

高温水热对 $\text{Mg}_3\text{Al-CO}_3^{2-}$ 水滑石结晶过程的影响研究

苏继新^{*,1} 王晓鹏 潘 齐 屈 文
(山东大学环境科学与工程学院, 济南 250100)

摘要: 采用 XRD、TEM、TG-DTA、TPD 等表征手段研究了高温水热处理过程对镁铝碳酸根水滑石结晶度、晶面衍射相对强度、层间 CO_3^{2-} 阴离子的性质以及高温水热处理恢复得到的镁铝水滑石的晶态结构等性质的影响。结果表明: 水热温度低于 270 °C, 随温度升高, 样品结晶度增加, (003)、(006) 晶面优势生长。HT 样品的分解随水热温度的增加, 脱碳酸根过程向高温区偏移, 并且分解温度区间渐窄。水热有利于 LDO(layered double oxides) 样品的恢复, 热分解产生的 MgO 、 $\text{AlO}(\text{OH})$ 、 MgAl_2O_4 尖晶石相恢复进入水滑石层间结构的顺序为 $\text{MgO} > \text{AlO}(\text{OH}) > \text{MgAl}_2\text{O}_4$ 。

关键词: 高温水热; 水滑石; 结晶

中图分类号: O614.22; O741^{+.3}

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)06-1015-06

Effect of Hydrothermal Conditions on the Crystallization of $\text{Mg}_3\text{Al-CO}_3^{2-}$ Hydrotalcite

SU Ji-Xin^{*,1} WANG Xiao-Peng PAN Qi QU Wen
(School of Environmental Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250100)

Abstract: The effect of hydrothermal treatment conditions on Mg-Al hydrotalcite carbonate crystallization, the relative crystal diffraction intensity, CO_3^{2-} interlayer anion state and the layered double oxides (LDO) reconstruction was studied by XRD, TEM, TG-DTA and temperature program decomposition (TPD). The results showed that the crystallinity of samples increased with hydrothermal temperature and (003), (006) faces grew preferentially when the hydrothermal temperature was lower than 270 °C. The crystallinity of hydrotalcites destroyed when the temperature was higher than 270 °C. The decomposition temperature of the hydrotalcite (HT) to LDO was between 300 °C and 380 °C. The decarbonization process of HT samples treated with higher hydrothermal temperature moved to higher temperature region and the decomposition temperature interval was narrowed down. LDO was easy to reconstruct to hydrotalcite at hydrothermal conditions. MgO in LDO was easier to recover into HT than $\text{AlO}(\text{OH})$ and MgAl_2O_4 .

Key words: hydrothermal temperature; hydrotalcite; crystal

层状双金属氢氧化物, 又称类水滑石化合物或阴离子粘土(LDHs 或 HTLc), 因具有层板阳离子的可调变性和层间阴离子的可交换性, 可应用于环境催化、能源化工、吸附与离子交换等领域^[1-3]。HTLc 的性质及应用与其组成、晶体结构、合成方法紧密相关, 因此有关 HTLc 的合成方法、性质研究也受到了

广泛关注^[4-6]。

$\text{Mg}_3\text{Al-CO}_3^{2-}$ 水滑石是最典型的二元类水滑石, 其合成条件对结晶过程及样品晶体结构的影响, 如反应时间、晶化水量、晶化温度等因素的影响已得到较深入研究^[7-10]。但从已报道的研究结果看, 同样组成的镁铝水滑石的晶体结构参数不尽相同, 如结晶

收稿日期: 2007-02-10。收修改稿日期: 2007-05-10。

山东省优秀中青年科学家科研奖励基金(No.2004BS08010)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: jxsu@sdu.edu.cn; Tel: 0531-88362008

