

柠檬酸三钠对 Co^{2+} - Ni^{2+} - Fe^{3+} - CO_3^{2-} LDHs 形貌及其离子交换性能的影响

马向荣¹, 刘宗怀²

(1. 榆林学院 化学与化工学院, 榆林 719000; 2. 陕西师范大学 材料科学与工程学院, 西安 710062)

摘 要: $\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 摩尔比为 0.5/3/1, 采用络合剂柠檬酸三钠协助均相沉淀技术, 制备了 Co^{2+} - Ni^{2+} - Fe^{3+} -LDHs 层状材料, 研究了柠檬酸三钠用量对 Co^{2+} - Ni^{2+} - Fe^{3+} LDHs 层间距及形貌的影响。在此基础上, 研究了不同层间距和不同形貌 Co^{2+} - Ni^{2+} - Fe^{3+} - CO_3^{2-} LDHs 层状材料的离子交换性能, 即 Co^{2+} - Ni^{2+} - Fe^{3+} - CO_3^{2-} LDHs 层状材料在 NaCl-HCl 的离子交换体系中进行阴离子交换反应, 生成 Co^{2+} - Ni^{2+} - Fe^{3+} -Cl⁻-LDHs 层状材料。研究结果表明: 当柠檬酸三钠用量为 0.6~1.0 mmol/L 时, 所制备的 LDHs 层间距为 0.776 nm, 片层结构分散性较好, 产物的较大层间距和较好形貌使其仍保持良好的离子交换性能, 并通过离子交换反应可分别得到 ClO_4^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 MnO_4^- 及 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_3^-$ 插层 Co^{2+} - Ni^{2+} - Fe^{3+} -LDHs 层状衍生材料; 当柠檬酸三钠用量在 1.5 mmol/L 时, 所制备的 LDHs 层间距为 0.770 nm 和 0.691 nm, 片层结构团聚并成玫瑰花形貌, 使得客体离子较难插入到层间, 产物的离子交换性能降低; 当柠檬酸三钠的量增加到 3.0 mmol/L 时, 得到的 LDHs 层间距为 0.681 nm, 片层结构变小, 团聚现象加剧, LDHs 片完全交错生长成球状形貌, 产物完全失去了离子交换性能。

关 键 词: Co^{2+} - Ni^{2+} - Fe^{3+} LDHs; 柠檬酸三钠; 离子交换反应; 形貌

中图分类号: O611; O614 文献标识码: A

Effect of Sodium Citrate Amount on Morphology and Anion Exchange Property of Co^{2+} - Ni^{2+} - Fe^{3+} - CO_3^{2-} LDHs

MA Xiang-Rong¹, LIU Zong-Huai²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, YuLin University, Yulin 719000, China; 2. School of Materials Science and Engineering Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China)

Abstract: Co^{2+} - Ni^{2+} - Fe^{3+} - CO_3^{2-} -LDHs (layered double hydroxides, LDHs) materials were synthesized by using trisodium citrate (TSC) assisted homogeneous precipitation technology. The influences of TSC amount on the basal spacing and morphology of the obtained materials were investigated by changing TSC amount from 0.6 mmol/L to 3.0 mmol/L. Then the deintercalation of carbonate ions from a Co^{2+} - Ni^{2+} - Fe^{3+} - CO_3^{2-} -LDHs materials with different basal spacing and shape morphology were investigated by soaking in a NaCl-HCl mixed solution. The results indicated that LDHs with basal spacing of 0.776 nm and well-defined hexagonal shapes was obtained when TSC optimized amount was between 0.6–1.0 mmol/L, exhibiting a good anion exchange property. Thus a series of materials intercalated by ClO_4^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , MnO_4^- and $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_3^-$ anions were obtained. When TSC amount was up to 1.5 mmol/L, a new layered structure of LDHs with basal spacings of 0.770 nm and 0.691 nm was observed with

收稿日期: 2014-03-05; 收到修改稿日期: 2014-06-18

基金项目: 国家自然科学基金(51172137); 榆林市科技计划项目(Gy13-10)

National Natural Science Foundation of China (51172137); Science and Technology Program of Yulin (Gy13-10)

作者简介: 马向荣(1981—), 男, 硕士研究生, 讲师. E-mail: maxiangrong615@163.com

rose-like morphology consisting of reunion hexagonal shapes, decreasing its anion exchange property. When TSC amount was further increased to 3.0 mmol/L, the layered structure of LDHs with a basal spacing of 0.681 nm was observed with ball-shaped like morphology consisting of reunion hexagonal shapes, leading to its anion exchange property disappear.

Key words: Co^{2+} - Ni^{2+} - Fe^{3+} LDHs; trisodium citrate; ion exchange reaction; morphology

水滑石又称为双羟基复合金属氧化物(Layered double hydroxides, 简称 LDHs), 是一种典型的无机层状化合物。它是由层状主体和层间客体复合而成, 层与层之间一般通过静电引力结合在一起^[1], 这种独特的结构和性质受到学术界的广泛关注。LDHs 具有层间阴离子的可交换性^[2], 各种无机、有机、杂多酸阴离子、配合物阴离子等均可插入到 LDHs 层间, 从而获得各种不同结构的功能新材料^[3]。这些复合材料广泛应用于催化、催化剂载体^[4-6]、化工分离、吸附、离子交换、光化学、电磁化学等领域^[7-10]。因此, LDHs 层状化合物的制备及其离子交换反应研究已成为无机功能材料领域研究的热点之一^[11]。

