

研究简报

镁铁和镁铝双羟基复合金属氧化物的结构和性能差异

张 慧 齐 荣 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)

关键词: 镁铁水滑石 镁铝水滑石 结构规整性 程序升温 XRD IR
 分类号: O64

双羟基复合金属氧化物可称之为类水滑石化合物, 通常可以表述为: $[M_1-xM_2^2+M_3^3+(OH)_2] \cdot A^{n-} \cdot n \cdot yH_2O^{[1]}$, 其中 M_2^{2+} 代表二价金属阳离子, 如 Mg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Fe^{2+} ...; M_3^{3+} 代表三价金属阳离子, 如 Al^{3+} 、 Fe^{3+} ...; 下标 x 指金属元素的含量变化, $x = M_2^{2+} / (M_2^{2+} + M_3^{3+})$ (mol/mol), 其变化范围在 0.2 ~ 0.33, 即 $M_2^{2+} / M_3^{3+} = 4/1 \sim 2/1$; A^{n-} 代表层间可交换阴离子, 如 OH^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 等。此类材料的结构由带正电荷的类水镁石 $[M_2^{2+}(OH)_2]$ 层和充满于层间的可交换阴离子和水分子构成。近年来, 将其作为酸吸附剂、催化剂或催化剂载体无论在理论上还是实际应用领域都具有重要的意义^[2-5]。

有关镁铁水滑石和镁铝水滑石各自的合成及结构特征研究较多^[6-8], 然而, 尽管二者结构相近, 但由于三价离子的差异, 其晶体结构规整度明显不同, 而类水滑石化合物的结构和相关的性能与所使用的加热处理是密切相关的, 选用何种水滑石作为催化剂前体所制得催化剂的结构和催化性能将直接受其起始结构和热处理时晶型转变过程的影响, 显然, 研究 MgFe-LDH 和 MgAl-LDH 的起始结构及其在热处理中的结构变化信息将为合成新催化材料 (如磁性催化剂)、镁铁铝三元水滑石及相应多元催化剂提供理论依据。

本文采用晶体结构分析和红外光谱技术比较了 MgFe-LDH 和 MgAl-LDH 的层板及层间结构有序性差异, 用程序升温 X 射线衍射结合 TG-DTA 比较了 MgFe-LDH 和 MgAl-LDH 的热分解性能及其高温焙

烧产物的晶相结构特征。

1 实验部分

1.1 MgFe-LDH 和 MgAl-LDH 的合成

MgFe-LDH 和 MgAl-LDH 的合成采用成核/晶化隔离法^[9, 10]: 称取一定量 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 或 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 溶于去离子水中配成混合盐溶液 (Mg/Fe 和 Mg/Al 摩尔比一致), 另称取一定量 $NaOH$ 和 Na_2CO_3 溶于去离子水中配成混合碱溶液, 将两种溶液迅速于旋转液膜成核反应器中混合^[10], 剧烈循环搅拌 1min, 浆液于一定温度下晶化一段时间, 过滤、洗涤、干燥, 得 MgFe-LDH 和 MgAl-LDH。

1.2 LDH 的表征

LDH 的晶体结构分析在日本岛津 XRD-6000 型 X 射线粉末衍射仪上完成, $Cu K\alpha$ 射线, 管电压 40kV, 管电流 30mA, 扫描速度 $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 扫描范围为 $3^\circ \sim 70^\circ$, 每点计数 4s。程序升温 XRD 分析在日本岛津 XRD-6100 型 X 射线粉末衍射仪上完成, 设定升温程序, 样品在空气气氛中以 $10^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至一定温度, 不冷却即开始扫描, 记录一个谱图后, 按设定程序继续升至下一温度, 直至最高处理温度。 $Cu K\alpha$ 射线, 管电压 40kV, 管电流 30mA, 扫描速度 $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 由于受加热附件云母窗口的限制, 扫描范围为 $5^\circ \sim 55^\circ$, 每点计数 4s。用日立 HITACHI-H-800 型 (加速电压 220kV) 透射电子显微镜表征 LDH 的晶体形貌特征。红外光谱测试用德国