第一作者: 苏继新, 男, 41 岁, 博士, 副教授; 研究方向: 环境催化材料。

度,不同晶面的相对衍射强度之比等结构参数的报道结果相差较大^[11,12],与之对应的水滑石层间结构塌陷与阴离子分解逸出过程缺乏系统研究。通常采用的 TG-DTA 技术研究水滑石的分解过程难以获得层间阴离子分解逸出的定性结果^[13],不能获得样品分解与结晶程度间的关系。本工作利用高温水热技术研究了晶化温度对 $\text{Mg}_3\text{Al}-\text{CO}_3^{2-}$ 水滑石晶胞结构、晶相变化、水滑石焙烧产物层状结构恢复过程的影响,利用程序升温技术和在线 CO_2 非分散红外分析仪研究了不同结晶程度的 $\text{Mg}_3\text{Al}-\text{CO}_3^{2-}$ 水滑石样品的分解过程,得到了高温水热条件下 $\text{Mg}_3\text{Al}-\text{CO}_3^{2-}$ 水滑石的晶体结构及热稳定性变化,比较了焙烧产物中不同物相的再恢复过程。

1 实验部分

1.1 $\text{Mg}_3\text{Al}-\text{CO}_3$ 的合成及高温水热处理

1.1.1 HT 样品的制备

HTLc 的合成用共沉淀方法进行^[14,15]。按照 $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}$ 比例 3:1 盐溶液总浓度 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 将金属硝酸盐配成混合盐溶液 250 mL,另配制 $\text{NaOH } 1.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的混合碱溶液 250 mL。保持盐溶液以 $8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 速度滴入盛有 300 mL 蒸馏水的烧杯中,剧烈搅拌,同时调节碱溶液速度使 pH 基本保持恒定。30 min 滴加完毕后继续搅拌陈化,最后经过滤、洗涤,得前驱体。

将制得前驱体分别在 100、150、200、270、380 $^{\circ}\text{C}$ 下进行水热处理得水滑石样品(记为 HT-number,后面数字为水热温度)。将前驱体加少量水盛于水热罐中在烘箱中完成 100 和 150 $^{\circ}\text{C}$ 的水热处理,水热时间 5 h;将前驱体加水置于高压反应釜中完成 200、270、380 $^{\circ}\text{C}$ 的水热处理,水热时间 20 min;取同一前驱体制备水相超临界干燥(380 $^{\circ}\text{C}$, 2.7 MPa)样品。

1.1.2 LDO 及 LDOR 样品的制备

将样品置于管式炉中, N_2 保护条件下焙烧 2 h 得镁铝氧化物(记为 LDO-number,后面数字为焙烧温度)。将不同温度焙烧的产物置于水热罐于不同温度下进行水滑石的恢复,常温恢复时间 4 d,100 $^{\circ}\text{C}$ 和 150 $^{\circ}\text{C}$ 恢复时间 8 h(记为 LDOR-number-number,第 1 个数字为焙烧温度,第 2 个为恢复温度)。

1.1.3 样品的 TPD 分析

程序升温分解(TPD)研究采用自制管式炉(最大电流 15 A,3 kW/220 VAC)加热,利用武汉四方公司

的红外 CO_2 分析仪检测样品分解释放的 CO_2 量,研究样品的程序升温分解性能(采用济南德洋特种气体公司高纯氮为载气,载气流量由北京七星华创公司 D08-1D/ZM 流量控制仪控制,厦门宇光电子技术研究所 AI-708PB 型温控仪控制升温)。

将适量样品置于长 50 cm 内径 10 mm 石英管中,样品两端用石英棉塞住防止被载气吹跑,通 N_2 15 min 净化管路后开始升温,同时开始 CO_2 的监测,升温速度 $10 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,载气速度 $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。以时间为横坐标,分别以逸出 CO_2 量和温度为纵坐标作图分析 CO_2 逸出与温度关系。

1.2 水滑石的表征

利用 XRD、TG-DTA、TEM、程序升温分解(TPD)对样品的结构和性质进行表征。XRD 表征由 Rigaku 公司的 D/MAX-rA 型 X 射线衍射仪完成(Cu 靶,加速电压 40 kV、电流 50 mA,Ni 滤波片滤波,滤波狭缝 DS 0.5 $^{\circ}$ 、SS 0.5 $^{\circ}$ 、RS 0.5 $^{\circ}$, $\lambda=0.15418 \text{ nm}$,扫描速率 $8^{\circ} \cdot \text{min}^{-1}$,扫描范围 $2^{\circ} \sim 70^{\circ}$,闪烁计数器记录强度信号,信号采集由东南大学 X 射线衍射仪数据采集与分析系统完成);利用日本电子公司 JEM-100CX II 型透射电镜观察样品的形貌(加速电压 100 kV);样品的热分析(TG-DTA)由美国 TA 公司 SDT Q600 完成(以 $10 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率由室温升至 1000 $^{\circ}\text{C}$,参比物为 Al_2O_3 ,样品净化流为 $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的高纯氮气)。

