

层状化合物镍铝水滑石的制备和表征

谢鲜梅

(太原理工大学化学工程与技术学院, 太原 030024)

采用变化 pH 值法和恒定 pH 值法, 以硝酸镍、硝酸铝为原料, NaOH 为沉淀剂水热合成了层状化合物镍铝水滑石。分别测定了 Ni/Al 摩尔比为 0.5、1.0、2.0、6.0 和 10.0 混合金属盐溶液的 NaOH 滴定曲线, 并利用 XRD 对滴定过程中不同 pH 值阶段的合成物进行物相鉴定。实验结果表明, 在 Ni/Al = 1.0~6.0 范围内, 不论起始混合盐溶液中 Ni/Al 摩尔比如何, 在 pH = 5.0~6.0 范围内, 均能合成结构单一的镍铝水滑石, 随 Ni/Al 比的增加, 合成的 HTLc (水滑石) 中镍含量随之增加; 合成体系在较低 pH (3.3~4.8) 范围为 Al(OH)₃ 生成阶段, 较高 pH (6.0~7.5) 范围为 Ni(OH)₂ 和 HTLc 的共生阶段。该研究同时考察了其它因素在合成过程中的影响, 筛选出镍铝水滑石合成的最佳条件。

关键词: 镍铝复合物 层状化合物 水滑石 阴离子粘土 制备

分类号: O643

水滑石 (Hydrotalcite-like compound 简称 HTLc) 是一类具有层状结构的复合金属氢氧化物, 又称阴离子粘土, 它是由带正电荷的金属氢氧化物层和层间平衡阴离子构成。它既具有离子交换性, 又具孔径可调变的择形吸附、催化性能。近年来, 越来越受到人们的重视^[1~3]。作为新型微孔催化剂的水滑石目前主要有两大研究方向, 其一是以 HTLc 为前驱体, 将同多或杂多化合物嵌入到其层间, 可望获得大层间距的多功能层柱催化材料^[1~2]; 其二是直接利用水滑石作为催化剂或由水滑石焙烧得到混合氧化物催化剂的应用^[3~5]。而水滑石在自然界中存在较少, 利用人工合成可得到不同二价离子 (Mg, Ni, Co, Zn 等) 和三价离子 (Al, Cr, Fe) 的水滑石。合成所得水滑石结晶度的好坏, 直接影响到以水滑石为主体, 嵌入物 (如杂多酸离子) 为客体的主体-客体间嵌入过程进行及嵌入后生成的层柱催化剂的晶型完整程度和催化性能。为此研究水滑石晶化过程至关重要。由于不同 M²⁺ 和 M³⁺ 性质不同, 合成相应的 HTLc 条件相差甚远。有关 ZnAl-HTLc 的合成条件研究已有详细报道^[6], 本文是对层状化合物镍铝水滑石的制备研究, 实验结果将会促进该领域科学研究的进一步深入。

1 实验部分

1.1 实验方法

所用试剂均为分析纯, 配制溶液使用新煮沸的蒸馏水。

HTLc 的制备采用变化 pH 值沉淀法和恒定 pH 值沉淀法^[6]。

水热处理: 将共沉淀得到的沉淀与母液置于不锈钢反应釜中, 密封后在不同温度下进行不同时间静态处理。

合成物经抽滤分离、洗涤, 80℃下烘干待用。

收稿日期: 1999-03-29。收修改稿日期: 1999-05-23。

作者: 谢鲜梅, 女, 38岁, 副教授; 研究方向: 层柱催化材料。

1.2 仪器与测试

产物物相由 XRD 鉴定(日本理学电机、Cu 靶, Ni 滤波, 35kV, 10mA)。
元素分析由澳大利亚立柏公司产 8410 电感耦合等离子体发射光谱仪进行。
pH 值测定: PHS-2 型酸度计, 上海第二分析仪器厂。
相对结晶度的确定, 以 Ni/Al= 2.0, pH= 5.5, 110℃下 3 小时水热处理所得产物的结晶度定为 100% (即该产物 XRD 谱图中 2θ= 10.4°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。

2 结果与讨论

2.1 不同 Ni/Al 比混合盐溶液的 NaOH 滴定曲线研究

将 1.0mol · L⁻¹ Ni(NO₃)₂ 和 0.5mol · L⁻¹ Al(NO₃)₃, 按一定比例混合, 分别配制 Ni/Al 摩尔比为 0.5、1.0、2.0、6.0 和 10.0 溶液各 80mL, 测定其在 1mol · L⁻¹ NaOH 滴入过程中 pH 值的变化情况, 结果见图 1。

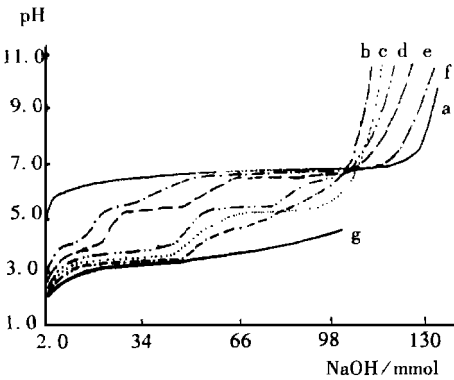


图 1 不同 Ni/Al 比混合盐溶液的滴定曲线

Fig. 1 Evolution of pH versus NaOH (mmol) during the basic titration of solutions containing a: Ni, b: Ni/Al= 0.5, c: Ni/Al= 1.0, d: Ni/Al= 2.0, e: Ni/Al= 6.0, f: Ni/Al= 10.0, g: Ni/Al= 0

