

新型 Fe(II) Fe(III) -SO₄²⁻ 水滑石的制备及结构研究

刘俊杰 李 峰 D. G. Evans 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)

采用共沉淀法进行了 Fe(II) Fe(III) -SO₄²⁻ 型水滑石 (FeFe-LDH) 的制备研究, 并利用 X 射线衍射、红外光谱、穆斯堡尔谱和热分析等手段对其晶体结构和稳定性进行了分析。研究表明: 当反应投料物质的量之比 Fe²⁺/Fe³⁺ 介于 2~5 之间, 共沉淀 pH 值控制在 6.5~7.5 之间, 反应温度为 40℃, 反应时间为 2h 时, 可得到晶体结构规整的层状结构产物, 所得产物的层板组成并不随投料比的变化而改变, 基本保持恒定; 且在 FeFe-LDH 层间形成了 SO₄²⁻ 离子与 H₂O 分子的双层排列方式, 从而使层间距增大。

关键词: 铁水滑石 共沉淀 制备 层状结构
分类号: O611.4 O614.81

层状双金属氢氧化物是一种层状结构的材料, 典型的是含碳酸根的镁铝水滑石 [Mg₆Al₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O] (LDH) [1]。当 LDH 位于层板上的 Mg²⁺ 被 Fe²⁺ 取代, Al³⁺ 被 Fe³⁺ 取代后, 可以得到铁水滑石 (FeFe-LDH) [2]。FeFe-LDH 由于其独特的化学组成、结构及性能, 使其能够成为性能优良的新型无机环保材料 [3]。在其晶体结构中由于含有高活性、易被氧化的 Fe²⁺, 赋予了其良好的还原性能。FeFe-LDH 可被应用于还原 NO₃⁻ 和 NO₂⁻ 的反应中, 在此反应体系中, 它能够还原高价态的 N 的 NO₃⁻ 和 NO₂⁻ 离子还原为具有低价态 N 的 NH₄⁺ 离子, 实现 N 的可循环利用 [4]。在强还原条件下, FeFe-LDH 还可作为污水中重金属离子与磷酸根的沉淀剂, 以及硅酸根离子的高效吸收剂。另外, FeFe-LDH 也是制备陶瓷颜料——磁铁矿和赤铁矿的优良前体。

据文献报道当 FeFe-LDH 层间阴离子为 SO₄²⁻ 时, 层板组成中 Fe²⁺/Fe³⁺ 物质的量之比只能在 2~2.5 较小的范围内变化 [5]。本文利用共沉淀法首次合成了层板组成中 Fe²⁺/Fe³⁺ 物质的量比不同于文献报道的硫酸根型 FeFe-LDH, 并详细探讨了合成条件的影响以及结构特征, 为其进一步应用提供了有价值的理论依据。

1 实验部分

1.1 LDH 制备

1.1.1 FeFe-LDH 制备

称取一定量的 FeSO₄·7H₂O 和 Fe₂(SO₄)₃, 用通过 N₂ 气的去离子水配置成溶液 ([Fe²⁺] + [Fe³⁺] = 1.2 mol·L⁻¹), 在某一温度 (20~60℃) 的水浴中 N₂ 气保护的条件下, 滴加 2 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液, 至体系的 pH 值为某一恒定值 (6.5~8.5), 当 pH 值不变时, 停止滴加碱液。反应结束, 将反应液放入冰水中冷却, 然后抽滤, 用通过 N₂ 气的冰水洗涤, 最后用 0℃ 的乙醇洗涤 2 次。室温干燥, 最后放于冰箱中保存。

1.1.2 MgFe-LDH 和 MgAl-LDH 制备

称取一定量的 MgSO₄·7H₂O、Fe₂(SO₄)₃ 和 Al₂(SO₄)₃·18H₂O (或 Fe₂(SO₄)₃), 用去离子水配置成溶液 ([Mg²⁺] + [M³⁺] = 1.0 mol·L⁻¹), 缓慢滴加 2 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液, 至体系的 pH 值为 10.0, 于 100℃ 条件下晶化, 过滤、洗涤、最后于不同温度下干燥。