2 结果与讨论

2.1 水滑石水热合成结果与分析

2.1.1 HT 样品 XRD 分析

图 1 的 XRD 图可以看出,不同水热温度合成的样品均具有良好的水滑石晶体结构,且结晶程度较

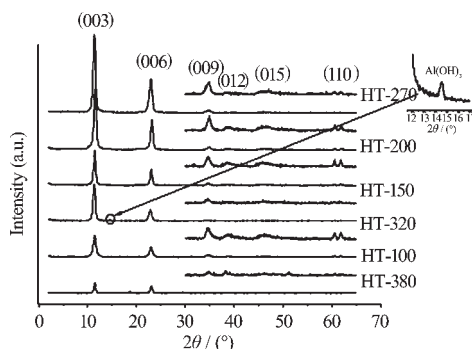


图 1 不同水热温度样品 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the samples treated with various hydrothermal temperatures

好,与文献报道一致^[12]。但不同水热温度合成样品的衍射峰强度变化不同,(003),(006) 面衍射强度随水热温度的变化明显,样品其他高指数晶面衍射强度的变化相对较小。

从图 1 和表 1 可以看出随水热温度的升高,HT 样品在(003)和(006)处的衍射强度呈明显递增趋势, AI_{003} 、 AI_{006} 数值依次增加。水热温度到 270 ℃时,衍射强度达到最大,说明随水热温度的增加,样品结晶程度在逐渐增强。温度继续升高,样品衍射峰高度开始下降,320 ℃水热样品开始有 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 杂相晶体出现,说明水热温度升到一定程度后,水滑石晶体结构

开始受到高温破坏,层间阴离子逐渐脱去,形成 MgO 、 $\text{AlO}(\text{OH})$ 等氧化物相。

表 1 结果比较不同水热温度下水滑石晶体各晶面的生长发现,水热温度低于 270 ℃,(006)与(003) 面的衍射峰强度之比 $BI_{006/003}$ 变化较小,约为 40%~50%,与典型水滑石衍射图一致 [PDF Number: 89-460]^[16]。但随水热温度增加, $BI_{009/003}$ 、 $BI_{110/003}$ 数值依次减小,说明高温水热使(003)、(006) 面优先生长,(009)、(110)面受水热温度变化的影响较小。由于 HT-380 样品经过水相超临界过程,样品的水滑石结构经过了分解-复原过程,各晶面衍射强度变化较大。

表 1 不同水热温度样品的 XRD 分析

Table 1 XRD data of samples at various temperatures

Sample	$AI_{003} / \%$	$AI_{006} / \%$	$BI_{006/003} / \%$	$BI_{009/003} / \%$	$BI_{110/003} / \%$
HT-100	27.6	30.9	48.9	11.3	7.0
HT-150	45.2	48.5	46.9	6.2	4.0
HT-200	79.5	89.6	49.3	4.9	2.3
HT-270	100	100	43.7	3.5	0.8
HT-320	47.4	33.7	31.1	2.3	0
HT-380	13.7	21.5	68.8	7.1	0

A: The relative intensity of samples ralated to HT-270, B: The relative intensity ralated to face 003.