最近几年, 随着 LDHs 制备技术的发展, LDHs 的种类急剧增加, 特别是过渡金属元素尤其是含铁系元素 LDHs 以其独特的光、电、磁、催化等性质^[12], 成为研究的重点, 并开发了一系列含铁、钴、镍元素 LDHs 的合成方法。均相沉淀技术是制备 LDHs 最有效的方法之一, 它是在共沉淀法基础上发展起来的, 即用金属盐作为原料, 尿素作为沉淀剂制备高结晶度形貌规整的层状材料^[13]。到目前为止, 采用该方法已合成了一系列 Fe^{2+} - Al^{3+} LDHs、 Ni^{2+} - Al^{3+} LDHs、 Co^{2+} - Al^{3+} LDHs、 Ni^{2+} - Co^{2+} - Al^{3+} LDHs、 Zn^{2+} - Co^{2+} - Al^{3+} LDHs 等层状材料^[14]。由于均相沉淀法主要利用 Al^{3+} 的两性, 所以该方法主要局限于 M^{2+} - Al^{3+} LDHs 铝系层状材料的制备, 而用均相沉淀法制备 M^{2+} - Fe^{3+} LDHs 铁系层状材料一直是研究者追求的目标。但是 Fe^{3+} 不具有两性特征, 且 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 酸性弱于 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 在碱性条件下较难溶解, 不利于 LDHs 的形成。另外, 由于 Fe^{3+} 沉淀的 pH 比二价金属离子低, 决定了 Fe^{3+} 和二价金属离子并不能同时沉淀形成高结晶度、规则形貌的 LDHs^[15]。为了提高 Fe^{3+} 沉淀的 pH, 在反应体系中加入络合剂柠檬酸三钠(TSC)来协助 Fe^{3+} 沉淀, 可以制备结晶度高、形貌规则的铁系 LDHs 层状材料。但是该铁系 LDHs 层状材料层间阴离子主要是 CO_3^{2-} , 离子半径较小, 电荷密度较高, 与 LDHs 层板有极强的亲合性, 在一定程度上降低了 LDHs 的离子交换性能, 难以进行插层组装并广泛应用。因此研究 LDHs 层

间 CO_3^{2-} 的脱除对铁系 LDHs 层状材料的插层组装并形成复合材料具有重要意义。

本工作以柠檬酸三钠为络合剂, 采用络合剂协助均相沉淀技术制备了含铁系元素的 Co^{2+} - Ni^{2+} - Fe^{3+} - CO_3^{2-} LDHs, 并以其作为前驱体, 进行了离子交换反应。把体积较小、电荷密度较低的 Cl^- 插入到 Co^{2+} - Ni^{2+} - Fe^{3+} -LDHs 层间, 制备了 Co^{2+} - Ni^{2+} - Fe^{3+} - Cl^- LDHs 材料, 实现了 Co^{2+} - Ni^{2+} - Fe^{3+} - CO_3^{2-} LDHs 层间 CO_3^{2-} 的脱除。在此基础上进一步研究了柠檬酸三钠用量对 Co^{2+} - Ni^{2+} - Fe^{3+} - CO_3^{2-} LDHs 层间脱除 CO_3^{2-} 的影响。

1 实验方法

1.1 试剂与表征

1.1.1 试剂

实验所用 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、尿素、 NaCl 、 HCl 、柠檬酸三钠($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、 NaClO_4 、 Na_2SO_4 、 NaNO_3 、 NaMnO_4 和 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_3\text{Na}$ 均为分析纯试剂。合成过程及洗涤用水均为去离子水(电导率小于 $1 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$)。

1.1.2 分析表征

采用 Rigaku D/Max 2550 VB +/PC 型粉末衍射仪对样品进行 XRD 物相分析, 测试条件: $\text{Cu K}\alpha$ 靶 ($\lambda=0.15406 \text{ nm}$), Ni 滤波, 电压 40 kV, 电流 40 mA, 扫描范围 $2^\circ \sim 70^\circ (2\theta)$, 扫描速度 $5^\circ/\text{min}$ 。采用德国 Bruker 公司 EQUI NX55 型红外光谱仪, $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$, 溴化钾压片法测定试样的红外光谱。采用荷兰 Philips-FEI 公司 Quanta 200 环境扫描电镜观察样品形貌。采用日本岛津公司 AA-6800 型原子吸收分光光度计进行镍、钴和铁含量的测定。试样中的 C 元素含量通过德国元素分析系统公司 Vario EL III 型元素分析仪进行分析, Cl 元素含量通过德国 Vario Micro 微量元素分析仪进行分析。

1.2 实验过程

1.2.1 不同 Co^{2+} - Ni^{2+} - Fe^{3+} - CO_3^{2-} LDHs 层状材料的制备

以 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Fe^{3+} 、 $\text{Co}(\text{NH}_2)_2$ 摩尔比为 0.5:3.0:1:10, 分别称取四份 0.1184 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.7132 g

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.2704 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.6006 g $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 溶解在 100 mL 去氧超纯水中, 向配制的混合溶液中分别加入 0.0168、0.0280、0.0392 和 0.0840 g 的柠檬酸三钠固体, 使反应体系柠檬酸三钠浓度分别为 0.6、1.0、1.5、3.0 mmol/L。搅拌均匀后转移到聚四氟乙烯高压反应釜中, 通入氮气排尽反应釜中的空气后密封, 150℃ 水热处理两天, 得到的沉淀经洗涤、过滤、室温干燥后产品分别记为 S1-LDHs、S2-LDHs、S3-LDHs、S4-LDHs。