收稿日期: 2002-02-07。收修改稿日期: 2002-04-18。

国家自然科学基金资助项目 (No. 20076003)。

* 通讯联系人。E-mail: duanx@buct.edu.cn

第一作者: 张 慧, 女, 34 岁, 博士, 副教授; 研究方向: 催化化学及无机功能材料。

布鲁克 Vector 22 型傅立叶变换红外光谱仪实现, KBr 压片法, 扫描范围 4000 ~ 400cm⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 LDH 的晶体化学特征

图 1 给出 MgFe-LDH 和 MgAl-LDH 的 XRD 谱图。尽管 [012] 和 [009] 衍射峰有所重叠, 导致 2θ = 32° ~ 36° 之间较宽的信号, 但是 [003]、[006]、[009] 衍射峰还是很容易区别的, 而且 [110] 和 [113] 两个衍射峰在 2θ = 58° ~ 63° 之间清晰可辨, 表明所合成 MgFe-LDH 和 MgAl-LDH 均为单一晶相六方晶型的类水滑石结构。在相同的合成条件下, MgAl-LDH 的各个特征衍射峰均较 MgFe-LDH 高, 似乎表明前者更容易形成结构稳定的晶相。进一步分析表明, 作为层板阳离子组成的函数, MgAl-LDH 和 MgFe-LDH 的晶胞参数是有差别的。MgAl-LDH 的结构参数 *a* 为 0.304nm, *c* 为 2.290nm, 均较 MgFe-LDH (*a* 为 0.311nm, *c* 为 2.351nm) 小, 这可能是由于离子半径较小的 Al³⁺ (0.051nm) 为离子半径较大的 Fe³⁺ (0.065nm) 取代所致。从层板原子密度上讲, MgAl-LDH 的层板原子密度要比 MgFe-LDH 的大。图 2 TEM 照片表明所合成样品均显示类水滑石特征——六方轮廓的片状晶体形貌。

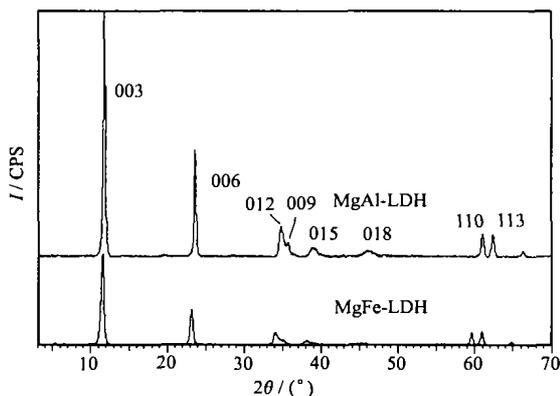


图 1 MgFe-LDH 和 MgAl-LDH 的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of MgFe-LDH and MgAl-LDH

2.2 TG-DTA 分析

图 3 是 MgFe-LDH 和 MgAl-LDH 的 TG-DTA 曲线。类水滑石化合物的热分解曾经得到广泛的研究^[11-13]。一般认为分解经历三个典型的阶段: 失吸附水和层间水, 类水镁石层脱羟基及层间阴离子的脱出。在本研究中观察到两个明显的失重区。先考虑第一失重区, MgFe-LDH 的最大失重在 195℃, 其