2.1.2 HT 样品 TEM 形貌分析

不同水热温度水滑石样品的 TEM 照片形貌相似,仅晶体大小受水热温度的影响有所变化,图 2 中样品 HT-150 的形貌显示其结晶状况良好,呈现典型的层片状结构,晶粒直径在 100~300 nm。水热合成的水滑石比一般共沉淀合成的水滑石晶体略大^[12]。

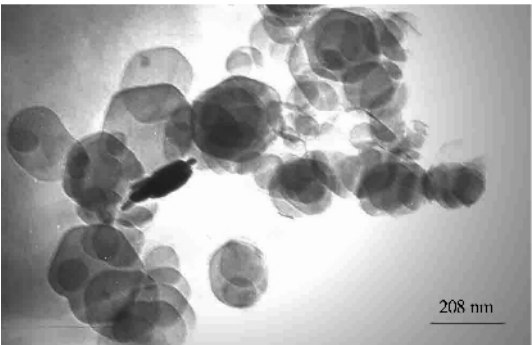


图 2 样品 HT-150 的 TEM 形貌

Fig.2 TEM image of HT-150

2.1.3 HT 样品 TG-DTA 热分解分析

由图 3 可以看出合成的水滑石 TG 曲线呈现 2 个明显的失重平台,第 1 阶段失重是在 50~230 ℃,对应于层间水的脱除,水滑石仍能保持其层状结构;

第二阶段的失重在 300~400 ℃,对应于失去羟基和层间碳酸根阴离子,层结构开始坍塌并最终生成混合氧化物,但在 TG-DTA 曲线第二失重阶段难以区分羟基和层间碳酸根阴离子的分解与逸出。

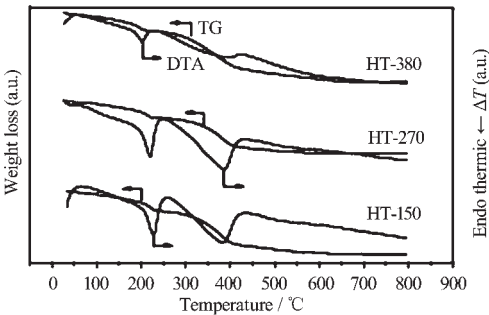


图 3 样品 TG-DTA 曲线

Fig.3 TG-DTA profiles of the samples

从样品的 DTA 曲线上可以看出,各样品具有相似的热分解过程,都有 2 个明显的吸热峰分别对应于 TG 曲线的 2 个失重平台,230 ℃左右的吸热峰对应于层间水的脱除,400 ℃附近的吸热峰对应于层板羟基及层间碳酸根阴离子的脱除。结果与文献报道基本一致^[7,10]。当水热温度大于 374 ℃后,水超过其临界温度达到超临界状态,样品的层间碳酸根逸

出,水滑石结构破坏,降温后,样品又重新恢复为层间为氢氧根的层状水滑石结构,其 TG-DTA 曲线与其它水热温度下的样品的曲线不同。

2.1.4 HT 样品 TPD 研究

HT 样品 TG-DTA 曲线难以区分第二失重阶段羟基和层间碳酸根阴离子的分解与逸出,而 HT 样品的分解逸出产物比较简单,只有 H_2O 、 CO_2 ,因此通过 TPD 检测逸出 CO_2 的情况可以得到 HT 样品更详细的热分解信息。图 4 显示,随温度升高,样品 HT-100 有 3 个 CO_2 的释放过程。第 1 个过程释放的 CO_2 量较少,占逸出总量的 5.23% 左右,伴随升温过程同步发生,该过程 CO_2 的释放可以归属为样品表面吸附 CO_2 的解离;第 2 个释放过程从 160 $^{\circ}\text{C}$ 开始,释放的量相对第 1 个释放阶段有明显增加,占逸出总量的 13.91% 左右,该过程 CO_2 的释放可能与水滑石层状结构最外层层板上相互作用较弱的碳酸根的逸出有关。第 3 个阶段从 270 $^{\circ}\text{C}$ 开始,在 400 $^{\circ}\text{C}$ 左右有一个逸出的不对称尖峰,该阶段产生大量的 CO_2 气体,这主要源于层间结构破坏碳酸盐受热分解。400 $^{\circ}\text{C}$ 后不再有 CO_2 释放,可以认为 400 $^{\circ}\text{C}$ 以后,受热分解已全部完成。