1.2.2 不同 Co^{2+} - Ni^{2+} - Fe^{3+} - CO_3^{2-} -LDHs 材料层间 CO_3^{2-} 的脱除

配置 500 mL 浓度为 1 mol/L NaCl 和 3.5 mmol/L HCl 的混合溶液, 将所配制的 NaCl-HCl 混合溶液加入到 500 mL 烧瓶中。取 0.5 g S1-LDHs 产品加入到此混合溶液中, 通氮气排出烧瓶中的空气后将烧瓶密封, 磁力搅拌一天。离子交换后的产物在有氮气保护条件下经洗涤、过滤和干燥得到 Co^{2+} - Ni^{2+} - Fe^{3+} - Cl^- LDHs 层状材料, 该产品记为 D1-LDHs。采用同样的方法对产物 S2-LDHs、S3-LDHs、S4-LDHs 进行 CO_3^{2-} 脱除, 所得产品分别记为 D2-LDHs、D3-LDHs、D4-LDHs。用 XRD、红外光谱仪、SEM、元素分析仪等仪器对产物进行表征, 在此基础上研究分析柠檬酸三钠用量对所制备材料 CO_3^{2-} 脱除的影响。

1.2.3 不同阴离子插层 Co^{2+} - Ni^{2+} - Fe^{3+} LDHs 层状材料的制备

配置 500 mL 浓度为 2.5 mol/L 的 NaClO_4 溶液, 称取 0.5 g 已成功脱除 CO_3^{2-} 的 Co^{2+} - Ni^{2+} - Fe^{3+} - Cl^- LDHs 层状产物加入其中, 通入氮气排出体系中的空气后密封, 磁力搅拌一天, 交换后的产物在氮气保护下经洗涤、过滤和干燥得到了 Co^{2+} - Ni^{2+} - Fe^{3+} - ClO_4^- LDHs。再配置四份溶液, 分别为 2.5 mol/L 的 Na_2SO_4 、 NaNO_3 、 NaMnO_4 及 0.1 mol/L 的 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_3\text{Na}$, 体积均为 500 mL, 采用同样的方法可以得到 Co^{2+} - Ni^{2+} - Fe^{3+} - SO_4^{2-} LDHs、 Co^{2+} - Ni^{2+} - Fe^{3+} - NO_3^- LDHs、 Co^{2+} - Ni^{2+} - Fe^{3+} - MnO_4^- LDHs、 Co^{2+} - Ni^{2+} - Fe^{3+} - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_3^-$ LDHs 层状材料。

2 结果与讨论

2.1 不同 Co^{2+} - Ni^{2+} - Fe^{3+} - CO_3^{2-} LDHs 层状材料的制备

图 1 为不同柠檬酸三钠用量所得产物的 XRD 图谱, 从图中可以看出, 所得试样均显示出 LDHs 的特征衍射峰, 没有发现其他杂相衍射峰, 表明制备得

到了纯相三元组分 Co^{2+} - Ni^{2+} - Fe^{3+} - CO_3^{2-} -LDHs。制备产物(S1-LDHs、S2-LDHs)的(003)、(006)等晶面的特征衍射峰强, 峰型对称尖锐, 且没有锯齿形衍射峰存在。平行晶面(003)和(006)表明样品具有层状结构特征。S1-LDHs、S2-LDHs 的层间距分别为 $d_{003}=0.776$ nm、 $d_{003}=0.775$ nm。柠檬酸三钠用量从 0.6 mmol/L 增加到 1.0 mmol/L 时, 产物(S2-LDHs)的(009)、(012)、(015)、(018)、(110)、(113)等晶面的衍射峰增强, 结晶度增加, 晶型结构趋于完整。在柠檬酸三钠浓度从 1.0 mmol/L 增加到 3.0 mmol/L 时, LDHs 层状结构发生了明显的转化, 且产物的特征衍射峰降低, 结晶度降低。在柠檬酸三钠浓度为 1.5 mmol/L 时, 产物 S3-LDHs 除了出现层间距为 $d_{003}=0.770$ nm 衍射峰外, 还在 12.73° 和 25.46° 处发现两个新峰, 其对应的 d 值分别为 $d_{003}=0.691$ nm 和 $d_{006}=0.345$ nm, 说明产物中部分生成了层间距为 0.691 nm 的 Co^{2+} - Ni^{2+} - Fe^{3+} - CO_3^{2-} -LDHs。随着柠檬酸三钠浓度逐渐增加, 层间距为 0.776 nm 的 Co^{2+} - Ni^{2+} - Fe^{3+} - CO_3^{2-} -LDHs (S1-LDHs、S2-LDHs)物相逐渐消失, 而层间距约为 0.691 nm 的 Co^{2+} - Ni^{2+} - Fe^{3+} - CO_3^{2-} -LDHs 物相逐渐增多。当柠檬酸三钠浓度增大到 3.0 mmol/L 时, 得到了层间距为 0.681 nm 的纯相 Co^{2+} - Ni^{2+} - Fe^{3+} - CO_3^{2-} LDHs (S4-LDHs)。

通过对产物 S1-LDHs、S2-LDHs、S3-LDHs、S4-LDHs 的 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Fe^{3+} 金属元素进行分析检测, 发现 $\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 摩尔比从 1.00/6.00/2.00 逐渐变为 1.00/5.04/2.03(表 1), Ni^{2+} 相对含量减少, Fe^{3+} 的