1.2 LDH 的表征

日本岛津 XRD-6000 型 X 射线粉末衍射仪 (40kV, 30mA, Cu Kα 靶) 测定 LDH 的 XRD 图, 表征

收稿日期: 2003-01-07。收修改稿日期: 2003-05-23。

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: 刘俊杰, 男, 28 岁, 硕士研究生; 研究方向: 无机功能材料。

其晶体结构;北京光学仪器厂 PCT-1A 型差热天平(升温速率 $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)测定样品的 TG-DTA 曲线;穆斯堡尔谱仪表征样品中 Fe(II)和 Fe(III)离子的分布状态及含量,主要操作条件:放射源为 $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$,标准样品为硝普钠(SPN);ULTIMA 型等离子电感耦合光谱测量样品中铁和硫元素的含量;德国 elementar-vario 元素分析仪(载气流速 $20\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$,氧气流速 $20\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$,燃烧管温度 950°C ,还原管温度 550°C)分析产物 H 的含量。

2 结果与讨论

2.1 制备条件的影响

2.1.1 滴定终点 pH 值

在共沉淀制备晶体反应中,不同金属离子沉淀所需 pH 值大小是不同的,因此当反应体系的 pH 值发生变化时,各种金属离子的过饱和度也会发生变化,这将直接影响到各种金属离子共沉淀时的定向排布,从而影响产物的组成和结构。图 1 为在不同滴定终点 pH 值所得产物 FeFe-LDH 的 XRD 谱图。由图可看出,当滴定终点 pH 值介于 $6.5 \sim 7.5$ 之间时,所得产物 XRD 峰的峰形较窄且规则,谱图基线低且平稳,杂峰少,并且产物在 2θ 为 8° 、 16° 和 24° 附近均出现了层状结构所特有的规则衍射峰,即代表 003, 006, 009 晶面的衍射角成倍数关系;在 58° 左右也出现明显的表征层状结构规整性的 110 晶面和 113 晶面的衍射峰^[6],说明产物六方晶型的对称性良好;在 $30^{\circ} \sim 55^{\circ}$ 之间,出现了一系列其它晶面的衍射峰,这充分说明晶体生长得比较完整。可以看出

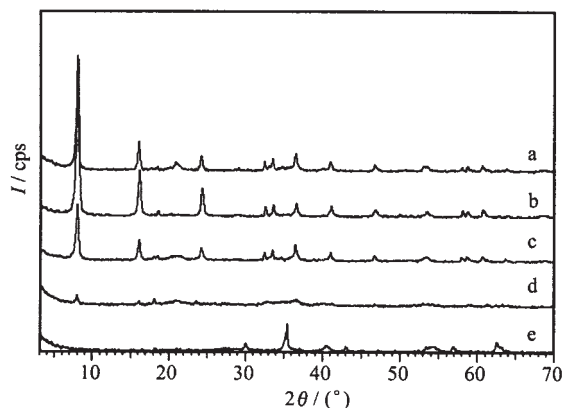


图 1 不同滴料终点 pH 值所得产物的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns for FeFe-LDH synthesized with $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ molar ratios of 5 at 40°C for 2h at different pH of 6.5 (a), 7(b), 7.5(c), 8(d), 8.5(e)

同一特征衍射峰对应的衍射角变化不大,表明在这一用碱量范围内制备得到的 LDH 结晶度较好,晶相比较单一。当滴定终点 pH 值大于 7.5 时, XRD 谱图中 LDH 的特征衍射峰逐渐减弱消失;当 pH 值为 8.5 时,出现了 Fe_3O_4 的特征衍射峰,这是因碱量过大,沉淀速度过快造成的。

