

水滑石晶体长厚比及晶粒尺寸控制方法研究

冯 桃 李殿卿 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)

关键词: 层状双金属氢氧化物 过饱和度 晶粒尺寸 晶化
分类号: O611.4

层状双金属氢氧化物 (Layered Double Hydroxides, 简称 LDH) 是一类重要的无机晶体材料, 因其具有层状结构以及层板元素的可调控性和层间阴离子的可交换性, 在催化、离子交换、吸附、医药^[1-8]等方面具有广泛的用途, 已受到人们越来越广泛的关注。近年来, 随该类材料应用领域的不断拓展, 在许多情况下要求 LDH 晶体具有小的粒径尺寸, 以便最大限度地发挥其功能性。例如将 LDH 作为阻燃剂^[9]使用, 小粒径粉体可增强与聚合物基材的相容性, 提高材料的阻燃、抑烟和力学性能。另一方面, 因 LDH 具有层状结构, 在复合材料中其层板能有效阻隔一些象增塑剂一类的功能性小分子的迁移, 可对复合材料的性能起稳定作用, 因此研究具有大长厚比和小粒径 LDH 的制备方法是有意义的。

对于晶体材料有两个过程的制备条件会直接影响晶体的晶粒大小和粒径分布, 其一是成核过程条件, 另外是晶化条件。前人曾向晶化介质中加入乙醇等有机溶剂, 通过改变固-液界面张力, 以制备小粒径的晶体材料, 但是这种方法使用了新的原料, 不具有广泛的应用价值。本实验室在前期对层状无机功能材料的研究中, 利用创制的成核/晶化隔离法^[10]已成功地制备出了粒径小于 100nm 的 LDH 晶体^[11], 本文根据固-液平衡移动和晶体生长动力学理论, 通过改变晶化条件, 调变晶化过程的过饱和度对制备更小粒径、较大长厚比的 LDH 进行研究, 以期得到一种简便的 LDH 可控制备方法。

1 实验部分

1.1 成核浆液的制备

称取 30.77 g (0.12 mol) $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和 15.01 g (0.04 mol) $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 溶于 75 mL 水中配成混合盐溶液; 称取 10.30 g (0.258 mol) NaOH 和 8.48 g (0.08 mol) Na_2CO_3 溶于 75 mL 水中配成混合碱溶液。将两种溶液分别以一定流速加入旋转液膜反应器^[12]中, 利用反应器中转子和定子之间产生的巨大剪切力, 使反应物充分作用, 从而形成含大量晶核的白色浆液。

1.2 改变晶化过饱和度制备 LDH

将上述体积约 190 mL 的成核浆液置于 500 mL 三口瓶中, 升温至回流温度进行晶化, 并分别在过程中的不同时刻开始滴加一定量的水以考察过饱和度的变化对粒子尺寸和晶体长厚比的影响。滴加水的持续时间为 3 h。滴加完毕后, 继续在 100°C 晶化并使总的晶化时间控制在 13 h。反应产物经过滤、洗涤、100°C 干燥得样品。

1.3 表征方法

日本岛津 XRD-6000 型 X-射线粉末衍射仪表征 LDH 的晶体结构。 $Cu K\alpha$ 光源 ($\lambda = 0.1542 \text{ nm}$), 电压 40 kV, 电流 20 mA, 扫描速度 $5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。

日立 H-800 型透射电镜仪观察样品的粒子形貌。

收稿日期: 2002-07-14。收修改稿日期: 2002-09-09。

北京市基金资助项目 (No. 2002016)。

* 通讯联系人。E-mail: duanx@mail.buct.edu.cn

第一作者: 冯桃, 女, 25 岁, 硕士; 研究方向: 无机功能材料。

2 结果与讨论

2.1 晶化时间对 LDH 晶体生长的影响

LDH 是层状无机晶体材料,其成核和晶体生长过程都应遵循晶体形成的一般规律。成核后晶体的生长是原子在晶核内重排和液相组分向晶体表面聚集的复合过程。有时后者的影响更为显著,因为在晶核形成之后和晶化过程初期,溶液仍处于较高的过饱和状态,液相中的剩余有效组分继续向晶体表面聚集从而使晶体得到生长和发育,最终在晶体与溶液之间建立热力学平衡。过饱和度就是晶体生长的推动力。