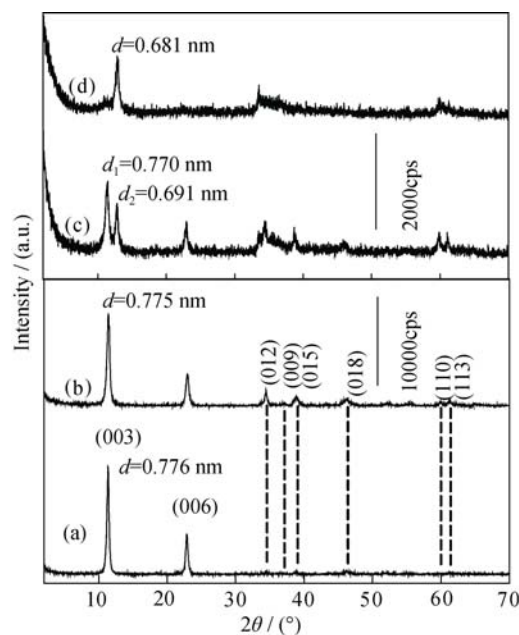


图 1 不同 TSC 用量制备的 LDHs 产物的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of the products prepared with various TSC amounts
(a) S1-LDHs; (b) S2-LDHs; (c) S3-LDHs; (d) S4-LDHs

表 1 不同 TSC 浓度下所得产物 Co/Ni/Fe 的摩尔比及用 HCl-NaCl 处理后的产物 C 、 Cl 元素含量分析结果
Table 1 $\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ molar ratios in samples prepared with different TSC amounts and analysis on C and Cl elements in samples treated with a NaCl-HCl mixed solution

TSC amounts/($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Samples	$\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ molar ratio	$\text{C/wt}\%$	Samples	$\text{C/wt}\%$	$\text{Cl/wt}\%$
0.5	S1-LDHs	1.00/6.01/2.01	1.169	D1-LDHs	0.001	6.841
1.0	S2-LDHs	1.00/5.85/2.00	1.188	D2-LDHs	0.002	6.953
1.5	S3-LDHs	1.00/5.53/1.98	1.217	D3-LDHs	0.727	2.868
3.0	S4-LDHs	1.00/5.04/2.03	1.392	D4-LDHs	1.345	0.274

相对含量增加,这主要是由于反应体系中存在过量的柠檬酸三钠时,它除了与 Fe^{3+} 络合外,还与 Ni^{2+} 络合并生成络合物。 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 溶度积常数大于 $\text{Fe}(\text{OH})_3$,在较高 pH 条件下,过量的柠檬酸三钠使部分 Ni^{2+} 仍以络合物形式存在,导致了 Ni^{2+} 的流失,LDHs 的层板结构中 Fe^{3+} 的相对含量增加,正电荷也随之增加,它对阴离子的引力也增大,从而使 LDHs 层间距 (d_{003} 间距)从 0.776 nm 降低为 0.681 nm。

2.2 不同 $\text{Co}^{2+}\text{-Ni}^{2+}\text{-Fe}^{3+}\text{-CO}_3^{2-}$ LDHs 层状材料层间 CO_3^{2-} 的脱除

在相同条件下,不同层间距 LDHs 的离子交换性能也不同,为此选用层间距不同的 S1-LDHs、S2-LDHs、S3-LDHs、S4-LDHs,对其进行离子交换研究,脱除过程示意图如图 2 所示:将产物在 NaCl-HCl 混合溶液中进行处理,层间 CO_3^{2-} 与 HCl 反应生成 CO_2 ,使得层间 CO_3^{2-} 脱除, Cl^- 插入,实现 Cl^- 交换层间 CO_3^{2-} 。在较高 pH 条件下,LDHs 层间 CO_3^{2-} 很难转变成 CO_2 ,不利于离子交换^[16];但在较低 pH 条件下,LDHs 层板容易坍塌。反应体系中 HCl 实际浓度为理论浓度的 1.5~1.8 倍可脱除层间 CO_3^{2-} ,且不会破坏 LDHs 层板结构^[13]。S1-LDHs、S2-LDHs、S3-LDHs、S4-LDHs 中 C 元素含量分别为 1.169 wt%、1.188wt%、1.217wt%、1.392wt%。根据 $2n(\text{CO}_3^{2-})=n(\text{H}^+)$ 理论比计算出反应体系 HCl 的理论浓度分别为 1.948、1.980、2.028、2.320 mmol/L,因此在离子交换体系中,为保证 S1-LDHs、S2-LDHs、S3-LDHs、S4-LDHs 层间 CO_3^{2-} 与 HCl 完全反应生成 CO_2 而

脱除, HCl 起始浓度约为 3.5 mmol/L, NaCl 浓度为 1 mol/L,该值接近于文献中 $\text{Ni}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$ LDHs^[17]、 $\text{Co}^{2+}\text{-Al}^{3+}$ LDHs^[13] 的 1 mol/L NaCl 和 3.3 mmol/L HCl 。

图 3 为 S1-LDHs、S2-LDHs、S3-LDHs、S4-LDHs 在 NaCl-HCl 混合溶液处理后产物的 XRD 图谱。S1-LDHs、S2-LDHs 经溶液处理后得到的 D1-LDHs、D2-LDHs,其(003)衍射峰向低角度偏移,表明处理后的产物层间距发生了变化,分别从 0.776、0.775 nm 增大到 0.805、0.806 nm(图 3(a')、3(b'))。D1-LDHs、D2-LDHs 的元素含量分析表明其 C 元素含量很低,仅为 0.001%和 0.002%,而 Cl 元素含量分别增加到 6.841%和 6.953%,说明体积较小的 CO_3^{2-} 基本被体积较大的 Cl^- 离子取代插入到 $\text{Co}^{2+}\text{-Ni}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$ LDHs 层板之间,与 $\text{Ni}^{2+}\text{-Fe}^{3+}\text{-Cl}^-$ LDHs、 $\text{Co}^{2+}\text{-Al}^{3+}\text{-Cl}^-$ LDHs 观察到的结果类似^[17,13]。S3-LDHs 存在 0.770 nm 和