FeFe-LDH 属六方晶系,其晶胞参数 c 为晶胞厚度,与层板电荷密度及层间阴离子的大小、排布方式有关^[7]。晶胞参数 a 为相邻六方晶胞中金属离子的距离,反映了 003 晶面的原子排列密度,与该晶面中原子组成比以及层板上原子的半径有关,由其 XRD 数据(表 1)可以看出,随着滴定终点 pH 值的增大,晶胞参数 a 逐渐增大,说明层板中 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 物质的量比逐渐增大(由于 Fe^{2+} 的离子半径大于 Fe^{3+} 的离子半径),这是由于随着 pH 值的增大, Fe^{2+} 的过饱和度提高,从而使 Fe^{2+} 的沉淀速度加快所致。

表 1 不同滴定终点 pH 值所得产物的 XRD 数据

Table 1 Indexing of XRD Patterns of LDH Synthesized in Different Value of pH

pH value	6.5	7	7.5
d_{003}/nm	1.112	1.099	1.109
d_{006}/nm	0.551	0.547	0.550
d_{009}/nm	0.366	0.364	0.366
d_{110}/nm	0.157	0.158	0.159
lattice parameter a/nm	0.314	0.317	0.318
lattice parameter c/nm	3.338	3.298	3.327

2.1.2 反应温度

从图 2 可以看出,当晶化温度为 40°C 时,所得产物的 XRD 峰的峰形较好,且在 2θ 为 58° 左右,有明显的双峰出现,说明产物的对称性良好。当温度较

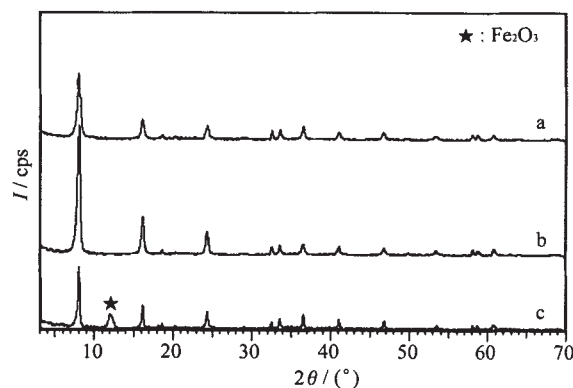


图 2 不同晶化温度所得产物的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns for FeFe-LDH synthesized with $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ molar ratios of 5 for 2h and the pH value for 7 in temperature of 23°C (a), 40°C (b), 60°C (c)

低时(23℃), 出现了层状化合物的特征衍射峰, 且双峰也较为明显, 但衍射峰的强度较低, 此结果表明产物的晶型较差, 结晶度较低。这主要是由于 Fe³⁺ 离子在温度较低时定向排列比较困难所致^[8]。当温度为 60℃ 时, 所得的 FeFe-LDH 已向更稳定的 Fe₂O₃ 转化。

2.1.3 反应时间

图 3 为不同晶化时间所得产物的 XRD 谱图, 可以看出随着晶化时间的延长, 产物衍射峰的强度有所增加, 但变化不大。若继续延长晶化时间, 衍射峰的强度明显降低, 且有 α-FeO(OH) 的衍射峰出现, 这充分说明随着晶化时间的延长, 所合成的 FeFe-LDH 会有晶型的转化。可见对于制备 FeFe-LDH 而言, 过分延长晶化时间, 对产物不利。

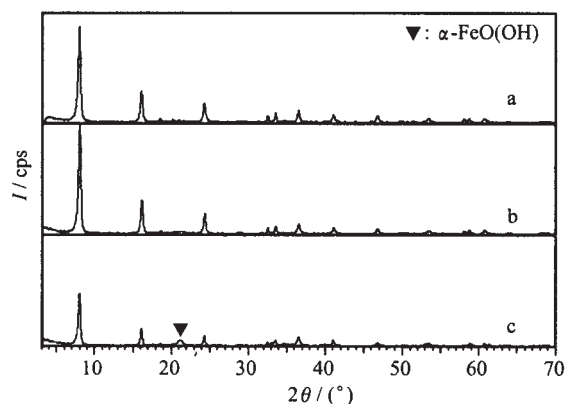


图 3 不同晶化时间所得产物的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns for LDH synthesized with Fe²⁺/Fe³⁺ molar ratios of 5 at 40°C and the pH value of 7 in different times of 0h(a), 2h(b), 4h(c)