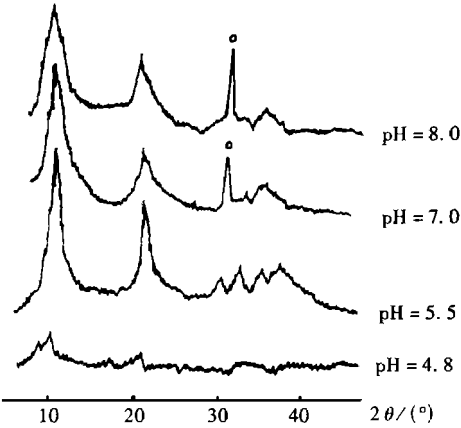


图 2 pH 值对合成物相的影响

Fig. 2 Effect of pH value on phase (Ni/Al= 2.0)

由图 1 可知, 曲线 a 为 Ni(NO₃)₂ 的滴定曲线, 滴定平台 pH 范围为 6.0~ 7.5; 曲线 g 为 Al(NO₃)₃ 的滴定曲线, 滴定平台 pH 范围为 3.3~ 4.8; 曲线 b→f, 起始混合盐溶液中 Ni/Al 比由 0.5 增为 10.0, 其滴定曲线逐渐变化, 而曲线 c、d、e 中存在一滴定平台, pH 范围为 5.0~ 6.0。为进一步研究各平台 pH 值时, 溶液进行的反应生成物物相, 本研究以 Ni/Al= 2.0 为原料, 采用变化 pH 值法, 对不同 pH 值体系合成物进行 XRD 分析, 结果见图 2。

结合图 1 和图 2, 并与文献资料比较^[7]可知, 较低 pH (3.3~ 4.8) 范围内, 主要是 Al³⁺ 水解聚合及无定形 Al(OH)₃ 生成过程; 较高 pH (6.0~ 7.5) 范围主要是过量 Ni²⁺ 以 Ni(OH)₂ 形式沉淀和一定量 HTLc 的形成; pH= 5.0~ 6.0 范围则为单一物相 HTLc 的形成阶段。

那么不同 Ni/Al 比混合盐在 pH= 5.0~ 6.0 范围内的生成物是否结构单一, 组成相同? 为说明这一问题, 采用恒定 pH 值法, 在 pH= 5.5 时, 以不同 Ni/Al 比混盐为原料与定量 NaOH 沉淀后, 将沉淀及母液在 80℃下回流 20h 后, 抽滤、洗涤、干燥, 对合成物进行物相鉴定及 ICP

分析, 结果见表 1。

表 1 不同 Ni/Al 比对合成物相的影响及 ICP 分析

Table 1 Effect of Ni/Al mol Ratio on Phase and the Date of Elementary Analyses(%) of Samples

Ni/Al ratio	0.5	1.0	2.0	6.0	10.0
phase	HTL _c + a [*]	HTL _c	HTL _c	HTL _c	HTL _c + Ni(OH) ₂
crystallinity	65.0	81.1	80.9	81.0	71.3
Ni	-	20.3	28.1	38.7	-
Al	-	9.4	6.5	3.1	-

a^{*}: amorphous Al(OH)₃

表 1 数据说明, 当 Ni/Al= 0.5~10.0 范围内, 不论混合盐溶液中 Ni/Al 比如何, 在 pH= 5.5 的条件下, 均能生成 HTL_c 结构, 但随原料中 Ni/Al 比的增加, HTL_c 中 Ni 含量也逐步增加。当 Ni/Al= 0.5 时, 结晶度较低, 可能是由于 Ni/Al 比较低, 大量 Al³⁺ 的存在导致结构中相邻 Al 八面体存在, 从而 Al(OH)₃ 生成; 同理当 Ni/Al= 10.0 时, 由于高密度的 Ni 八面体存在, 造成 Ni(OH)₂ 生成。为此, 合成结构单一的 HTL_c 最适宜条件为 Ni/Al= 1.0~6.0, pH= 5.0~6.0。合成镍铝 HTL_c 的 pH 值分别高于 Al(OH)₃ 和低于 Ni(OH)₂ 生成相应的 pH 值。

2.2 回流及水热处理对 HTL_c 合成的影响

以 Ni/Al= 2.0 混合盐为原料, 在 pH= 5.5 下, 采用恒定 pH 值法合成, 制得的沉淀及母液分别经过常压回流及 110℃ 水热处理, 以使初生成的 HTL_c 进一步晶化, 结果见图 3。

