

# 阴离子粘土 $\text{LiAl}_2(\text{OH})_6\text{X}\cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{X}=\text{OH}^-, 1/2\text{CO}_3^{2-})$ 的离子交换特性\*

温兆银 林祖纘 江东亮

(中国科学院上海硅酸盐研究所 上海 200050)

## 摘 要

本文研究了阴离子粘土  $\text{LiAl}_2(\text{OH})_6\text{X}\cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{X}=\text{OH}^-, 1/2\text{CO}_3^{2-})$  的离子交换特性. 结构分析表明,  $\text{LiAl}_2\text{-LDH}$  含水分隔层内的  $\text{OH}^-$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  离子容易与酸性溶液中的  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$  等离子进行交换, 且保持  $\text{LiAl}_2\text{-LDH}$  的水滑石型层状结构不变, 其中  $\text{Cl}^-$  离子表现出较高的离子交换速率. 在阴离子交换的同时, 氢氧化物层内的  $\text{Li}^+$  离子也被  $\text{H}^+$  离子部分取代, 但交换率较低. 进一步的讨论说明, 虽然  $\text{LiAl}_2\text{-LDH}$  具有层状基体结构特征, 但其离子传导的各向异性较弱.

关键词 阴离子粘土, 层状双氢氧化物, 离子交换, 离子传导

分类号 TN 304

## 1 引言

层状双氢氧化物 (LDHs) 也称为阴离子粘土, 其结构中的电荷分布情况与蒙脱石等粘土类矿物 (也称阳离子粘土) 正好相反<sup>[1,2]</sup>.  $\text{LiAl}_2(\text{OH})_6\text{X}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  是阴离子粘土 (即层状双氢氧化物, 简称为 LDHs) 的一种, 具有与水滑石类似的晶体结构<sup>[3,4]</sup>,  $\text{Li}^+$  和  $\text{Al}^{3+}$  离子有序地占据在  $\text{OH}^-$  离子密堆积的八面体位置中, 形成带有过剩正电荷的  $\alpha$ -三水铝石结构型的氢氧化物层, 这些氢氧化物层被含有水分子的阴离子层隔开并实现电荷平衡.

已有的研究表明, 阴离子粘土含水分隔层中的阴离子具有一定的迁移性和可交换性, 例如在一定的条件下, 可将 LDHs 中的  $\text{CO}_3^{2-}$  离子较完全地置换为  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{VO}_3^-$ 、 $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ 、 $\text{C}_6\text{O}_7\text{N}_3\text{H}_2^-$  等多种阴离子团<sup>[5~7]</sup>, 而在正常条件下, 其结构中的阳离子则认为不能被其它的单价阳离子所取代, 但 Sissoko 等曾在中性水溶液中通过水热处理发现  $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_2]_2\text{SO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  中约 80% 的  $\text{Li}^+$  离子可能被  $\text{H}^+$  所取代, 我们也曾用水热法制备了具有混合碱金属离子的  $\text{Li}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{Al}_2\text{-LDH}$ <sup>[8]</sup>, 这些都说明  $\text{LiAl}_2\text{-LDH}$  中的阳离子具有一定的迁移性, 在适当的条件下甚至可表现出交换性.

另一方面, 至今所报道的 LDHs 中离子电导率和迁移数, 由于测试方法的不同, 差别很大, 甚至结论完全相反. 本文研究了  $\text{LiAl}_2\text{-LDH}$  在溶液中的阴、阳离子的交换特性, 并由此评价其离子迁移性能.

\* 1997-08-14 收到初稿, 1997-09-09 收到修改稿

国家自然科学基金资助项目 (29501005)

## 2 实验方法

$\text{LiAl}_2\text{-LDH}$  粉体采用水热法合成, 首先用氨水溶液和  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  水溶液制备  $\text{Al}(\text{OH})_3$  沉淀物, 并将其与一定比例的  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  溶液混合, 在带有聚四氟乙烯衬里的高压釜中, 于  $150 \sim 250^\circ\text{C}$  温度范围内合成 5h, 完毕后将生成物在  $60^\circ\text{C}$  的 3M NaOH 水溶液中处理一定时间后过滤、清洗和干燥, 即得到  $\text{LiAl}_2\text{-LDH}$  粉体. 将 0.3g 上述粉体分别加入 50mL、浓度为 2M 的 NaCl、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  和  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  溶液中, 在  $60^\circ\text{C}$  时搅拌进行离子交换, 不同时间后, 将交换的样品洗涤并烘干.