2.1.4 Fe²⁺/Fe³⁺ 投料比

图 4 为 Fe²⁺/Fe³⁺ 投料物质的量比分别为 5/1(a)、3/1(b)、2/1(c) 的 FeFe-LDH 的 XRD 谱图。由图可见, XRD 谱图基线低且平稳, 峰形较窄且规则, 所有产物均出现了层状结构所特有的规则衍射峰, 无杂峰, 说明产物晶相单一, 晶体生长得比较完整。同时从 XRD 数据(表 2)可以看出, 当 Fe²⁺/Fe³⁺ 投料比在 2~5 之间时, 晶胞参数 *a* 和 *c* 保持不变。说明在这个投料比范围内, 所合成产物的层板组成是不变的。

2.2 FeFe-LDH 的组成和结构分析

图 5 为产物的 Mössbauer 谱图, 谱图可用 D₁ 和 D₂ 两组峰即 Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 的电四极劈裂峰来拟合, 产物的晶相单一。在室温条件下, 穆斯堡尔谱线 Fe²⁺ 和

表 2 不同配比 FeFe-LDH 的晶胞参数

Table 2 Lattice Parameter of LDH with Different Fe²⁺/Fe³⁺ Molar Ratios

Fe ²⁺ /Fe ³⁺ molar ratio	5/1	3/1	2/1
lattice parameter <i>a</i> /nm	0.317	0.317	0.317
lattice parameter <i>c</i> /nm	3.305	3.305	3.305

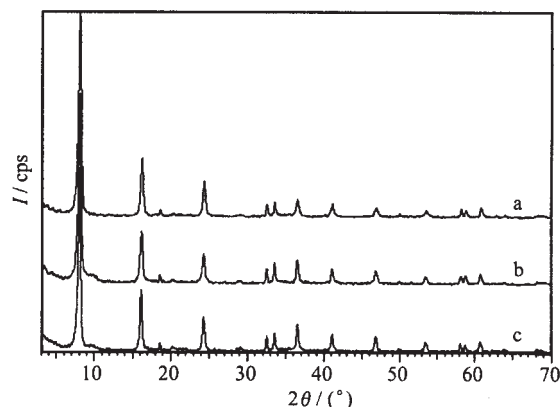


图 4 不同配比 FeFe-LDH 的 XRD 图

Fig. 4 XRD patterns for LDH at 40°C for 2h and the pH value of 7 with different Fe²⁺/Fe³⁺ molar ratios of 5/1(a), 3/1(b), 2/1(c) in stock solution

Fe³⁺ 的电四极劈裂峰面积比与 Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 离子的物质的量之比成正比^[2], 再结合等离子电感耦合光谱数据和元素分析数据可得到样品 a 和 c 的化学组成式分别为 [Fe^{II}_{0.52}Fe^{III}_{0.48}(OH)₂](SO₄)_{0.24} · 3.15H₂O 和 [Fe^{II}_{0.55}Fe^{III}_{0.45}(OH)₂](SO₄)_{0.225} · 2.66H₂O。这一结果说明当 Fe²⁺/Fe³⁺ 投料比为 2~5 之间时, 所得产物的层板组成中 Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 离子的物质的量比仅在 1.1 附近很小的范围内变化, 其层板化学组成基本不变, 这与 XRD 的分析结果也是一致的。由此可见, 在共沉淀制备条件下合成出了不同于文献报道的新的层板组成的 FeFe-LDH。

