

非平衡晶化控制水滑石晶粒尺寸

赵芸 矫庆泽 李峰 Evans D. G. ** 段雪*

(北京化工大学可控化学反应科学与技术基础教育部重点实验室, 北京 100029)

本文采用非平衡晶化法通过在晶化后期补加原料合成了一系列不同晶粒尺寸的水滑石(LDH)样品, 研究表明: 非平衡晶化法可在一定范围内调控 LDH 的粒径, 所合成的 LDH 样品组成稳定, 晶体结构完整。

关键词: 水滑石 晶粒尺寸 非平衡晶化
分类号: O614 O64

近年来, 以镁铝水滑石(LDH)为前体制备双金属复合氧化物(LDO)备受重视, 用这种方法制得的 LDO 是一种有广阔应用前景的新型碱性催化材料^[1~5]。本室在以 LDO 催化合成醇醚的反应中发现, 环氧化物逐级加成, 存在分子量分布的问题, 而催化剂的孔结构有可能对该反应有择形效应。为精确控制醇醚产物的选择性, 则须控制 LDO 的孔径及其分布。本实验室前期研究结果表明, LDO 的孔是由晶粒堆积形成的粒间孔, 与前体 LDH 粒子的尺寸密切相关。因此, 控制前体 LDH 的晶粒尺寸即显得尤为重要。

LDH 的合成已有大量文献报道^[6~8], 其中共沉淀法是最常使用的一种合成方法。常规共沉淀法由于受热力学平衡的限制, 在一定温度下(100℃)晶化一定时间后, 再延长晶化时间对 LDH 粒径的生长影响不大。本文采用非平衡晶化法合成 LDH, 即先将一定量的盐液和碱液快速混合沉淀, 晶化一段时间后, 再补充滴加原料盐和碱, 控制溶液中金属离子的浓度始终处于过饱和, 并控制合适的条件使所滴加的原料在原有的 LDH 粒子上沉积, 而不形成新核, 这样控制补加的原料量即可控制 LDH 的粒子尺寸。

1 实验部分

1.1 LDH 的合成

非平衡晶化法: 称取一定量 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Mg}/\text{Al} = 3(\text{mol}/\text{mol})$) 溶于 70mL 去离子水中配成混合盐溶液, 另称取一定量 NaOH ($\text{OH}^-/[\text{Mg}^{2+} + \text{Al}^{3+}] = 1.6(\text{mol}/\text{mol})$) 和 Na_2CO_3 ($\text{CO}_3^{2-}/\text{Al}^{3+} = 2(\text{mol}/\text{mol})$) 溶于 70mL 去离子水中配成混合碱溶液, 将两种溶液迅速于全返混爆发式成核反应器^[9]中混合, 剧烈循环搅拌 1 分钟后, 将浆液倒入烧瓶, 搅拌下升温至 100℃, 2 小时后, 将另配制的盐溶液和碱溶液各一瓶(70mL), 同时滴加入烧瓶, 滴加完毕, 恒温 6 小时。过滤、洗涤、干燥得镁铝 LDH。

1.2 LDH 的表征

收稿日期 2001-05-28。收修改稿日期: 2001-07-20。

中国石油化工集团公司资助项目 (No. X59012)。

* 通讯联系人。

** 英国 Exeter 大学化学系。

第一作者 赵芸, 女, 32 岁, 博士研究生, 研究方向: 无机非金属纳米材料。

在日本岛津 XRD-6000 型 X 射线粉末衍射仪上测定 LDH 的 XRD 图, 表征其晶体结构。主要操作条件: 40kV, 20mA, Cu 靶。

用日立 H-800 透射电镜表征 LDH 的晶体形貌。

用 XSP-BM 显微图像分析仪测定 LDH 的粒径及分布。

2 结果与讨论

2.1 非平衡晶化法 LDH 的合成原理

原理: LDH 晶体生长是多相的化学反应。采用常规共沉淀法合成 LDH, 在一定温度下 (100℃) 晶化一定时间后, 受平衡制约, LDH 晶体不再生长, 也就是说要想制备更大尺寸的 LDH 晶粒, 靠延长晶化时间不可能实现。为解决这一问题, 我们采用非平衡晶化法: 首先用全返混爆发式成核反应器, 使盐溶液和碱溶液在短时间内充分接触、瞬间成核, 控制晶化条件, 达到平衡。然后再滴加盐溶液和碱溶液, 控制溶液中金属离子的浓度始终处于过饱和, 并控制反应条件使滴入反应器的离子在原核上沉积, 而不生成新的晶核。众所周知, 低温高浓度的情况下, 晶核生成的速率大于晶体生长的速率。所以控制较高的滴加温度及较慢的滴加速度是非平衡晶化法合成大粒径 LDH 的关键。