镁铝 LDH 属六方晶系,在 XRD 谱图上 [003] 与 [110] 晶面特征衍射峰位置分别对应着层板间距和层板元素的排列情况,它们的衍射峰强度大小反映了晶体的结晶度和晶体的完整性。按前述原料配比在旋转液膜反应器快速成核以后,在不加水稀释的情况下使成核浆液在 100℃ 搅拌晶化,过程中于不同时间取样,在分去母液后洗涤、干燥得到一系列不同晶化程度的 LDH 样品。由 XRD 分析其晶体结构,并认为晶化 24h 时各衍射峰达到最大值(100%),不同晶化时间所得样品 [003] 与 [110] 晶面衍射峰的相对强度曲线分别如图 1a、b 所示。可以看出,在晶化开始到晶化 6h 这段时间晶体结构的变化最为显著,在晶化 10h 后晶体结构已基本完整。因此,向晶化反应体系加水以改变晶化过饱和度进而达到控制晶粒尺寸的目的,晶化初期的 6h 是十分关键的。

2.2 加水稀释对 LDH 晶粒尺寸的影响

在旋转液膜反应器中快速成核得到成核浆液以后,于晶化过程的不同时刻开始在 3h 时间内缓慢滴加 250mL 水,以考察加水稀释对晶粒尺寸的影响。图 2 示出了晶化刚刚开始、晶化 2h 后和晶化 6h 后缓慢加入 250mL 水稀释制备的 LDH 样品的 XRD 谱图,可以看出,不同时间开始加水稀释均对样品的晶粒尺寸产生了明显影响, [003] 和 [110] 衍射峰的半峰宽数值均有增加,且这种增加幅度随加水稀释时间的提前而显得更加明显。另外,各样品的衍射峰尖耸,基线低平,均具有较好的层状晶体结构。上述实验结果说明,晶化过程中加水稀释反应物,改变了反应体系的过饱和度,减缓了液相组分向晶体表面的聚集速率,从而达到了控制晶体尺寸的目的。从图 2 的 XRD 谱图得到的结构参数列于表 1,其中 d_{003} 、

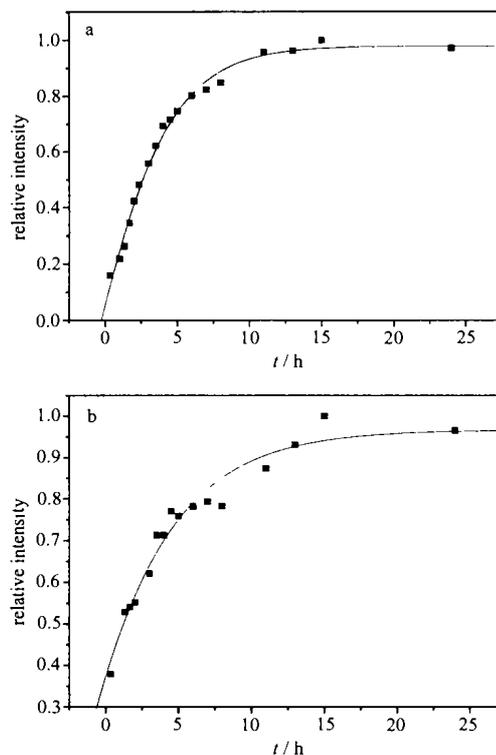


图 1 不同晶化时间所得产物的 XRD 相对衍射强度
Fig. 1 Relative intensities of XRD peaks for the samples obtained after different crystallizing times
a: [003]; b: [110]