样品中的 Li、Na 含量用原子吸收光谱测定,  $\text{Cl}^-$  含量用 DTS833 型自动电位滴定仪测定; 物相鉴定用日本理学 RAX-10 型 X 射线衍射仪进行, 激发源为  $\text{CuK}\alpha$  线; 富立叶红外光谱 (FTIR) 用 KBr 压片法 (样品:  $\text{KBr}=1:100$ ) 在 Nicolet 7199C 型光谱仪上测试.

## 3 结果和讨论

### 3.1 结构特征

图 1 为水热法合成的  $\text{LiAl}_2\text{-LDH}$  以及在  $60^\circ\text{C}$  不同水溶液中交换 36h 样品的 X 射线衍射图, 所有谱线反映了交换后的样品具有与  $\text{LiAl}_2\text{-LDH}$  类似的层状结构. 其中在 NaCl 溶液中交换后样品的谱线几乎没有任何变化. 而与  $\text{NH}_4\text{Cl}$  中的交换相比,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  中的交换不仅在一定程度上引起峰形的变化, 而且 (001) 面衍射峰的低角度边缘的位置发生较大位移.

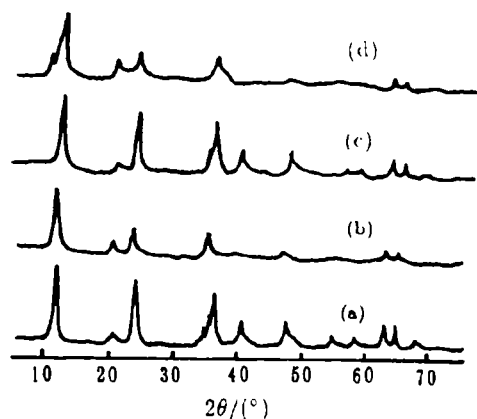


图 1  $\text{LiAl}_2\text{-LDH}$  及其在不同水溶液中交换后的 X 射线衍射谱

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of  $\text{LiAl}_2\text{-LDH}$  before (a) and after ion exchange with various aqueous solutions of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (b), NaCl (c) and  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (d)

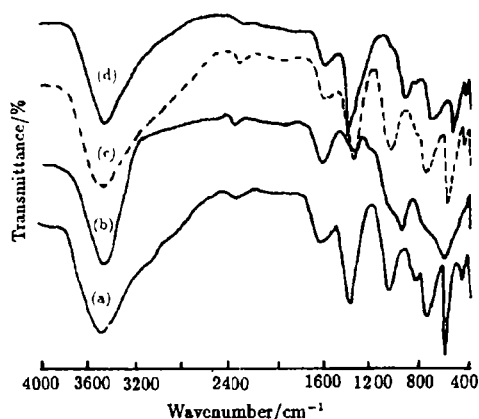


图 2  $\text{LiAl}_2\text{-LDH}$  及其在不同水溶液中交换后的红外光谱

Fig. 2 FTIR spectra of  $\text{LiAl}_2\text{-LDH}$  before (a) and after exchange with various aqueous solution of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (b), NaCl (c) and  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (d)

图 2 是所合成的  $\text{LiAl}_2\text{-LDH}$  以及交换反应后各样品的红外光谱. 可见在水热合成的  $\text{LiAl}_2\text{-LDH}$  谱图 (a) 中包含了  $\text{CO}_3^{2-}$  的特征振动峰, 分别位于 1374、1052、874 以及  $678\text{cm}^{-1}$

处,  $3450\text{cm}^{-1}$  峰则是含水中间层内 OH 基团的 H-键振动峰;  $800\sim 400\text{cm}^{-1}$  波段反映了氢氧化物层的吸收, 其中  $457\text{cm}^{-1}$  处的峰可认为是 Li-O 键的振动峰<sup>[10]</sup>.  $\text{LiAl}_2\text{-LDH}$  的红外光谱说明, 虽然水热法可以合成  $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sup>[9]</sup>, 但由于粉体吸收了空气中的二氧化碳而成为  $\text{OH}^-$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  混合的阴离子粘土.