由图 3 可明显看出, 在 HTL_c 形成过程中, 晶化温度及时间的重要性。50℃ 下回流 15 小时, 产物结晶度趋于平稳, 仅为 69% 左右, 在此较低温度下, 再延长时间并不能使其结晶度进一步提高; 在 80℃ 下回流, 20 小时可以完成晶化过程, 相对结晶度为 81% 左右; 而在 110℃ 下, 3 小时水热处理达结晶平衡, 其相对结晶度为 100%。110℃ 3 小时的静态水热处理完全可以代替 80℃ 下 20 小时的加热搅拌回流过程, 并且效果更好。这就大大简化了 HTL_c 合成操作过程, 缩短反应时间, 提高工作效率。

2.3 沉淀生成温度对 HTL_c 结晶度的影响

按照晶形沉淀形成条件, 应在热的稀溶液中, 不断搅拌下使盐、碱混合, 以满足生成的晶形沉淀颗粒大, 结构完整。在 HTL_c 合成过程中, 可以通过控制盐、碱混合速度及强烈搅拌来达到尽量避免局部过浓现象的发生, 而沉淀形成时的温度则利用如下实验研究, 采用 Ni/Al= 2.0, pH= 5.5, 恒定 pH 值法, 在不同温度下进行沉淀, 后处理均为 110℃ 下 3 小时水热处理, 合成物经分离、洗涤、干燥后进行 XRD 分析, 结果见表 2。

表 2 沉淀生成温度对 HTL_c 结晶度的影响

Table 2 Effect of Temperature on HTL_c Crystallinity

temperature/℃	20	50	70
crystallinity	100	100	99.9

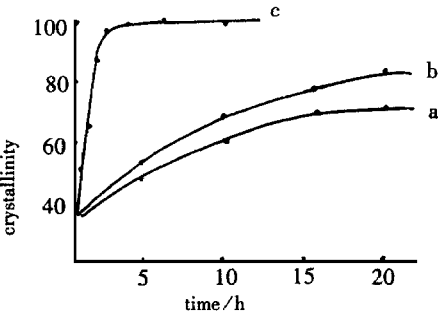


图 3 回流及水热处理对 HTL_c 结晶度的影响

Fig. 3 Effect of reflux and hydrothermal treatment on crystallinity of HTL_c
a: 50℃ b: 80℃ c: 110℃

表 2 结果说明, 尽管沉淀生成时温度不同, 经相同条件的水热处理后, 产物结晶度几乎完全相同, 这进一步说明 HTL_c 制备过程中晶化条件的重要性。为操作方便, 以室温下沉淀为宜。

3 结 论

综上所述, 可得结论: (1) 当 Ni/Al= 1.0~ 6.0, 在 pH= 5.0~ 6.0 范围内均能合成结构单一的镍铝水滑石, 随 Ni/Al 比的增加, 合成产物中镍含量也随之增加。(2) 在 HTL_c 制备过程中, 沉淀初生时的温度影响较小, 产物结晶度的高低主要取决于回流处理或水热处理条件, 110℃、3 小时水热处理, 得产物相对结晶度为 100%。

参 考 文 献

- [1] Park Y. K., Kato C. *Chem. Lett.*, **1989**, 2057.
- [2] HU Chang Wen(胡长文), LIU Yian Yong(刘彦勇) *Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica)*, **1997**, **55**, 49.
- [3] ZHU Kai Zheng(朱凯征), LIU Chi Biao(刘持标) *Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica)*, **1998**, **56**(1), 32.
- [4] Kaneda K., Veno S., Imanaka T. *J. Mol. Catal.*, **1995**, **A102**, 135.
- [5] TU Mai(屠迈), SHEN Jiar Yi(沈俭一) *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **1997**, **13**(2), 159.
- [6] XIE Xian Mei(谢鲜梅) *Wuji Cailiao Xuebao(J. of Inorganic Materials)* **1999**, **14**(2), 245.
- [7] Mario L. Occelli, Harry Robson. *Expanded Clays and other Microporous Solids*, VNR, New York, **1992**, 108.

Preparation and Characterization of Ni Al Hydrotalcite-Like Compound

XIE Xian Mei

(Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024)

The preparation of Ni Al hydrotalcite-like compound [Ni Al HTL_c] was studied. Ni Al HTL_c was synthesized by the methods of variable and constant pH respectively with the materials of Ni (NO₃)₂、Al(NO₃)₃、Na(OH). It was studied that evolution of pH versus NaOH (mmol) during the basic titration of solutions containing Ni/Al= 0.5、1.0、2.0、6.0、10.0. Phases of synthesized compound at different pH were detected by XRD. It was shown that pure Ni Al HTL_c can be prepared at pH= 5.0~ 6.0 domin whenever Ni/Al ratio was in mixed salt solutions. Nickel content increased with increasing of Ni/Al ratio. At lower pH values, Al(OH)₃ was formed (3.3 < pH < 4.8). At higher pH values, the excess of divalent metal precipitated as Ni(OH)₂ and HTL_s was formed (6.0 < pH < 7.5). The effect of other factors on prepared HTL_c were discussed also. The best conditions of preparation of HTL_c were obtained.

Keywords: Ni Al compound layered compound hydrotalcite
anion clay preparation