非平衡晶化法的实施可采取两种方式: 保持第一步成核条件相同, 调变后期溶液中的离子浓度; 保持后期溶液中补加的离子浓度相同, 调变第一步成核离子浓度。

2.2 非平衡晶化法 LDH 的晶粒尺寸及其分布

表 1 和表 2 列出了非平衡晶化法合成 LDH 的粒径分布结果。从表 1 中可看出, 在第一步成核条件一致时 (样品 A、B、C), 随后期溶液中离子浓度增大即第二步滴加溶质量的增加, LDH 粒径增大。对样品 A、B、C, 第一步成核条件完全相同, 所以各体系中晶核的数量基本一样, 相同的晶化条件下晶化一段时间后, 体系中粒子数目相同, 且晶体生长几乎达到了平衡。此时通过补加原料改变体系中离子的浓度, 促使 LDH 的沉淀溶解平衡向沉淀方向移动, 表现为 LDH 粒子长大; 又由于体系中粒子数目一样, 且滴加时尽量不形成新的晶核, 即在等量 LDH 粒子上沉淀, 这样随离子浓度增大或补加原料量增多, 则 LDH 晶粒尺寸越大。

表 1 非平衡晶化法 LDH 的合成条件及粒径分布

Table 1 Particle Size Distribution of LDH Prepared by Aging Under Non-Equilibrium Conditions					
sample number	preparation conditions		particle size distribution/%		
	[Mg ²⁺] in the first step	[Mg ²⁺] supplied in the second step	< 0.4μm	0.4μm ~ 1.5μm	> 1.5μm
A	0.086mol · L ⁻¹	0.60mol · L ⁻¹	73.8	26.2	0
B	0.086mol · L ⁻¹	1.08mol · L ⁻¹	61.6	38.4	0
C	0.086mol · L ⁻¹	2.00mol · L ⁻¹	56.3	40.9	2.8

表 2 非平衡晶化法 LDH 的合成条件及粒径分布

Table 2 Particle Size Distribution of LDH Prepared by Aging Under Non-Equilibrium Conditions				
sample number	preparation conditions		particle size distribution/%	
	[Mg ²⁺] in the first step	[Mg ²⁺] supplied in the second step	< 0.4μm	0.4μm ~ 1.5μm
A	0.086mol · L ⁻¹	0.60mol · L ⁻¹	73.8	26.2
D	0.857mol · L ⁻¹	0.60mol · L ⁻¹	75.0	25.0
E	1.543mol · L ⁻¹	0.60mol · L ⁻¹	80.9	19.1

表 2 结果表明, 当保持后期溶液中离子浓度相同即第二步滴加溶质量相同时 (样品 A、D、E), 随第一步成核离子浓度提高, LDH 粒径减小。因为成核离子浓度越高, 则晶核生成的数量

多, 晶化 2 小时后, 体系中粒子数目仍较多, 等量的离子在较多的 LDH 粒子上沉淀, 晶粒尺寸自然小。样品 A 和 D 在第一步中成核离子浓度相差大, 所得 LDH 的粒径分布却相差不多, 这可能除了与体系中粒子数目有关外, 还与体系的过饱和度及晶体生长速率有关。

2.3 LDH 的晶体结构

图 1 是 LDH 样品的 XRD 图。从中可见, 非平衡晶化法合成的 LDH 样品同常规平衡晶化法制备的 LDH 一样均具有典型 LDH 的特征衍射峰, 且强度高、峰形尖锐, 说明产物结构规整性强。从表 3 样品的 XRD 结构参数可看出样品衍射峰的各 d 值 d_{003} 、 d_{006} 、 d_{009} 间存在良好的倍数关系, 表明样品具有较为理想的层状结构。