表 3 样品电感耦合光谱和元素分析数据

Table 3 ICP and Elementary Analysis Data for Sample a and c

LDH	mass percent/%		
	Fe	S	H
sample a	32.98	4.49	4.86
sample c	35.11	4.45	4.55

与 MgAl-LDH^[9] 相比, FeFe-LDH 的 XRD 谱图中衍射峰的位置明显向 2θ 减小的方向移动。这主要是层间 SO₄²⁻ 离子及 H₂O 分子排布方式不同所造成的。表 5 为三种 LDH 的 *d*₀₀₃ 值的比较, 可以看出当

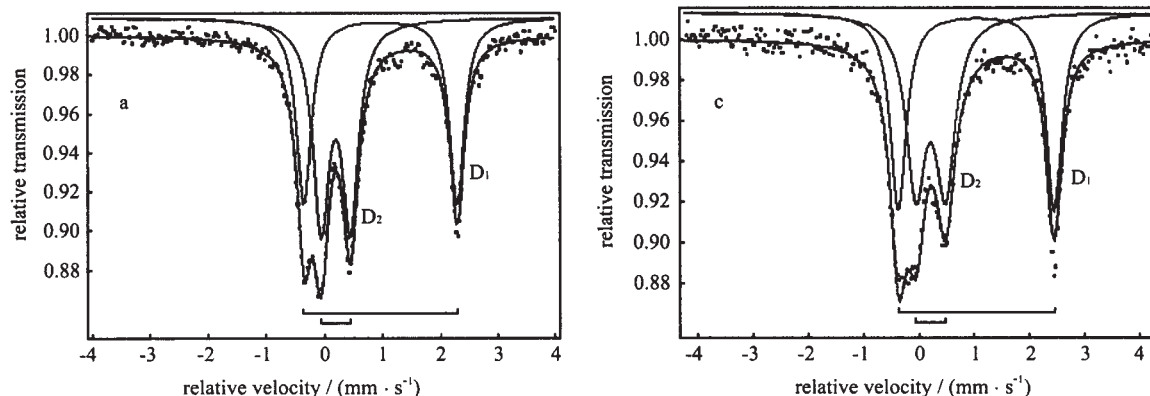


图 5 投料物质的量比分别为 5/1(a)和 2/1(c)所得产物的 Mössbauer 谱图

Fig. 5 Mössbauer spectra of LDH with different $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ molar ratios of 5/1(a), 2/1(c) in stock solution

表 4 产物 a 和 c 的穆斯堡尔谱数据

Table 4 Hyperfine Parameters of Mössbauer for Sample a and c

pick mode	sample a			sample c		
	δ	ΔE	RA	δ	ΔE	RA
D ₁	0.969	2.653	46.05	1.038	2.830	49.11
D ₂	0.191	0.507	53.95	0.210	0.536	50.89

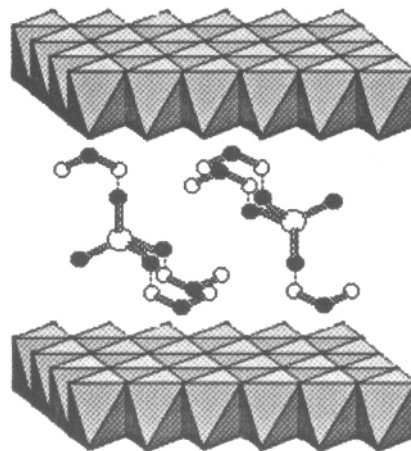
Notes: $\delta(\text{mm} \cdot \text{s}^{-1})$ = isomer shift with respect to that of SPN,
 $\Delta E(\text{mm} \cdot \text{s}^{-1})$ = quadrupole splitting, RA(%) = relative intensity
 area of components.