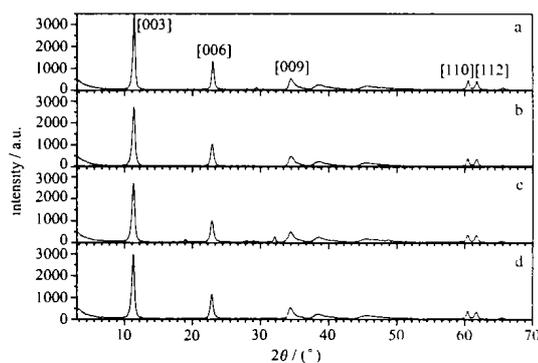


图 2 不同稀释情况下所得 LDH 样品的 XRD 谱图
Fig. 2 XRD patterns of the LDH samples obtained with different crystallizing conditions

- a: without dilution
b: dilution at the beginning of crystallizing
c: dilution at 2h after start of crystallizing
d: dilution at 6h after start of crystallizing

d_{006} 、 d_{009} 和 d_{110} 分别代表各特征衍射峰的晶面间距; $w_{1/2}$ 代表特征衍射峰的半峰宽,与特征衍射峰所代表晶面的几何尺寸相关; a 、 c 为晶胞参数,其中,参数 a 为相邻两六方晶胞中金属离子间的距离,参

表 1 不同稀释情况下晶化所得 LDH 样品的 XRD 结构参数

Table 1 Indexing of XRD Patterns for the LDH Samples Obtained with Different Crystallizing Conditions

structural parameters	crystallizing conditions			
	without dilution	dilution at the beginning of crystallizing	dilution at 2h after start of crystallizing	dilution at 6h after start of crystallizing
d_{003}/nm	0.7759	0.7822	0.7796	0.7835
d_{006}/nm	0.3868	0.3888	0.3886	0.3894
d_{009}/nm	0.2599	0.2609	0.2605	0.2611
d_{110}/nm	0.1530	0.1532	0.1532	0.1532
$w_{1,2}$ for [003]/(°)	0.3680	0.4729	0.4546	0.4469
$w_{1,2}$ for [110]/(°)	0.3200	0.3570	0.3573	0.3483
lattice parameter a/nm	0.3060	0.3064	0.3064	0.3064
lattice parameter c/nm	2.3277	2.3466	2.3388	2.3505
crystallite size in direction a/nm	28.4384	25.4802	25.4613	26.1183
crystallite size in direction c/nm	21.4734	16.7088	17.3819	17.6806
aspect ratio	1.3244	1.5250	1.4648	1.4772

数 c 为晶胞厚度^[1]。从表 1 中的数据可以看出,加水稀释使晶体在层板方向和层板叠合方向的尺寸均减小,但二者减小的幅度有明显差别。 c 方向减小的幅度大于 a 方向,致使层状 LDH 的长厚比呈增加趋势,说明降低晶化过饱和度使固-液平衡移动,对 LDH 层板方向的发育和生长有利,对层板叠合方向不利。

图 3 和图 4 所示的透射电镜照片更直观地显示出了在晶化前 6h 内的不同时期开始加水稀释,所得 LDH 样品的晶体粒子形貌。可以看出,由成核/晶化隔离法可以制备粒子尺寸在 100nm 以下且粒径分布范围很窄的 LDH。加水稀释能有效控制 LDH 晶体生长,晶粒尺寸较不稀释时明显减小。



图 3 成核浆液直接晶化所得 LDH 样品的透射电镜照片
Fig. 3 TEM micrograph of LDH obtained without dilution