表 3 LDH 的 XRD 结构参数

Table 3 Indexing of XRD Patterns for LDH

sample number	A	B	C	D	E	F
d_{003}/nm	0.7753	0.7695	0.7705	0.7734	0.7718	0.7762
d_{006}/nm	0.3871	0.3856	0.3848	0.3868	0.3863	0.3874
d_{009}/nm	0.2597	0.2589	0.2584	0.2582	0.2586	0.2598
d_{110}/nm	0.1531	0.1529	0.1528	0.1530	0.1530	0.1530
lattice parameter a/nm	0.3062	0.3058	0.3056	0.3060	0.3060	0.3060
lattice parameter c/nm	2.3286	2.3174	2.3153	2.3276	2.3259	2.3304
Mg/Al(mol/mol)	2.60	2.53	2.45	2.57	2.57	2.58

Note: A, B, C, D, E: LDH prepared by aging under non-equilibrium conditions

F: LDH prepared by aging under equilibrium conditions

LDH 属六方晶系, 根据衍射峰指标化和 d 值, 可以计算出晶胞参数 a 和 c ^[6], 参数 a 为相邻两六方晶胞中金属离子间的距离, 参数 c 为晶胞厚度。表 3 列出了晶胞参数的计算结果, 各样品的 c 值约为相应层间距的 3 倍, 表明每个晶胞由 3 层层板组成; 各样品的晶胞参数 a 相近, 表明相邻两八面体中金属离子间的距离相同, 即 Mg/Al 摩尔比相近。上述结果表明非平衡晶化法合成 LDH 并不影响 LDH 的晶体结构和组成。

2.4 LDH 的晶体形貌

图 2 是 LDH 样品的 TEM 照片。从中可看出非平衡晶化法合成的 LDH 样品粒径比平衡晶化法合成的 LDH 样品粒径大, 同时 TEM 照片还清楚地显示出样品的晶粒尺寸顺序: $C > B > A > D > E$, 这与表 1 及表 2 所列的粒径分布测试结果一致, 且随 LDH 晶粒尺寸增大, LDH 晶形趋于完整。

3 结 论

采用非平衡晶化法合成了晶形完整、组成稳定的 LDH 晶体, 可通过控制滴加液中 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 的量在一定范围内调控 LDH 的粒径。

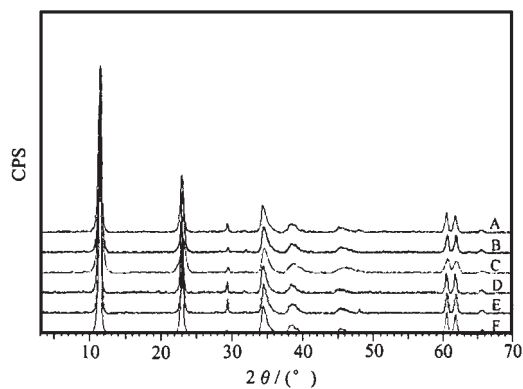


图 1 LDH 的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns for LDH

A, B, C, D, E: LDH prepared using non-equilibrium aging conditions,
F: LDH prepared using equilibrium aging conditions