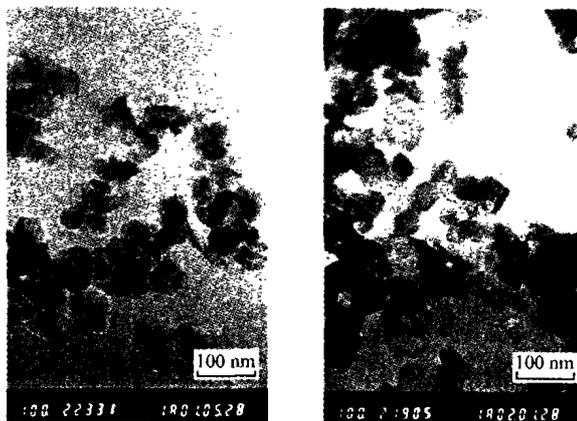


图 2 MgFe-LDH 和 MgAl-LDH 的 TEM 照片

Fig. 2 TEM photos of MgFe-LDH and MgAl-LDH

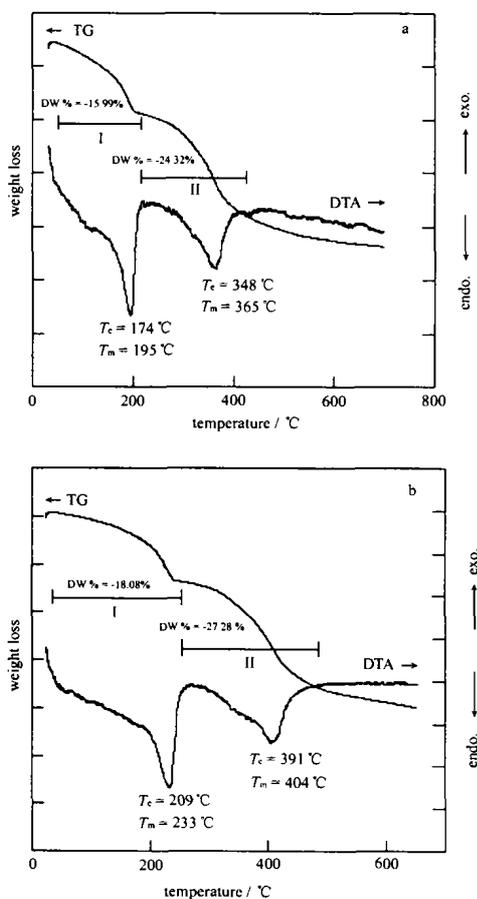


图 3 MgFe-LDH(a) 和 MgAl-LDH(b) 的 TG-DTA 曲线

Fig. 3 TG-DTA curves of MgFe-LDH(a) and MgAl-LDH(b)

DTA 吸热峰的左侧有一弱的肩峰在 175℃, 失重百分数约 15.99; MgAl-LDH 只显示一个吸热峰, 失重 18.09, 峰温为 233℃。由吸热峰的形状可以了解失水动力学的一些信息。可以看出: MgAl-LDH 和

MgFe-LDH 中吸附水和层间水均没有明显的分离, 表明该阶段经历了一个缓慢的连续的失水过程。关于第二失重区, MgFe-LDH 脱羟基过程始于 348℃, 最大失重在 365℃, 这是一个伴随着层间阴离子 CO_3^{2-} 分解为 CO_2 而脱出的逐渐的脱羟基过程; 而 MgAl-LDH 脱羟基过程始于 391℃, 最大失重在 404℃, 均较 MgFe-LDH 高, 表明 MgAl-LDH 的层板及其层间作用力较 Mg-Fe-LDH 强。第二吸热峰通常较宽, 这是因为 CO_2 和层板羟基的脱出在此阶段同时进行。据文献报道^[14, 15], 起始先脱出 CO_2 , 随后脱离层板羟基。事实上, 直到 600℃ TG 曲线才渐趋稳定。

2.3 层间结构对称性分析

为了进一步了解 LDH 的结构特征, 对所得样品进行红外表征 (见图 4), 可以看出: MgFe-LDH 和 MgAl-LDH 均在 3480cm^{-1} 和 1630cm^{-1} 附近各有一宽的吸收峰, 峰形相似, 分别是由 H_2O 分子的伸缩振动和弯曲振动引起的, 这是由于颗粒表面吸附水