从图 2 中可发现, 在  $\text{NH}_4\text{Cl}$  和  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  溶液中交换后的样品, 它们的 FTIR 谱发生了一系列的变化, 尤其是  $\text{NH}_4\text{Cl}$  交换后, 在  $\text{LiAl}_2\text{-LDH}$  中所有的  $\text{CO}_3^{2-}$  振动峰以及  $\text{H}_2\text{O}$  与  $\text{CO}_3^{2-}$  之间的氢键振动峰的强度均很弱, 甚至消失, 说明在  $\text{NH}_4\text{Cl}$  中 LDH 的  $\text{CO}_3^{2-}$  几乎与溶液中的  $\text{Cl}^-$  发生了完全的交换. 相反, 在  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  中的交换, 仅使上述各振动峰在强度上有所减弱, 与此同时, 在  $1395\text{cm}^{-1}$  处出现了  $\text{NO}_3^-$  的特征吸收峰, 说明相同时间内阴离子  $\text{NO}_3^-$  与  $\text{CO}_3^{2-}$  之间仅发生了部分交换. 从而表明在 LDH 结构中, 相同温度时  $\text{Cl}^-$ - $\text{CO}_3^{2-}$  的互扩散常数比  $\text{NO}_3^-$ - $\text{CO}_3^{2-}$  离子对大得多, 根据互扩散系数与自扩散系数的正比关系可以得出,  $\text{Cl}^-$  在 LDH 中的自扩散系数比  $\text{NO}_3^-$  更大, 从而应具有更高的离子电导率. Lal<sup>[11]</sup> 对在空气中干燥的  $\text{Zn}_2\text{Cr-LDH}$  中,  $\text{Cl}^-$  和  $\text{NO}_3^-$  在  $17^\circ\text{C}$  时的离子电导率测定的结果分别为  $3\times 10^{-4}$  和  $3\times 10^{-6}\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ , 可见  $\text{LiAl}_2\text{-LDH}$  中各阴离子传导与  $\text{Zn}_2\text{Cr-LDH}$  有类似的特性.

比较图 2 中的各谱线可以发现, 与  $\text{CO}_3^{2-}$  吸收峰减弱或消失的同时, Li-O 振动峰 ( $457\text{cm}^{-1}$ )<sup>[10]</sup> 随之减弱, 甚至消失, 并在  $940\text{cm}^{-1}$  处形成了 OH 基团的振动峰, 表明在 LDH 中除发生了  $\text{Cl}^-$  或  $\text{NO}_3^-$  与  $\text{CO}_3^{2-}$  的离子交换外, 同时还发生了  $\text{Li}^+$  与  $\text{H}^+$  之间的阳离子交换, 且阳离子的交换程度受阴离子的交换所控制.

值得注意的是, 在  $\text{NaCl}$  溶液中处理的 LDH 粉体的 IR 谱以及 X 射线衍射谱几乎没有任何变化, 且成份分析表明其中几乎不含  $\text{Cl}^-$  和  $\text{Na}^+$  离子, 说明在  $\text{LiAl}_2\text{-LDH}$  不能在正常条件下的  $\text{NaCl}$ (中性) 溶液中进行离子交换, 实现离子交换不仅受阴离子种类的影响, 还与交换溶液的酸性有关, Chisem 等<sup>[5]</sup> 即是在  $\text{HCl}$  溶液中进行  $\text{Cl}^-$  与  $\text{CO}_3^{2-}$  的离子交换的.

### 3.2 离子交换率

图 3 是由测定的、在  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液中交换后的 LDH 中  $\text{Li}^+$  和  $\text{Cl}^-$  含量所求得的离子交换百分率随交换时间的变化关系, 可见 24h 内  $\text{Cl}^-$  的交换已达 90% 以上, 而经过 72h 交换后  $\text{Li}^+$  的交换率仅 20% 左右, 显然  $\text{LiAl}_2\text{-LDH}$  中阳离子的交换速度要比阴离子慢得多. 我们认为, 由于 LDH 中  $\alpha$ -三水铝石结构型的氢氧化物层中所有的阳离子位置均被锂离子和铝离子所占据<sup>[3]</sup>, 因而  $\text{Li}^+$  或  $\text{H}^+$  沿着氢氧化物层迁移并实现交换是十分困难的, 必须借助于含水的阴离子分隔层. 基于这一点,  $\text{Li}^+$  和  $\text{H}^+$  的交换速率在一定程度上可以认为是 LDH 在垂直于分隔层方向离子互扩散常数的反映. 这从另外一个角度说明, 虽然 LDH 类化合物