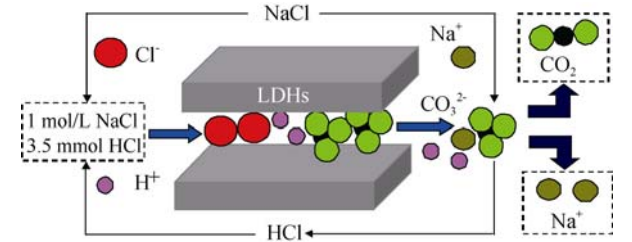


图 2 LDHs 层间 CO_3^{2-} 脱除过程示意图
Fig. 2 A model for the deintercalation of CO_3^{2-} from a LDHs

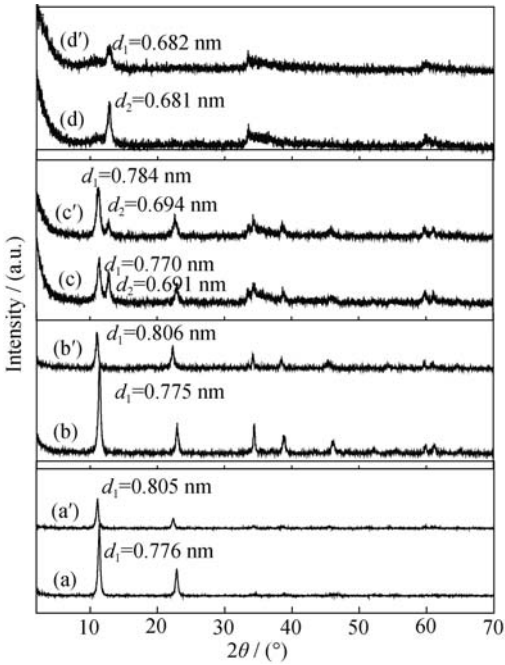


图 3 不同 TSC 用量制备的 LDHs 产物及其经 HCl-NaCl 溶液处理后产物的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD patterns of the products prepared with various TSC amounts and their corresponding products by treatment with a mixture solution of HCl-NaCl
(a) S1-LDHs; (a') D1-LDHs; (b) S2-LDHs; (b') D2-LDHs; (c) S3-LDHs; (c') D3-LDHs; (d) S4-LDHs; (d') D4-LDHs

0.691 nm 的两种层间距,经混合溶液处理后得到产物 D3-LDHs,其层间距 $d_{1(003)}$ 从 0.770 nm 增加到 0.784 nm,层间距 $d_{2(003)}$ 也从 0.691 nm 仅增加到 0.694 nm(图 3(c)、3(c')),层间距变化不明显。产物 D3-LDHs 的 C、Cl 元素含量分别为 0.727wt%、2.868wt%(表 1),说明体积较小的 CO_3^{2-} 未被体积较大的 Cl^- 离子全部取代插入到 $\text{Co}^{2+}\text{-Ni}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$ -LDHs 层板之间。S4-LDHs 经混合溶液处理后得到产物 D4-LDHs,对比 S4-LDHs 和 D4-LDHs 的 (003)衍射峰,层间距 $d_{(003)}$ 几乎没有发生变化(图 3(d)、3(d')),D4-LDHs 样品中 C 含量高达 1.345wt%,而 Cl 含量仅为 0.274wt%,这就说明 S4-LDHs 层间 CO_3^{2-} 基本上没有被脱除。

D1-LDHs、D2-LDHs、D3-LDHs、D4-LDHs 的 FT-IR 图谱如图 4 所示,从图中可以看出:D1-LDHs、D2-LDHs 在 1360 cm^{-1} 处没有观察到 CO_3^{2-} 离子的伸缩振动峰(图 4(a')、(b')),这也说明柠檬酸三钠用量为 0.6~1.0 mmol/L 时,产物 S1-LDHs、S2-LDHs 经 NaCl-HCl 溶液处理可以脱除 LDHs 层间 CO_3^{2-} ,这与 XRD 图谱和表 1 分析结果一致。D3-LDHs、D4-LDHs 在 1360 cm^{-1} 处观察到了 CO_3^{2-} 离子的伸缩振动峰(图 4(c')、(d')),表明其层间仍存在 CO_3^{2-} 离

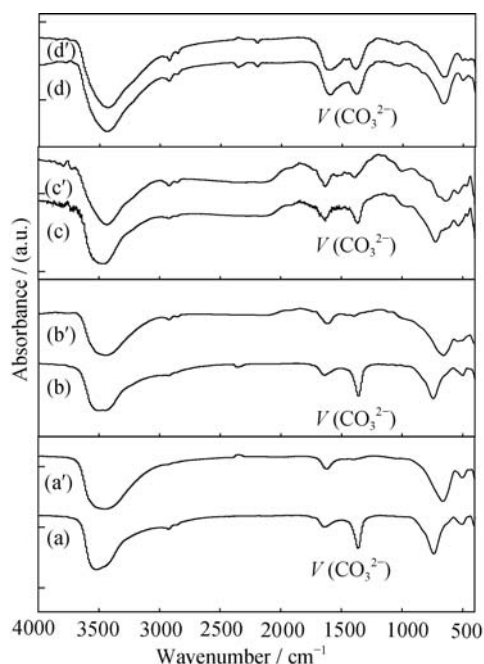


图 4 不同 TSC 用量制备的 LDHs 产物及其用 HCl-NaCl 处理以后所得产物的 FT-IR 图谱

Fig. 4 FT-IR spectra of the obtained products in various TSC amounts and their corresponding products after treatment with a mixture of HCl-NaCl