在室温干燥时, MgFe-LDH 和 FeFe-LDH 的 d_{003} 值明显比 MgAl-LDH 的要大, 其原因主要是由于 M(III) 离子的不同而造成的。我们知道, Fe^{3+} 为过渡金属离子含有空的 d 轨道, 当其介于水滑石层板的正八面体中心时, 能与配体形成较强的配位键, 从而使得层板羟基的极性增强, 能与层间 H_2O 形成较强的氢键, 同时由于 SO_4^{2-} 中氧原子上所带的负电荷较多, 它也会与层间 H_2O 中的氢原子以氢键方式结合, 因此当层间水较多时, H_2O 分子能在层间形成一层稳定的“水膜”, 层间形成 SO_4^{2-} 离子和 H_2O 分子的双层排列方式, 从而使层间距增大, 可以得到如图 6 所示的 FeFe-LDH 可能的层状结构模型图。

表 5 三种 SO_4^{2-} 型 LDH 晶面间距 d_{003} 的比较Table 5 d_{003} Data of Three Hydroxalcalites Intercalated by Sulfate Anions

LDH	d_{003}/nm		
	desiccated in room temperature	desiccated in 40°C	desiccated in 70°C
MgAl-LDH	0.881	0.861	0.861
MgFe-LDH	1.108	0.862	0.847
FeFe-LDH	1.102	—	—

同时, 从表 5 中也可以看到, 当在 70°C 干燥时,

图 6 Fe(II)Fe(III)- SO_4^{2-} LDH 的结构模型Fig. 6 Pattern of Fe(II)Fe(III)- SO_4^{2-} LDH

MgFe-LDH 的 d_{003} 值明显比 MgAl-LDH 的要小。其原因是由于 70°C 干燥后, 产物层间水的数量减少, 此时, 层间的 SO_4^{2-} 离子和 H_2O 分子的双层排列方式已经被破坏, 即层板羟基与层间离子的间接相互作用 (氢键 $\text{OH} \cdots \text{H}_2\text{O} \cdots \text{SO}_4^{2-} \cdots \text{H}_2\text{O} \cdots \text{OH}$) 被破坏, 取而代之的是直接相互作用 (氢键 $\text{OH} \cdots \text{SO}_4^{2-} \cdots \text{OH}$)。我们知道, MgFe-LDH 的层板羟基的极性较 MgAl-LDH 的强, 即 MgFe-LDH 中层间 SO_4^{2-} 离子与层板间的作用力较强, 从而最终使得 MgFe-LDH 的 d_{003} 值较小。

图 7 为 FeFe-LDH 的 TG-DTA 曲线。可以看出 TG 曲线上有两个明显的失重平台, 对应的 DTA 曲线上有两个独立的吸热峰, 曲线上每个吸热峰均对应 LDH 中某种组分的脱除。第一个吸热峰 ($T_{m1} = 75^\circ\text{C}$) 是由于失去结晶水及 Fe^{2+} 离子被氧化引起的, 在对应产物的 IR 谱图中, 在 7950cm^{-1} 和 890