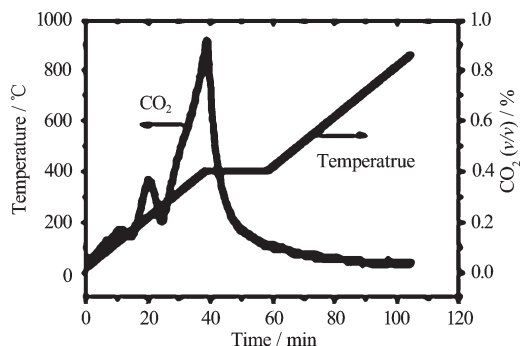


图 4 HT 受热逸出 CO_2 曲线

Fig.4 TPD profiles of the sample HT

由于 HT 样品热分解过程 CO_2 逸出的不对称峰,选择 300~400 $^{\circ}\text{C}$ 每 20 $^{\circ}\text{C}$ 作一个 10 min 温度平台,对 HT 样品热分解过程进行更细致的研究。图 5、图 6 的多温度平台 TPD 结果显示,水滑石分解脱除 CO_2 过程随温度变化存在分解平台,每一个温度平台对应一个分解平台。

比较图 5、图 6 可以发现,水热温度对水滑石颗粒的生长过程有明显的影响。低温水热样品的分解和 CO_2 逸出主要发生在低温区,300~360 $^{\circ}\text{C}$ 是样品 HT-100 的主要分解区间。随合成水热温度的升高,样品主要分解温度区间变窄,且向高温区移动,

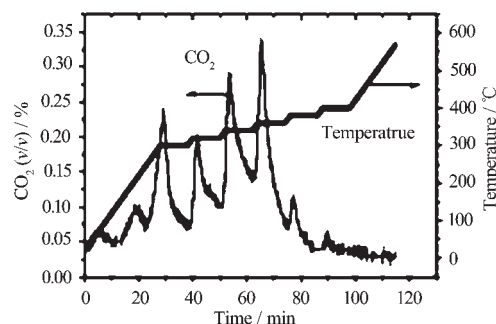


图 5 HT-100 热分解逸出 CO_2 曲线

Fig.5 TPD profiles of the sample HT-100

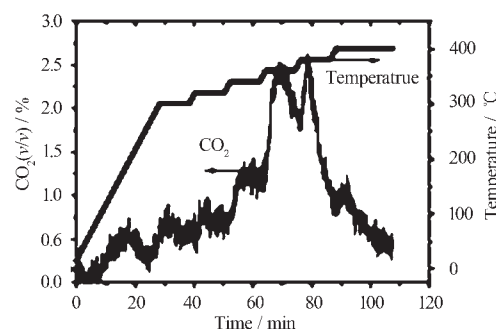


图 6 HT-270 热分解逸出 CO_2 曲线

Fig.6 TPD profiles of the sample HT-270

360~380 $^{\circ}\text{C}$ 是样品 HT-270 的主要分解区间,样品逸出 CO_2 量在 360 $^{\circ}\text{C}$ 前后比例为 1:2.265,而样品 HT-100 的为 1:0.485。随水热温度的升高,分解过程中 CO_2 的逸出温度向高温区移动,温度区间变窄。

2.2 LDO 样品的水热恢复研究

2.2.1 LDO 样品晶相研究

图 7 显示温度高于 400 $^{\circ}\text{C}$,水滑石均可完全分解,在 N_2 气氛下,仅有部分 MgO 晶相产生,随焙烧温度升高, MgO 晶相特征衍射峰强度增加。LDO-380 为超临界水气气氛下得到的样品,与 N_2 气氛下得到的样品相比。HT 热分解过程产生的杂晶相较多,主要为 MgO 、 $\text{AlO}(\text{OH})$ 等氧化物相。

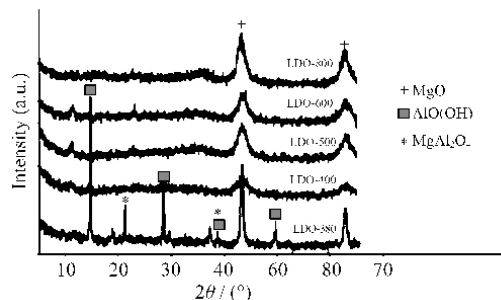


图 7 不同条件样品分解后的 XRD 图

Fig.7 XRD patterns of the decomposed samples

2.2.2 LDO 样品恢复研究

图8显示 HT-270 在 400 °C 焙烧 2 h 后的水中恢复情况,可见 400 °C 焙烧产物 30 °C 4 d 可以恢复成水滑石晶体结构,150 °C 水热条件下 6 h 即可恢复成良好的水滑石结构,但 270 °C 恢复样品则具有较多的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 杂晶出现。高温水热有利于焙烧产物向水滑石晶相恢复,所需恢复时间缩短。水热温度过高则有利于 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 晶相结构形成,水热温度 270 °C 时 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 晶相结构的形成明显。恢复过程镁铝混合氧化物各种物相结构存在一定竞争,可能形成水滑石、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 等多种物相。