(a) S1-LDHs; (a') D1-LDHs; (b) S2-LDHs; (b') D2-LDHs; (c) S3-LDHs; (c') D3-LDHs; (d) S4-LDHs; (d') D4-LDHs

子,说明柠檬酸钠用量为 1.5~3.0 mmol/L 时,产物 S3-LDHs、S4-LDHs 经 NaCl-HCl 溶液处理不能完全脱除层间 CO_3^{2-} ,这与 XRD 分析结果一致。

图 5 为不同柠檬酸三钠用量所得产物的 SEM 照片,从图中可以看出,随着柠檬酸三钠的浓度逐渐增加,所得产物的形貌发生明显变化。当柠檬酸三钠浓度为 0.6 mmol/L 时,产物(S1-LDHs)的形貌呈平面尺寸 300 nm 且均匀分散的六边形片层结构(图 5(a)),此时由于产物的分散性好,层间通道极易被体积大的离子撑大,所以客体 Cl^- 能容易地插入到 LDHs 层间。图(3(a)、(a'))和图(4(a)、(a'))证明该产物层间 CO_3^{2-} 经 NaCl-HCl 溶液处理后基本能实现完全脱除,因此该产物具有良好的离子交换性能。柠檬酸三钠浓度增加到 1.0 mmol/L 时,产物(S2-LDHs)的六边形片层结构尺寸增大到 800 nm,片层结构趋于规整。虽然该产物的片层结构有些团聚,但没有通过“共边”形式生长在一起(图 5(b))。图(3(b)、(b'))和图(4(b)、(b'))证明该产物层间 CO_3^{2-} 经 NaCl-HCl 溶液处理后也基本能脱除 CO_3^{2-} ,该产物同样具有离子交换性。当柠檬酸三钠浓度增加到 1.5 mmol/L 时,得到了团聚较明显的六边形片层结构产物(S3-LDHs),部分 LDHs 片交错生长,类似沙滩玫瑰形貌(图 5(c))。由于部分 LDHs 片的交错生长,客体 Cl^- 很难插入到 LDHs 层间。图(3(c)、(c'))和图(4(c)、(c'))证明该产物的离子交换性能下降。当柠檬酸三钠浓度继续增加到 3.0 mmol/L 时,LDHs 产物(S4-LDHs)片层结构变小,团聚现象加剧,LDHs 片完全交错生长成球状形貌(图 5(d)),

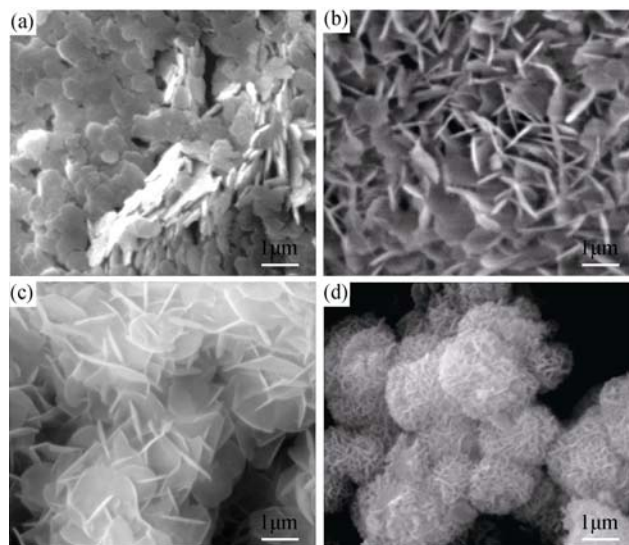


图 5 不同 TSC 用量制备的 LDHs 产物的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of the products prepared at various TSC amounts

(a) S1-LDHs; (b) S2-LDHs; (c) S3-LDHs; (d) S4-LDHs

客体 Cl^- 插入到 LDHs 层间的能力几乎消失。图(3(d)、3(d'))和图(4(d)、4(d'))证明该产物几乎没有离子交换性能。如果继续增大 NaCl 和 HCl 溶液的浓度进行离子交换, 则产物片层结构消失, LDHs 层板坍塌。

综上所述, 通过对产品 S1-LDHs、S2-LDHs、S3-LDHs、S4-LDHs 及其在离子交换过程中的产物 D1-LDHs、D2-LDHs、D3-LDHs、D4-LDHs 进行分析, 发现柠檬酸三钠的用量影响所制备材料的晶相、层间距及形貌, 进而影响其离子交换性能和层间 CO_3^{2-} 的脱除。