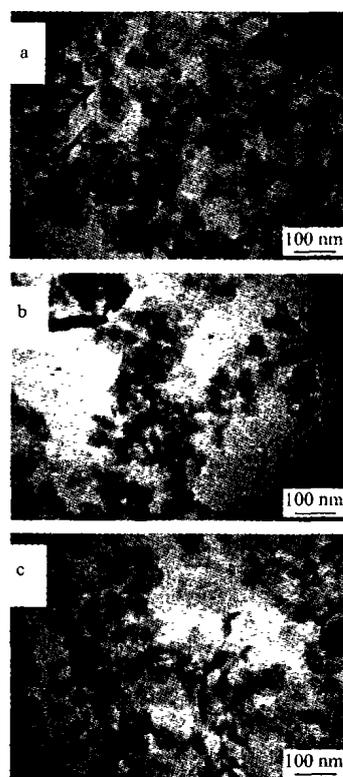


图 4 不同稀释情况下晶化所得 LDH 样品的透射电镜照片
Fig. 4 TEM micrographs of the LDH samples obtained with crystallizing in different diluting conditions
a: dilution at the beginning of crystallizing
b: dilution at 2h after start of crystallizing
c: dilution at 6h after start of crystallizing

2.3 稀释水量对 LDH 晶粒尺寸的影响

按前述原料配比制备成核浆液后,使温度快速升至 100℃ 开始晶化并同时分别在 3h 内分别使 50mL、150mL、250mL 和 300mL 水滴入反应混合物中,最终

表 2 不同稀释水量晶化所得 LDH 样品的 XRD 结构参数

Table 2 Indexing of XRD Patterns for the LDH Samples Obtained by Diluting with Different Amounts of Water at the Beginning of Crystallizing

structural parameters	crystallizing conditions				
	without dilution	dilution with 50mL water	dilution with 150mL water	dilution with 250mL water	dilution with 300mL water
d_{003}/nm	0.7759	0.7730	0.7716	0.7822	0.7805
d_{006}/nm	0.3868	0.3865	0.3864	0.3888	0.3880
d_{009}/nm	0.2599	0.2594	0.2589	0.2609	0.2789
d_{110}/nm	0.1530	0.1531	0.1529	0.1532	0.1531
$w_{1/2}$ for [003]/(°)	0.3680	0.3813	0.4617	0.4729	0.4530
$w_{1/2}$ for [110]/(°)	0.3200	0.3450	0.3417	0.3570	0.2650
lattice parameter a/nm	0.3060	0.3062	0.3058	0.3064	0.3062
lattice parameter c/nm	2.3277	2.3190	2.3148	2.3466	2.3415
crystallite size in direction a/nm	28.4384	26.3753	26.6328	25.4802	34.3325
crystallite size in direction c/nm	21.4734	20.7251	17.1164	16.7088	17.4431
aspect ratio	1.3244	1.2851	1.5556	1.5250	1.9683

得到一系列不同水量稀释晶化的 LDH 样品。这些样品的 XRD 谱图以及根据 XRD 谱图得到的晶体结构参数分别如图 5 和表 2 所示。可以看出,在稀释水量为 50~250mL 时,均能使晶化产物的粒径减小,相比之下在 c 轴方向减小的幅度大于 a 轴方向,因而稀释晶化后使晶体的长厚比较不稀释时呈增加趋势,且这种增加的幅度随加水量的增加而增大。当稀释水量达到 300mL 时,在 XRD 谱图中出现了较为明显的杂晶相, XRD 结构参数对晶粒尺寸的估计数值也产生了偏差。实验结果表明,晶化开始加水稀释且稀释水量为 150~250mL 时,能有效控制 LDH 的晶粒大小,对调节得到大长厚比的 LDH 晶体也具有明显作用。

