下回流 20h. 产物相对结晶度为 98.9% 左右.

2. 115 $^{\circ}\text{C}$ 、2h 的短时间水热处理, 完全可以代替 80 $^{\circ}\text{C}$ 、20h 的回流处理, 使 LDH 合成方法大大简化, 缩短合成时间.

3. 合成体系 pH 值不同, 相应的 Zn/Al 比范围不同. pH=7.0 时, Zn/Al=1.0~5.0, pH=8.5 时, Zn/Al=1.0~4.0.

4. 土层间水含量随 Zn/Al 比的提高而增大.

参 考 文 献

- 1 Cavani F. *Catal. Today*, 1991, **11**: 173-301
- 2 Bish D. *Bull. Mineral.*, 1980, **103**: 170-175
- 3 余新武, 张继余. *无机化学学报*, 1996, **12** (3): 295-298
- 4 Mario L. *Expanded Clays and Other Microporous Solids Vol. II*, 1991. 108-169
- 5 Dimotakis T. *J. Inorg. Chem.*, 1990, **29**: 2393-2394
- 6 Weakly T J R. *Inorg, Nucl. Chem.*, 1967, **29**: 2935-2937

Study on Preparation of [ZnAl-LDH]

XIE Xian-Mei

(Taiyuan University of Technology Taiyuan 030024 China)

Abstract

The preparation of ZnAl Layered Double Hydroxide [ZnAl-LDH] was studied. ZnAl-LDH was synthesized by the methods of variable and constant pH respectively with the materials of $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, NaOH. The effects of each factor on preparation of LDH were discussed systematically by XRD and TG-TDA data. It was showed that single LDH with high crystallinity can be prepared at the test conditions without N_2 gas protection. 80°C , 2h reflux treatment can be replaced by 115°C , 2h hydrothermal treatment. Zn/Al ratio varies with different pH values. The amount of water localized in the interlayers is related to Zn/Al ratio. Among the factors, pH value is the most effective.

Key words layered compound, double hydroxide, anionic clay, preparation