2.3 不同阴离子插层 Co^{2+} - Ni^{2+} - Fe^{3+} -LDHs 层状材料的制备

利用 LDHs 独特的阴离子可交换性, 可以制备不同阴离子插层 LDHs 的衍生材料。S1-LDHs、S2-LDHs 层状材料经 NaCl - HCl 溶液处理后完全实现了 CO_3^{2-} 脱除 Cl^- 插层, 且在脱除过程中产物均保持了良好的层状结构, 成为制备各种功能 Co^{2+} - Ni^{2+} - Fe^{3+} LDHs 衍生材料最为理想的前驱体。以脱除 CO_3^{2-} 后的 Co^{2+} - Ni^{2+} - Fe^{3+} - Cl^- LDHs 层状产物为前驱体, 通过离子交换反应制备得到不同阴离子插层的衍生材料, 其图谱如图 6 所示。从 XRD 图谱可以看出: ClO_4^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 MnO_4^- 及 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_3^-$ 阴离子插入到 LDHs 层板中间, 由于其离子半径不同, 导致所得插层产物的层间距发生了很大变化。

ClO_4^- -LDHs、 SO_4^{2-} -LDHs、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_3^-$ -

LDHs、 NO_3^- -LDHs、 MnO_4^- -LDHs 层间距分别为 0.921、0.828、2.45、0.803、0.910 nm, 与文献[18-20]结果类似。红外光谱图显示, 在 1146、1112 和 1090 cm^{-1} 处可观察到归属于 ClO_4^- 离子的 Cl-O 对称和反对称伸缩振动吸收带^[18]; 在 1120 cm^{-1} 处出现了 SO_4^{2-} 的 S-O 键的伸缩振动峰^[16]; 在 1383 cm^{-1} 处出现了 NO_3^- 的 N-O 键的伸缩振动峰^[19]; 在 1101 cm^{-1} 处出现了 MnO_4^- 中 ν_3 反对称伸缩振动特征峰^[20]; 在 2955 和 2851 cm^{-1} 处出现了 CH_2 基团的反对称和对称伸缩振动峰, 在 1470 cm^{-1} 附近出现了 CH_2 弯曲振动峰, 在 1300~900 cm^{-1} 处的吸收峰可归属为 OSO_3^- 伸缩振动^[13]。结合 XRD 和 IR 综合分析表明 ClO_4^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 MnO_4^- 及 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_3^-$ 成功插入到 LDHs 层间。不同客体的阴离子插层反应结果表明: 在 TSC 浓度为 0.6~1.0 mmol/L 条件下, 制备的 LDHs 层状材料脱除 CO_3^{2-} 后, 通过离子交换, 可以得到不同阴离子插层 Co^{2+} - Ni^{2+} - Fe^{3+} -LDHs 材料。

3 结论

1) 柠檬酸三钠用量控制在 0.6~1.0 mmol/L 时, LDHs 层板结构中 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Fe^{3+} 含量接近投料比, 层间距(d_{003} 间距)较大(0.776 nm), 且为均匀分散的六边形片层结构, 使其具有了良好的离子交换性能, 通过离子交换反应可得到不同阴离子插层的层

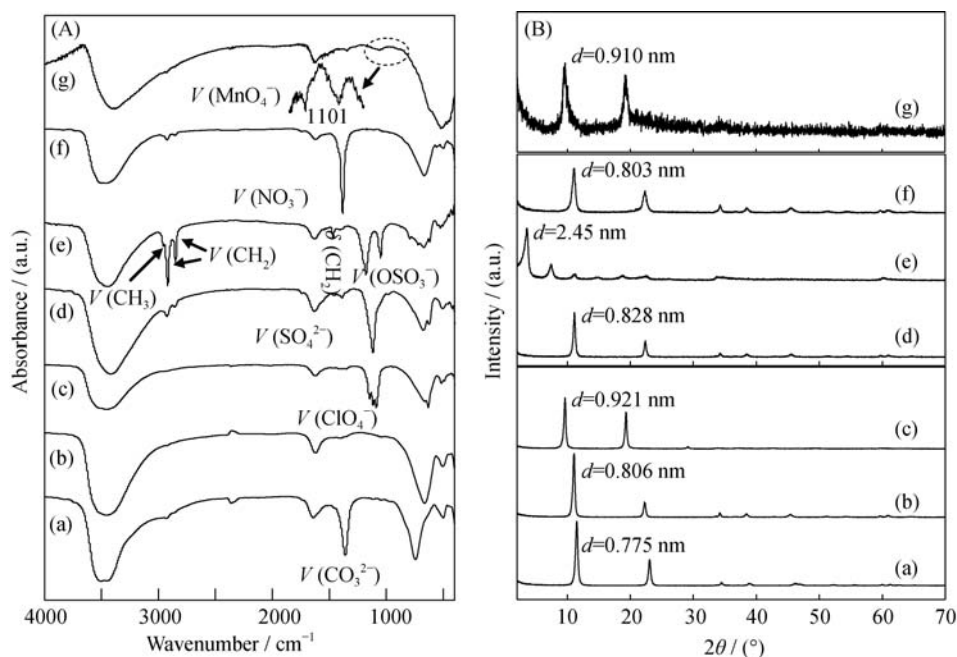


图 6 不同阴离子插层的产物 Co^{2+} - Ni^{2+} - Fe^{3+} -LDHs 的 FT-IR 图谱(A)和 XRD 图谱(B)
Fig. 6 FT-IR spectra (A) and XRD patterns (B) of Co^{2+} - Ni^{2+} - Fe^{3+} -LDHs incorporated by different anions
(a) CO_3^{2-} ; (b) Cl^- ; (c) ClO_4^- ; (d) SO_4^{2-} ; (e) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_3^-$; (f) NO_3^- ; (g) MnO_4^-