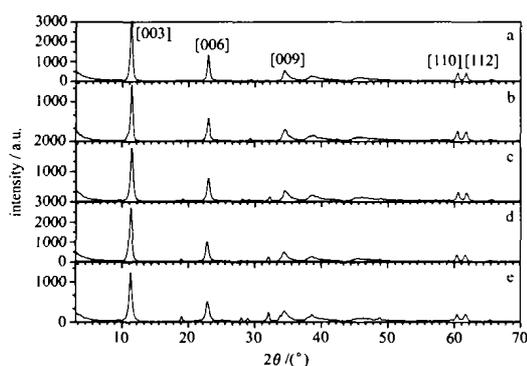


图 5 不同稀释水量晶化所得 LDH 样品的 XRD 谱图
Fig. 5 XRD patterns of the LDH samples obtained by diluting with different amounts of water at the beginning of crystallizing
a: without dilution; b: 50mL; c: 150mL;
d: 250mL; e: 300mL

3 结 论

(1) 以 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 NaOH 和 Na_2CO_3 为原料,在旋转液膜反应器中快速成核后得到成核浆液,分别在晶化过程的不同时期向反应物中加水稀释以改变反应体系的过饱和度,从而减小了晶体生长的驱动力,可制备小粒径、大长厚比的镁铝 LDH。

(2) 在晶化开始后的前 6h 加水稀释,对改变 LDH 晶粒大小和晶体的长厚比是十分关键的,但以晶化初期就开始加水稀释的效果最好,所得层状 LDH 的长厚比最大。

(3) 通过对晶化初期不同加水量对晶化效果的影响进行考察,结果表明,当稀释水量为 150~250mL 时,可制备晶体结构较完整的小粒径、大长厚比的 LDH。

参 考 文 献

- [1] Cavani F., Trifirò F., Vaccari A. *Catal. Today*, **1991**, *11*, 173.
- [2] Reichle W. T. *Chemtech*, **1988**, *30*, 457.
- [3] Schutez A., Bileon P. *J. Solid State Chem.*, **1987**, *68*, 360.
- [4] DU Yi-Bo(杜以波), Evans D. G., DUAN Xue(段雪) *Huaxue Tongbao(Chemistry)*, **2000**, *5*, 20.
- [5] Lagaly G., Beneke K. *Colloid. Polym. Sci.*, **1991**, *269*, 1198.
- [6] Frantisek K., Kveta J., Jan R., David K. *Appl. Clay Sci.*, **2001**, *18*, 71.
- [7] Basile F., Fornasari G., Gazzano M., Vaccari A. *Appl. Clay*

- Sci.*, **2001**, **18**, 51.
- [8] Morato A., Alonso C., Medina F., Cesteros Y., Salagre P. *Appl. Catal. B: Environmental*, **2001**, **32**, 167.
- [9] HUANG Bao-Sheng(黄宝晟), LI Feng(李峰), ZHANG Hui(张慧), JIAO Qing-Ze(矫庆泽), DUAN Xue(段雪), HAO Jian-Wei(郝建薇) *Yingyong Huaxue (Chinese J. Appl. Chem.)*, **2002**, **19**(3), 71.
- [10] DUAN Xue(段雪), JIAO Qing-Ze(矫庆泽), LI Lei(李蕾) CN99119385. 7.
- [11] ZHAO Yun(赵芸), He Jing(何静), JIAO Qing-Ze(矫庆泽), Evans D. G., DUAN Xue(段雪), LU Chun-Hua(陆春华), WANG Zhi-Gang(王志刚) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2001**, **17**(4), 573.
- [12] DUAN Xue(段雪), JIAO Qing-Ze(矫庆泽) CN0013214 5. 5.

Studies on Control of the Aspect Ratio and Particle Size of Hydrotalcite

FENG Tao LI Dian-Qing 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)

Solutions of $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, NaOH and Na_2CO_3 were mixed in a rotating liquid-membrane reactor. The crystal growth process of Mg-Al- CO_3 hydrotalcite was then studied by adding different amounts of water to the resulting slurry during the crystallizing process. The initial 6 hours of the crystallization was found to be the key period controlling crystal growth. Adding 150 to 250mL of water to the reaction system at the beginning of crystallization affords Mg-Al- CO_3 hydrotalcite with relatively small particle size and large aspect ratio.

Keywords: layered double hydroxides supersaturation degree particle size crystallization