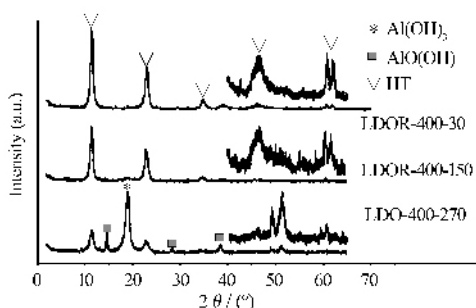


图8 LDO-400 不同水热温度恢复样品 XRD 图

Fig.8 XRD patterns of the recovered samples of LDO-400 at different temperatures

HT 样品 380 °C 水热降温恢复样品 LDOR-380-380,380 °C 超临界干燥样品 LDO-380 的 XRD 结果见图9。对于 LDOR-380-380 样品,无 MgO 相出现, $\text{AlO}(\text{OH})$ 相较少, MgAl_2O_4 相则较明显。而 LDO-380 样品有较明显的 MgO 、 $\text{AlO}(\text{OH})$ 、 MgAl_2O_4 物相,因此高温水热恢复时, MgO 快速恢复到水滑石结构中阳离子层, $\text{AlO}(\text{OH})$ 的恢复较慢,尖晶石相较稳定,不易恢复至水滑石结构中。LDO 样品中各种物相恢复进入水滑石层间结构的顺序为 $\text{MgO} > \text{AlO}(\text{OH}) > \text{MgAl}_2\text{O}_4$ 。

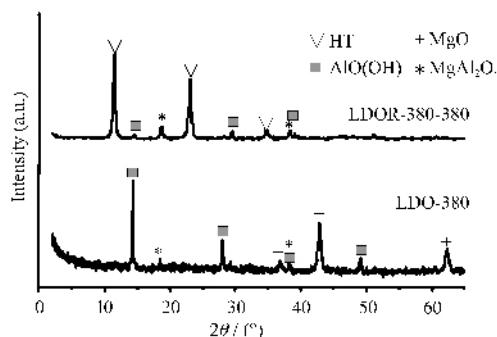


图9 水滑石超临界干燥及恢复样品 XRD 图

Fig.9 XRD patterns of LDO-380 and LDOR-380-380

2.2.3 焙烧温度对样品水热恢复的影响

由图10可以看出,在 150 °C 水热条件下,不同温度水滑石焙烧产物均能恢复到结构良好的水滑石结构,除 800 °C 焙烧样品恢复后仍有少量 MgAl_2O_4 杂晶相,各恢复样品的水滑石晶体结构基本相同。与未焙烧碳酸根型 HT 样品相比,恢复样品的衍射峰强度降低。

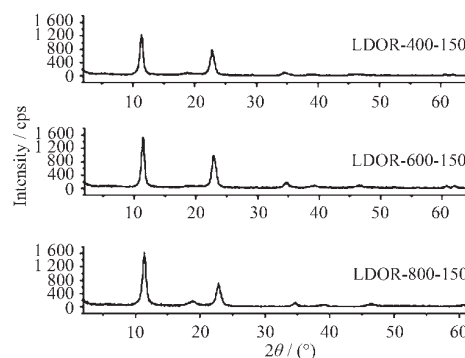


图10 不同温度焙烧样品恢复 XRD 图

Fig.10 XRD patterns of the recovered samples calcined at different temperatures

3 结 论

利用水热方法合成了 $\text{Mg}_3\text{Al-CO}_3^{2-}$ 水滑石,并利用 XRD、TEM、TG-DTA、TPD 等表征探讨了高温水热处理过程对镁铝碳酸根水滑石结晶度、晶面衍射相对强度、层间 CO_3^{2-} 阴离子的性质以及高温水热处理恢复得到的镁铝水滑石的晶态结构等的影响,得出了以下结论:

(1) 不同水热温度合成的 HT 样品均具有良好的水滑石晶体结构,随温度升高,样品的结晶度增加,高温水热造成 (003)、(006) 面优先生长,(012)、(015)、(110)面变化较小,温度高于 270 °C,水滑石的晶体结构开始受到破坏,形成 MgO 、 $\text{AlO}(\text{OH})$ 等氧化物相。

(2) HT 样品分解脱除 CO_2 过程随温度变化存在分解平台。HT 样品脱碳酸根逸出 CO_2 过程随合成水热温度的升高向高温区偏移,并且分解温度区间变窄。

(3) 温度高于 400 °C,HT 样品可完全分解。不同气氛下,HT 样品分解产生的晶相不同,气相条件主要产生 MgO 晶相,超临界水相气氛下,分解产物晶相较多,主要为 MgO 、 $\text{AlO}(\text{OH})$ 等氧化物相。水热条件下,LDO 样品的恢复受焙烧温度影响较小,在 150 °C 水热条件下,不同温度焙烧 LDO 样品均能恢

恢复到结构良好的水滑石结构, LDO 中各种晶相成分恢复进入水滑石层间结构的顺序为 $\text{MgO} > \text{AlO}(\text{OH}) > \text{MgAl}_2\text{O}_4$ 。

参考文献:

- [1] Patzko A, Kun R, Hornok V, et al. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2005**, **265**:64~72
- [2] Jyothi T M, Raja T, Rao B S. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2001**, **168**:187~191
- [3] Ulibarri M A, Pavlovic I, Hermosin M C, et al. *Appl. Clay Science*, **1995**, **10**:131~145
- [4] Rives V, Ulibarri M A. *Coordination Chemistry Reviews*, **1999**, **181**:61~120
- [5] NI Zhe-Ming(倪哲明), PAN Guo-Xiang(潘国祥), WANG Li-Geng(王力耕), et al. *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2006**, **22**(1):91~95
- [6] Ram Reddy M K, Xu Z P, Lu G Q, et al. *Chem. Res.*, **2006**, **45**(22):7504~7509
- [7] REN Qing-Li(任庆利), ZHANG Zan-Feng(张赞锋), LUO Qiang(罗强). *Wuli Huaxue Xuebao (Acta Phys. Chim. Sin.)*, **2004**, **20**(3):318~322
- [8] FENG Tao(冯桃), LI Dian-Qing(李殿卿), DUAN Xue(段雪), et al. *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2002**, **11**(18):1156~1160
- [9] ZHAO Yun(赵芸), JIAO Qing-Ze(矫庆泽), LI Feng(李峰), et al. *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2001**, **17**(6):830~834
- [10] ZHANG Bo(张波), ZHENG Yi-Fan(郑遗凡), LIAO Jing-Fen(廖江芬), et al. *Huaxue Tongbao (Chemistry)*, **2006**, **5**:351~354
- [11] Gardner E, Huntoon K M, Pinnavaia T. *J. Advanced Materials*, **2001**, **13**(16):1263~1266
- [12] XIE Hui(谢晖), JIAO Qing-Ze(矫庆泽), DUAN Xue(段雪). *Yingyong Huaxue (Chinese J. Appl. Chem.)*, **2001**, **18**(1):70~72
- [13] DU Ya-Li(杜亚丽), XIE Xian-Mei(谢鲜梅), WU Xu(吴旭), et al. *Yingyong Huagong (Appl. Chem. Ind.)*, **2005**, **34**(9):527~530
- [14] Cavani F, Trifiro F, Vaccari A. *Catal. Today*, **1991**, **11**(2):173~301
- [15] Rao K K, Gravelle M, Valente J S, et al. *J. Catal.*, **1998**, **173**:115~121
- [16] Bellotto M, Rebours B, Clause O, et al. *J. Phys. Chem.*, **1996**, **100**:8527~8534