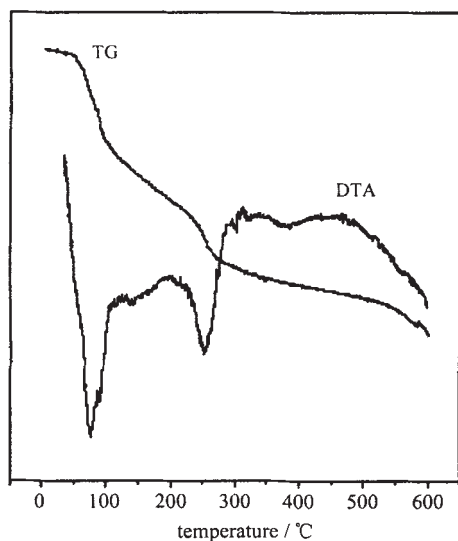


图 7 FeFe-LDH 的 TG-DTA 曲线

Fig. 7 TG-DTA curve for FeFe-LDH

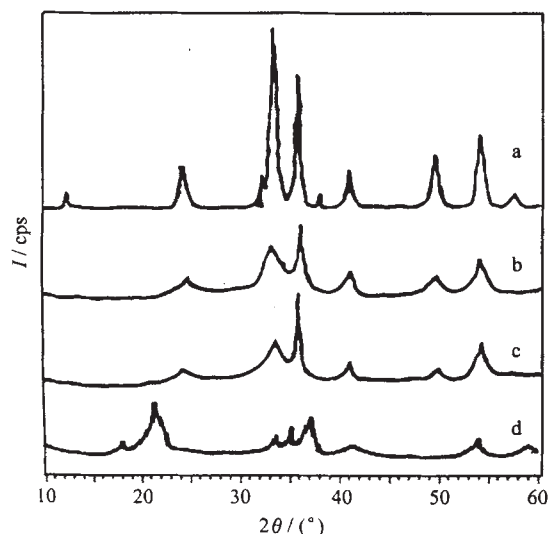


图 8 FeFe-LDH 焙烧产物的 XRD 谱图

Fig. 8 XRD patterns for FeFe-LDH after calcinations at 500 °C (a), 300 °C (b), 200 °C (c) and 75 °C (d)

cm⁻¹ 处, 出现了 α-FeO(OH) 的特征吸收峰^[10], 表明此时 FeFe-LDH 层板中的 Fe²⁺ 离子已全部氧化并转化为 α-FeO(OH)。同时由于 Fe²⁺ 的氧化, 此时 LDH 的层状结构已被破坏, 从其 XRD 谱图可以看出在此阶段对应产物为少量 α-FeO(OH) 和部分无定型产物的混合物。第二个吸热峰 ($T_{m2} = 251^{\circ}\text{C}$) 是无定型产物受热分解, 脱除羟基并进一步转化为 Fe₂O₃ 而引起的。由 XRD 谱图可以看出在这一阶段 (200 ~ 300 °C) 产物已逐渐转化为 Fe₂O₃ 晶体, 从对应产物的 IR 谱图可以看出, 200 °C 焙烧条件下产物的 IR 谱

图中, 在 7950cm⁻¹ 和 890cm⁻¹ 处, 仍有 α-FeO(OH) 的特征吸收峰, 并在 1050cm⁻¹ 出现了 Fe-O-Fe 的伸缩振动吸收峰^[11], 表明此时产物为 α-FeO(OH) 与 Fe₂O₃ 的混合物; 而在 300 °C 焙烧条件下, 所得产物的 IR 谱图中, α-FeO(OH) 的特征吸收峰消失, 且在 600cm⁻¹ 处出现了 Fe-O-Fe 的弯曲振动吸收峰^[11], 表明产物完全转化为 Fe₂O₃ 晶体。随着温度的升高, XRD 谱图中 Fe₂O₃ 晶体特征衍射峰的强度逐渐增强, 说明 Fe₂O₃ 晶型逐渐完善, 生长趋于完全。

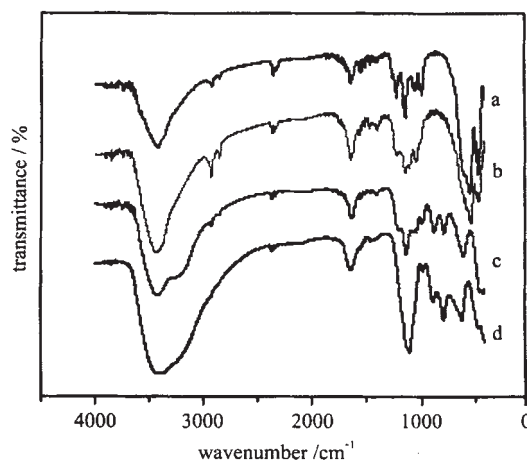


图 9 FeFe-LDH 焙烧产物的 IR 谱图

Fig. 9 IR spectra for FeFe-LDH after calcinations at 500 °C (a), 300 °C (b), 200 °C (c) and 75 °C (d)