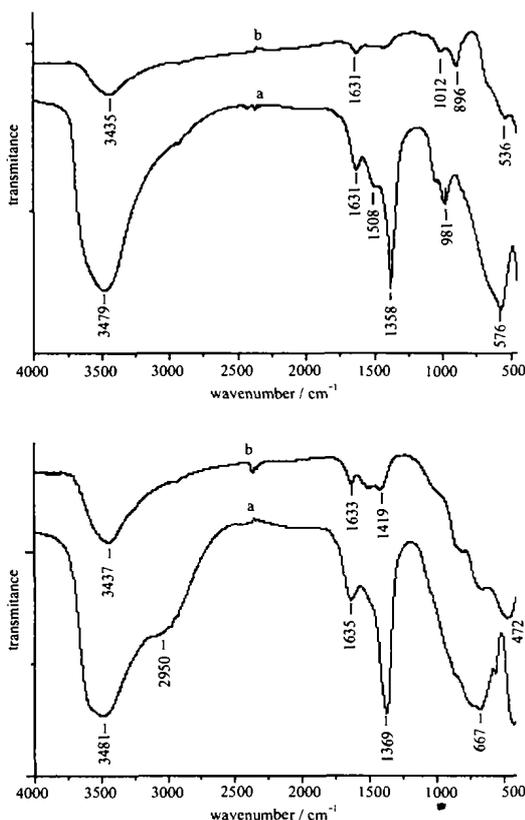


图 4 Mg-Fe-LDH(上)和 Mg-Al-LDH(下)的红外光谱图

Fig. 4 IR spectra of Mg-Fe-LDH (up) and Mg-Al-LDH(down)

a: LDH, b: calcined

和层间空隙插入相当数量的 H_2O 分子的缘故。与自由状态 $-\text{OH}$ ($\sim 3600\text{cm}^{-1}$) 相比, 层间水分子可能与层间阴离子和/或层板羟基之间发生氢键作用, 因而此峰向低波数位移。 2950cm^{-1} 处的谱峰为 $\text{CO}_3^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 之间以桥接模式作用所致^[16], 而 MgAl-LDH 此峰较 MgFe-LDH 显著似乎表明前者 $\text{CO}_3^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 之间桥接作用强于后者, 这种作用很可能有利于 CO_3^{2-} 在 MgAl-LDH 层间以有序的对排列方式稳定存在。 1369cm^{-1} 处的谱峰归属为 $\text{CO}_3^{2-}-\nu_3$ 振动模式, 与 CaCO_3 中 CO_3^{2-} 的吸收峰位置 (1429cm^{-1}) 相比, ν_3 振动频率向低波数方向发生了很大的位移, 表明层间插入的 CO_3^{2-} 离子与层间水分子间存在着强氢键作用。从图中可清晰地看出, MgAl-LDH 中此峰为一较为对称的单峰, 而 MgFe-LDH 在 $1492\sim 1508\text{cm}^{-1}$ 范围内有一个明显的肩峰, 这似乎表明 MgAl-LDH 层间 CO_3^{2-} 的排列比较规整, 对称性高。尽管 MgAl-LDH 和 MgFe-LDH 层间 CO_3^{2-} 都有可能与层间水分子和/或层板阳离子间存在某种相互作用, 导致层间 CO_3^{2-} 的排列对称性降低, 但是由于 Fe-O 键能 ($\sim 390\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 明显比 Al-O 键能 ($\sim 511\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 小, 而 Fe^{3+} 离子半径 (0.065nm) 又比 Al^{3+} (0.051nm) 大, 从而导致 MgFe-LDH 的层板原子密度比 MgAl-LDH 小, 这种略显松弛的层板结构使其层间水分子和 CO_3^{2-} 排列的有序性显著降低, 反映在 IR 谱图上 $\text{CO}_3^{2-}-\nu_3$ 吸收峰发生了分裂。Klopprogge^[17] 在研究 NiAl-LDH 时给出了类似的解释。