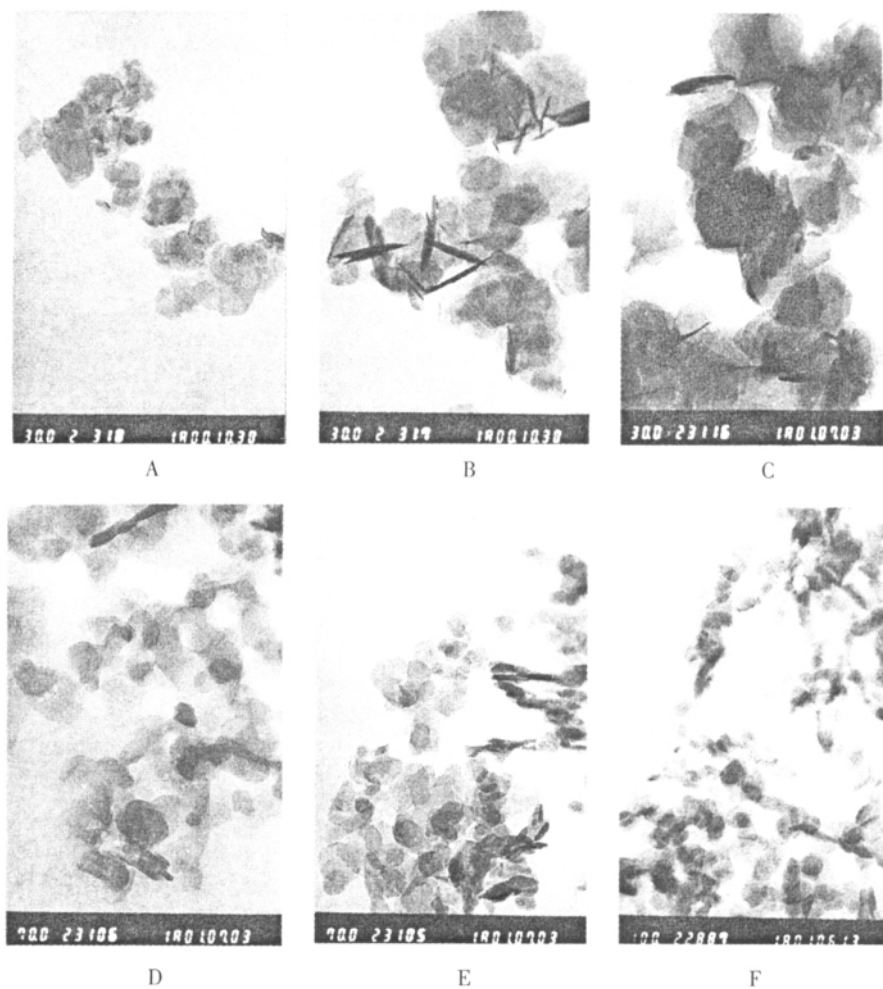


图2 LDH的TEM照片

Fig. 2 TEM micrograph for LDH

A, B, C, D, E: LDH prepared using non-equilibrium aging conditions, F: LDH prepared using equilibrium aging conditions

参 考 文 献

- [1] Cavani F., Trifiro F., Vaccari A. *Catalysis Today*, **1991**, **11**, 173.
- [2] ZHANG Yi-Qing(张亦), DU Yi-Bo(杜以波), DUAN Xue(段雪) et al *Jingxi Huagong(Chinese Journal of Fine Chemicals)*, **1999**, **16**(4), 35.
- [3] Ivereva M. V., Makarov M. G., Kapustin A. E. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1998**, **65**(2), 349.
- [4] Rao K. K., Gravelle M., Valente J. S., Figueras F. *J. Catal.*, **1998**, **173**, 115.
- [5] Kohjiya Shinzo, Sato Toshihiko, Nakayama Takafumi, Yamashita Shinzo. *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **1981**, **2**, 231.
- [6] HAN Shu-Hua, ZHANG Chun-Guang, HOU Wan-Guo, SUN De-Jun, WANG Guo-Ting *Colloid Polym. Sci.*, **1996**, **274**, 860.

- [7] XIE Hui(谢 晖), JIAO Qing-Ze(矫庆泽), Evans D. G., DUAN Xue(段 雪) *Yingyong Huaxue(Chinese Journal of Applied Chemistry)*, **2001**, **18**(1), 68.
- [8] DU Yi-Bo(杜以波), HE Jing(何 静), LI Feng(李 峰), Evans D. G., DUAN Xue(段 雪), WANG Zuo-Xin(王作新) *Beijing Huagong Daxue Xuebao(Journal of Beijing University of Chemical Technology)*, **1997**, **24**(3), 76.
- [9] DUAN Xue(段 雪), JIAO Qing-Ze(矫庆泽) CN00132145. 5

Control of Particle Size of Layered Double Hydroxides using Non-equilibrium Aging Conditions

ZHAO Yun JIAO Qing-Ze LI Feng Evans D. G. ** DUAN Xue*

(Key Laboratory of Science and Technology of Controllable Chemical Reactions, Ministry of Education,
Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Mg/Al-layered double hydroxides(LDH) with different particle size have been prepared using non-equilibrium aging conditions by supplying a solution of $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and a solution containing NaOH and Na_2CO_3 at a later aging stage. It was found that the particle size of LDH could be controlled to some extent by changing the quantities of salt and base added in the second step. Furthermore it was found that LDH samples with a stable composition and increased crystallinity could be synthesized by this method.

Keywords: layered double hydroxides particle size non-equilibrium aging conditions