状衍生材料。

2) 提高柠檬酸三钠的用量时, 过量的柠檬酸三钠与 Ni^{2+} 络合, 导致了 Ni^{2+} 的流失, 使得 LDHs 的层板结构中 Fe^{3+} 的相对含量增加, 正电荷密度增加, 对阴离子的引力也增大, 层间距降低(0.698 nm), 离子交换性能下降。此外, 伴随着层间距降低的同时, 产物片层结构出现团聚现象。如果 LDHs 片层结构通过“共边”形式全部生长在一起, 层间通道不能随着阴离子的插入而增大, 会使其完全失去离子交换性能。

3) 采用柠檬酸三钠成功制备和控制 Co^{2+} - Ni^{2+} - Fe^{3+} -LDHs 的层间距、形貌等微观结构, 极大地拓展和延伸了 LDHs 的应用领域, 为其他含铁类 LDHs 的研究奠定了理论基础。

参考文献:

- [1] TAYLOR H F. Crystal structure of some double hydroxide minerals. *Mineral. Mag.*, 1973, **39(304)**: 377–389.
- [2] MIYATA S. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds. *Clay Clay Miner.*, 1983, **31(4)**: 305–311.
- [3] CHIBWE K, JONES W. Intercalation of organic and inorganic anions into layered double hydroxides. *Chem. Commun.*, 1989, 926–927.
- [4] XIANG X, HIMA H I, WANG H, *et al.* Facile synthesis and catalytic properties of nickel-based mixed-metal oxides with mesopore networks from a novel hybrid composite precursor. *Chem. Mater.*, 2008, **20(3)**: 1173–1182.
- [5] PRINETTO F, GHIOTTI G, DURAND R, *et al.* Investigation of acid-base properties of catalysts obtained from layered double hydroxides. *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104(47)**: 11117–11126.
- [6] YU J, WANG X, TAO Y, *et al.* Effective NO_x decomposition and storage/reduction over mixed oxides derived from layered double hydroxides. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2007, **46(17)**: 5794–5797.
- [7] KHAN A I, O'HARE D J. Intercalation chemistry of layered double hydroxides: recent developments and applications. *J. Mater. Chem.*, 2002, **12(11)**: 3191–3198.
- [8] TZOU Y M, WANG S L, HSU L C, *et al.* Deintercalation of Li/Al LDH and its application to recover adsorbed chromate from used adsorbent. *Appl. Clay. Sci.*, 2007, **37(1/2)**: 107–114.
- [9] WANG Y, YANG W, ZHANG S, *et al.* Synthesis and electrochemical characterization of Co-Al layered double hydroxides. *J. Electrochem. Soc.*, 2005, **152(11)**: A2130–A2137.
- [10] LI F, LIU J, LI F, *et al.* Stoichiometric synthesis of pure MFe_2O_4 (M=Mg, Co and Ni) spinel ferrites from tailored layered double hydroxide (hydro-talcite-like) precursors. *Chem. Mater.*, 2004, **16(88)**: 1597–1602.
- [11] MEYN M, BENEKE K, LAGALY G. Anion-exchange reactions of layered double hydroxides. *Adv. Inorg. Chem.*, 1990, **29(26)**: 5201–5207.
- [12] LI X, YANG W, LI F, *et al.* Stoichiometric synthesis of pure NiFe_2O_4 spinel from layered double hydroxide precursors for use as the anode material in lithium-ion batteries. *J. Phys. Chem. Solids.*, 2006, **67(6)**: 1286–1290.
- [13] LIU Z, MA R, OSADA M, *et al.* Synthesis, anion exchange, and delamination of Co-Al layered double hydroxide: assembly of the exfoliated nanosheet/polyanion composite films and magneto-optical studies. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128(14)**: 4872–4880.
- [14] LIU Z, MA R, EBINA Y, *et al.* General synthesis and delamination of highly crystalline transition-metal-bearing layered double hydroxides. *Langmuir*, 2007, **23(2)**: 861–867.
- [15] MA R, LIU Z, TAKADA K, *et al.* Synthesis and exfoliation of Co^{2+} - Fe^{3+} layered double hydroxides: an innovative topochemical approach. *J. Mater. Chem.*, 2007, **129(16)**: 5257–5263.
- [16] NOBUO I, TAKI M, YOSHIRO K, *et al.* Deintercalation of carbonate ions from a hydrotalcite-like compound: enhanced decarbonation using acid-salt mixed solution. *Chem. Mater.*, 2004, **16(15)**: 2926–2932.
- [17] HAN Y F, LIU Z H, YANG Z P, *et al.* Preparation of Ni^{2+} - Fe^{3+} layered double hydroxide material with high crystallinity and well-defined hexagonal shapes. *Chem. Mater.*, 2008, **20(2)**: 360–363.
- [18] OKAMOTO K, SASAKI T, FUJITA T, *et al.* Preparation of highly oriented organic-LDH hybrid films by combining the decarbonation, anion-exchange, and delamination processes. *J. Mater. Chem.*, 2006, **16(17)**: 1608–1616.
- [19] MENG W, LI F, EVANS D G, *et al.* Preparation and intercalation chemistry of magnesium-iron (III) layered double hydroxides containing exchangeable interlayer chloride and nitrate ions. *Mater. Res. Bull.*, 2004, **39(9)**: 1185–1193.
- [20] LI H J, ZHU G, YANG Z P, *et al.* Preparation and capacitance property of MnO_2 -pillared Ni^{2+} - Fe^{3+} layered double hydroxides nanocomposite. *J. Colloid. Interf. Sci.*, 2010, **345(2)**: 228–233.