$557\sim 587\text{cm}^{-1}$ 处吸收峰归属于阳离子 (Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+}) 的晶格振动, 722cm^{-1} 附近吸收峰归属于 Al-OH 或 Fe-OH 转型吸收峰。MgAl-LDH 在 667cm^{-1} 处吸收峰为 $\text{CO}_3^{2-}-\nu_4$ 振动吸收峰, MgFe-LDH 则没有, 再次表明 MgAl-LDH 层间 CO_3^{2-} 排列的有序性。高温焙烧后层间水分子和 CO_3^{2-} 红外吸收峰减小或消失, 晶格振动向低波数位移近 $\sim 50\text{cm}^{-1}$, 表明形成了复合氧化物 MgFe(O) 和 MgAl(O)。

2.4 LDH 的热分解性能及其分解产物的结构特征

2.4.1 MgFe-LDH 的晶相转变行为

图 5 为 MgFe-LDH 的程序升温 XRD 谱图。可以看出, 随着煅烧温度的提高, 表征 MgFe-LDH 层状结构的特征晶面 [003] 的衍射峰强逐渐减弱, 至 200°C 仅剩下一既宽又低的衍射峰, 且 d_{003} 值减小, 与热分析结果对照, 表明该阶段 MgFe-LDH 层间水

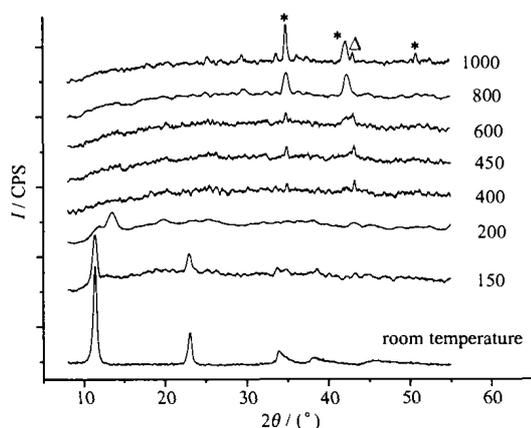


图 5 MgFe-LDH 的程序升温 XRD 谱图

Fig. 5 Temperature programming XRD patterns of MgFe-LDH
*: MgFe₂O₄; Δ: MgO

脱出, 至 400℃ 出现弱的 MgO 的特征衍射峰, 且出现微弱的镁铁尖晶石衍射峰, 450℃ MgO 及镁铁尖晶石的特征衍射峰均有所增强, 至 800℃ 镁铁尖晶石衍射峰明显增强, 而 MgO 的特征衍射峰有所降低, 至 1000℃ 镁铁尖晶石衍射峰十分显著, 而 MgO 的特征衍射峰相对较弱, 但始终未见到铁氧化物的衍射峰, 表明铁氧化物可能以无定形态存在于镁铁尖晶石及 MgO 的晶格之中。[003] 晶面晶面间距 d_{003} 值随煅烧温度的变化总结于表 1。可以看出, 随着煅烧温度的提高, d_{003} 值逐渐减小, 显示层间间隙水及阴离子脱出后层间空间的收缩。

表 1 MgFe-LDH 程序升温 XRD 结构参数

Table 1 Temperature Programmed XRD Structure Parameters of MgFe-LDH

treating temperature/°C	room temperature	150	200
d_{003}/nm	0.7837	0.7790	0.6602
$2\theta_{1003}/(^{\circ})$	11.28	11.3491	13.40
$\text{FWHM}_{1003}/(^{\circ})$	0.5443	0.6683	1.2000
lattice parameter c/nm	2.3511	2.3370	1.9806
particle size in c direction/nm	14.73	12.00	6.74

2.4.2 MgAl-LDH 的晶相转变行为

图 6 为 MgAl-LDH 的程序升温 XRD 图。可以看出, 随着煅烧温度的提高, 表征 MgAl-LDH 层状结构的特征晶面 [003] 的衍射峰峰强逐渐减弱宽化, 然而与 MgFe-LDH 不同的是, 至 300℃ 仍然能看到 [003] 晶面的特征衍射峰, 直至 400℃ 方基本消失, 400℃ 以后 MgO 的特征衍射峰逐渐增强, 至 500℃ 出现弱的镁铝尖晶石衍射峰, 至 1100℃ 镁铝尖晶石衍射峰