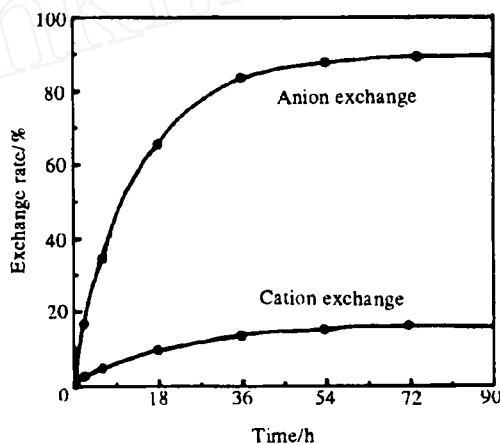


图 3 LDH 中离子交换率随时间的变化关系  
Fig. 3 Anionic and cationic exchange rate of  $\text{LiAl}_2\text{-LDH}$  versus time with aqueous  $\text{NH}_4\text{Cl}$  solution

具有二维晶体结构的特征,但其各向异性较低. Lal 等<sup>[11]</sup>对  $\text{Zn}_2\text{Cr-LDH}$  测得的分隔层方向与垂直方向的电导率之比约为 2:1,表明其电导率各向异性远不如  $\text{H}_2\text{O}_2\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  等含水化合物明显(两个方向的电导率之比高达 10:1)<sup>[12]</sup>.

## 4 结论

1.  $\text{LiAl}_2\text{-LDH}$  中的阴离子  $\text{OH}^-$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  能较容易地与酸性溶液中的  $\text{Cl}^-$  和  $\text{NO}_3^-$  等阴离子发生交换而不引起层状结构的变化,与  $\text{NO}_3^-$  相比,  $\text{Cl}^-$  的交换速率更高,从而具有较高的扩散系数.

2. 在阴离子交换的同时,阳离子  $\text{Li}^+$  也可被  $\text{H}^+$  离子部分交换,但交换速率较低.

3.  $\text{LiAl}_2\text{-LDH}$  虽然具有二维晶体结构特征,但其离子传导的各向异性较弱.

## 参 考 文 献

- 1 Reichle W T. *Solid State Ionics*, 1986, **22**: 135-141
- 2 Miyata S. *Clays Clay Miner.*, 1983, **41**: 305-311
- 3 Serna C J, Rendon J L, Iglesias J E. *Clays Clay Miner.*, 1982, **30**: 180-184
- 4 Thiel J P, Chiang C K, Poecoolmiei K R. *Chem. Mater.*, 1993, **5**: 297-304
- 5 Chisem I C, Jones W. *J. Mater. Chem.*, 1994, **4**: 1737-1744
- 6 Sissoko I, *et al.*, *J. Solid State Chem.*, 1985, **60**: 283-288
- 7 Ulibarri M A, Hernandez M J, Cornejo J. *J. Mater. Sci.*, 1991, **26**: 1512-1516
- 8 Wen Z Y, Lin Z X, Chen K G. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1996, **15**: 105-106
- 9 温兆银, 林祖纘, 陈昆刚. 物理化学学报, 1995, **11**: 876-880
- 10 Nemudry A P, Isupov V P, Kozupalo N P. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1983, **28**: 2774-2778
- 11 Lal M, Howe A T. *J. Solid State Chem.*, 1981, **39**: 377-386
- 12 Chilps P E, Howe A T, Shilton. *J. Solid State Chem.* 1980, **34**: 341-346

## Ion Exchange Property of Anionic Clays $\text{LiAl}_2(\text{OH})_6\text{X}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{X}=\text{OH}^-, 1/2\text{CO}_3^{2-}$ )

WEN Zhao-Yin LIN Zu-Xiang JIANG Dong-Liang

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences Shanghai 200050 China)

## Abstract

This paper described the ion exchange phenomena in the layered double hydroxide compounds  $\text{LiAl}_2(\text{OH})_6\text{X}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  where  $\text{X}=\text{OH}^-$  or  $1/2\text{CO}_3^{2-}$ . The hydrotalcite-type structure of  $\text{LiAl}_2\text{-LDH}$  was remained after the anionic exchange between  $\text{X}^-$  and  $\text{Cl}^-$  or  $\text{NO}_3^-$ . Simultaneous cation exchange was also indicated by both a strong lattice OH infrared vibration at about  $940\text{cm}^{-1}$  and the intensity decrease of the Li-O vibration. It was shown that the anion exchange rate was much higher than the cation exchange rate, moreover, anionic exchange with  $\text{Cl}^-$  was much easier than with  $\text{NO}_3^-$ , implying a larger transfer coefficient of  $\text{Cl}^-$  ion in the conductive interlayer of hydrotalcite structure.

**Key words** anionic clays, layered double hydroxide, ion exchange, ionic conduction