此外, 从图 9 可以看出, 1110cm⁻¹ 附近处的 SO₄²⁻ 吸收峰强度随着焙烧温度的升高而减弱, 在 300 °C 以下焙烧的 FeFe-LDH 红外谱图中, 3400cm⁻¹ 和 1350cm⁻¹ 左右的羟基振动吸收峰仍然存在, 表明焙烧后的样品中仍有部分羟基和水存在, 但在 500 °C 焙烧后的产物仍存在羟基的振动吸收峰的原因可能是在测试过程中样品吸水所致。

3 结 论

综上所述, 可以得出以下结论: (1) 采用共沉淀法, 控制滴定终点 pH 值在 6.5 ~ 7.5 之间, Fe²⁺ / Fe³⁺ 投料物质的量之比为 2 ~ 5 之间, 晶化温度和时间分别为 40 °C 和 2h, 可以制备得到晶型较好、结晶度较高的 FeFe-LDH, 且当 Fe²⁺ / Fe³⁺ 投料比介于 2 ~ 5 之间时, 所得产物的层板组成基本不变; (2) FeFe-LDH 层间形成了 SO₄²⁻ 离子与 H₂O 分子的双层排列方式, 从而使层间距增大; (3) FeFe-LDH 随着温度的升高, 其晶型逐渐向 Fe₂O₃ 晶体转化。

参 考 文 献

- [1] Cavani F., Trifirò F., Vaccan A. *Cata. Today*, **1991**, **11**, 173.
- [2] Dissi H., Refait Ph., Génin J.-M. R. *Hyperfine Interactions*, **1994**, **90**, 395.
- [3] Hansen H. C. B. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1994**, **58**(12), 2599.
- [4] Hansen H. C. B., Bender Koch Chr. *Clay Minerals*, **1998**, **33**, 87.
- [5] Génin J.-M. R., Olowe A. A., Refait Ph. et al *Corrosion Science*, **1996**, **38**, 1751.
- [6] ZHAO Yun(赵芸) *Dissertation for Ph. D. Degree*(博士学位论文), Beijing University of Chemical Technology(北
京化工大学), **2002**, 4.
- [7] Prevot V., Forano C., Besse J. P. *J. Mater. Chem.*, **1999**, **9**, 155.
- [8] ZHOU Tong(周彤), LI Feng(李峰), ZHAN Ke-Tao(战可涛), Evans D. G., DUAN Xue(段雪), ZHANG Mi-Lin(张密林) *Huaxue Xuebao (Acta Chimica Sinica)*, **2002**, **60**(6), 1078.
- [9] Constantino V. R. L., Pinnavaia T. *J. Inorg. Chem.*, **1995**, **34**, 883.
- [10] Tamaura Y., Yoshida T., Katsura T. *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **1984**, **57**, 2411.
- [11] JING Su(景苏), LU Xin-Yu(鲁新宇) *Nanjing Gongye Daxue Xuebao (Journal of Nanjing University of Technology)*, **2002**, **24**(6), 52.

Preparation of Fe (II) Fe (III) -SO₄²⁻ Hydrotalcites and Investigation of Its Structure

LIU Jun-Jie LI Feng D. G. Evans DUAN Xue*

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

Fe (II) Fe (III) -SO₄²⁻ hydrotalcites(FeFe-LDH) have been synthesized by the method of coprecipitation at low supersaturation. Such techniques have been used as X-ray diffraction, Infrared spectra, Thermal analysis and Mössbauer spectroscopy to describe its crystal structure and thermal property. The effects of varying reaction conditions on the crystal structure were also investigated. The result shows that well crystallized hydrotalcites were obtained, when Fe²⁺/Fe³⁺ mole ratio is from 3 to 5 in the stock solution, final value of pH, temperature and aging time are 7, 40°C and 2h separately. And the constitute of Fe (II) Fe (III) -SO₄²⁻ hydrotalcites is constant with the change of Fe²⁺/Fe³⁺ mole ratio in stock solution. A double-arranged structure are formed for SO₄²⁻ ions and H₂O molecular in interlayer of hydrotalcites, and this result leads to the increase of lattice parameter *c*.

Keywords: iron (II) -iron (III) hydrotalcites coprecipitation preparation layered structure