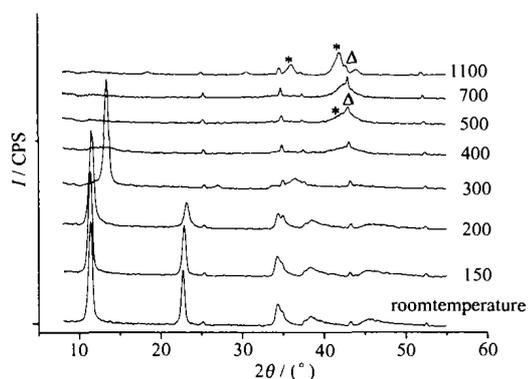


图 6 MgAl-LDH 的程序升温 XRD 谱图

Fig. 6 Temperature programmed XRD patterns of MgAl-LDH
*: MgAl₂O₄; Δ: MgO

十分显著, 而 MgO 的特征衍射峰相对较弱。

表 2 给出了 [003] 晶面晶面间距 d_{003} 值及沿 [003] 晶面垂直方向的晶粒尺寸随煅烧温度的变化情况。可以看出, 随着煅烧温度的提高, d_{003} 值逐渐减小, [003] 晶面衍射峰逐渐宽化, 晶粒尺寸逐渐变小, 这是由于煅烧过程中 MgAl-LDH 逐渐脱除吸附水及层间间隙水所致。

以上研究表明, MgFe-LDH 和 MgAl-LDH 的程序升温焙烧过程可大致划分为三个阶段。首先是 LDH 脱除水分和结构羟基并释放 CO₂, 层状结构被破坏的过程; 然后是 MgO 与 Fe₂O₃ 或 Al₂O₃ (这两种物质很可能为无定形态, XRD 未检测到) 复合氧化物的生成和成长过程; 第三阶段是复合氧化物通过固相反应生成镁铁或镁铝尖晶石的过程。但是由于层板金属阳离子不同, 导致两种水滑石的热分解行为有一定差异, MgFe-LDH 在 200℃ 时层状结构已经很不明显, 而 MgAl-LDH 在 300℃ 时依然保持较有序的层板, 这种差异可归因于 Fe-OH 和 Al-OH 键能的不同, 它们分别为 390 kJ · mol⁻¹ 和 511 kJ · mol⁻¹, Fe-OH 的键能小, MgFe-LDH 于较低温度即可脱除层板羟基, 所以 MgFe-LDH 的热稳定性要比 MgAl-LDH 低得多, 这与热分析结果是一致的。固相反应生成尖晶石的过程较为复杂, 涉及到反应物的分解和重组过程, 相比而言, MgFe-LDH 比 MgAl-LDH 更易于形成尖晶石结构, 前者在 400℃ 就有镁铁尖晶石生成, 1000℃ 时其特征峰已经很明显, 后者需要在 500℃ 才能生成镁铝尖晶石物相, 这是由于铁氧化物的稳定性要低于铝氧化物, 因而能够

表 2 MgAl-LDH 程序升温 XRD 结构参数

Table 2 Temperature Programming XRD Structure Parameters of MgAl-LDH

treating temperature/°C	room temperature	150	200	300
d_{003}/nm	0.7760	0.7789	0.7677	0.6598
$2\theta_{(003)}/(^{\circ})$	11.4000	11.3513	11.5173	13.4082
$\text{FWHM}_{(003)}/(^{\circ})$	0.3764	0.5827	0.6689	0.6107
lattice parameter c/nm	2.3280	2.3367	2.3031	1.9794
particle size in c direction/nm	21.00	13.76	12.00	13.24

在较低温度下发生分解, 进而与氧化镁的分解产物发生作用, 形成尖晶石物相。可见 MgAl-LDH 的热稳定性高于 MgFe-LDH, 而 MgFe-LDH 与 MgAl-LDH 相比在较低的温度下即可形成尖晶石物相。

3 结 论

(1) 相同的合成参数下 MgAl-LDH 比 MgFe-LDH 更易于形成, 且前者结构更为规整、有序;

(2) MgAl-LDH 层间 CO_3^{2-} 排列对称性比 MgFe-LDH 高;

(3) MgAl-LDH 的热稳定性高于 MgFe-LDH, 而 MgFe-LDH 比 MgAl-LDH 更易于形成尖晶石结构。

致谢: 作者对烟台大学徐秀峰老师热心帮助完成程序升温 XRD 测试表示衷心感谢。

参 考 文 献

[1] Allmann R. *Acta Crystallogr., Sect. B.*, **1968**, **24**, 972.
 [2] Taylor H. F. W. *Mineral Mag.*, **1973**, **39**, 377.
 [3] Miyata S. *Clays Clay Mineral*, **1975**, **23**, 369.
 [4] Clearfield A. *Comment Inorg. Chem.*, **1990**, **10**, 89.
 [5] Cavani F., Trifiro F., Vaccari A. *Catalysis Today*, **1991**,

11, 173.
 [6] Pinnavaia T. J., Raythatha R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, **101**, 6891.
 [7] ZHAO Yun(赵芸), HE Jing(何静), JIAO Qing-Ze(矫庆泽), DUAN Xue(段雪) et al *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **2001**, **17**, 573.
 [8] Ivereva M. V., Makarov M. G., Kapustin A. E. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1998**, **65**, 349.
 [9] DUAN Xue(段雪), JIAO Qing-Ze(矫庆泽), LI Lei(李蕾) *CN99119385.7*.
 [10] DUAN Xue(段雪), JIAO Qing-Ze(矫庆泽) *CN00132145.5*.
 [11] Constantino V. R. L., Pinnavaia T. J. *Inorg. Chem.*, **1995**, **34**, 883.
 [12] McKenzie Andrew L. *J. Catal.*, **1992**, **138**, 547.
 [13] Bellotto M., Renours B., Caluse O., Lynch J., Bazin D., Elkaim E. *J. Phys. Chem.*, **1996**, **100**, 8535.
 [14] Rao K. K., Gravelle M., Valente J. S., Figueras F. *J. Catal.*, **1998**, **173**, 115.
 [15] Pestic L., Salipurović S., Marković V., Vucenc D., Kagunya W., Jones W. *J. Mater. Chem.*, **1992**, **2**, 1069.
 [16] Titulaer M. K., Jansen J. B. H., Geus J. W. *Clays Clay Mineral*, **1994**, **42**, 249.
 [17] Klopogge J. T., Frost R. L. *J. Solid State Chem.*, **1999**, **146**, 506.

Studies on Structures and Properties of MgAl and MgFe Layered Double Hydroxides

ZHANG Hui QI Rong DUAN Xue*

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

Layered Double Hydroxides MgFe-LDH and MgAl-LDH have been prepared by the method involving separate nucleation and ageing steps. The structure analyses for these two materials show that the values of the parameters both *a* and *c* of MgAl-LDH are smaller than that of MgFe-LDH though their structures are similar, and MgAl-LDH with higher crystallinity is more easily formed than MgFe-LDH in the same preparing conditions. The IR analyses manifest that the structures of layer sheets and the orderings of the anions in the interlayer regions of MgAl-LDH are more regular than that of MgFe-LDH. The temperature programmed XRD analyses reveal that the diffraction peak of 003 reflections for MgAl-LDH could be seen after calcining at 300°C, while this peak for MgFe-LDH disappears after calcining at 200°C. Together with the TG-DTA analysis it can be concluded that the thermal stability of MgAl-LDH is obviously higher than that of MgFe-LDH.

Keywords: MgFe-LDH MgAl-LDH structure orderings temperature programmed XRD