

钙铝层状双氢氧化物的改性及表征

施惠生¹ 章 萍^{1,2} 钱光人^{*2} 阮秀秀²

(¹ 同济大学先进土木工程材料教育部重点实验室, 上海 200092)

(² 上海大学环化学院, 上海 200444)

摘要: 采用离子交换法, 将铝酸三钙(C₃A)投加至十二烷基硫酸钠(sodium dodecyl sulfate, SDS)溶液中, 通过调节 pH 值和反应温度, 制备出插入 SDS 阴离子的钙铝层状双氢氧化物(CaAl-SDS-layered double hydroxide, CaAl-SDS-LDH)。通过 X 射线衍射、红外光谱、透射电镜及热重-差热分析等手段对样品分析表征。结果表明, 在 SDS 浓度为 0.2 mol·L⁻¹, pH 值 11, 合成温度 25 °C 为最佳合成工艺条件, 所得 CaAl-SDS-LDH 层间距为 2.79 nm, SDS 阴离子在层间以双分子层的形式垂直于层板形成交错有序的排布; CaAl-SDS-LDH 中有机物质量分数为 40%。经 SDS 改性后的 CaAl-SDS-LDH 具有层状结构, 晶粒尺寸较小, 粒径分布集中, 晶粒有序度较高。

关键词: 钙铝层状双氢氧化物; SDS; 改性; C₃A

中图分类号: O614.23⁺1; O614.3⁺1; TQ172

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)09-1544-05

Hybrid CaAl-SDS-LDH: Preparation, Structure and Intercalation by Sodium Dodecyl Sulfate into Tricalcium Aluminate (C₃A)

SHI Hui-Sheng¹ ZHANG Ping^{1,2} QIAN Guang-Ren^{*2} RUAN Xiu-Xiu²

(¹Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials (Tongji University), Ministry of Education, Shanghai 200092)

(²College of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072)

Abstract: Modified CaAl-layered double hydroxide (CaAl-SDS-LDH) was prepared by introducing sodium dodecyl sulfate (SDS) into tricalcium aluminate (C₃A) through an ion-exchange method under various pH values and reaction temperatures. The product was characterized by using X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FTIR), transmission electron microscopy (TEM) and thermogravimetric-differential thermal analysis (TG-DTA). The optimized process conditions are the initial SDS concentration of 0.2 mol·L⁻¹, pH value of 11 and reaction temperature of 25 °C. The organic content on organo-CaAl-LDH is about 40% (mass fraction). And the layer structure is not destroyed with the interlayer spacing value of 2.79 nm, and the intercalated surfactants are more likely to adopt a bilayer arrangement model, and the crystalline structure is more integrity.

Key words: CaAl-LDH; SDS; modification; C₃A

以水滑石为代表的阴离子型层状双羟基氢氧化物水滑石类矿物 (Layered Double Hydroxides, 简称 LDHs), 是由相互平行且带有正电荷的层板组成, 层间由平衡层板正电荷的阴离子及水分子组

成, 其基本结构式为: $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_{2x}^+(A^{n-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}]$ 其中 M²⁺二价金属离子, 包括 Ca²⁺、Mg²⁺、Zn²⁺、Co²⁺、Cu²⁺、Mn²⁺、Ni²⁺等, M³⁺代表三价金属离子, 包括 Al³⁺、Fe³⁺、Cr³⁺等, Aⁿ⁻代表阴离子, 包括 Cl⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、

收稿日期: 2010-05-10。收修改稿日期: 2010-07-01。

国家自然科学基金(No.20907029)和(No.20677037)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: grqian@shu.edu.cn

第一作者: 施惠生, 男, 57 岁, 博士, 教授, 博士生导师; 研究方向: 生态环境材料。

OH⁻、CO₃²⁻等^[1]。因其具有层间阴离子可交换性、结构坍塌记忆效应、主层板可自组装性等特点,已广泛用于高分子复合材料、催化材料、环境治理等领域^[2-4]。但由于LDHs层间表面羟基的亲水特性,可用十二烷基硫酸钠(SDS)等阴离子表面活性剂对其进行改性,可将LDHs层间表面亲水性转化为憎水性,使其可制备出对非离子性有机污染物具有高效吸附性能的有机LDHs材料^[5-6],如SDS改性后的MgAl-LDH可有效地去除水体中三氯乙烯、四氯乙烯等^[7]。

水泥矿物之一铝酸三钙(C₃A)在水化过程中,可形成具有层状结构的4CaO·Al₂O₃·19H₂O(C₄AH₁₉),4CaO·Al₂O₃·13H₂O(C₄AH₁₃)或者2CaO·Al₂O₃·8H₂O(C₂AH₈)化合物,它们是由带正电荷的钙铝[Ca₂Al(OH)₆]⁺主层板,存在于夹层空间里的OH⁻阴离子和水分子组成的CaAl-OH-LDHs^[8]。CaAl-OH-LDHs主层板Ca、Al是以2:1组合,Ca²⁺的离子半径(0.10 nm)高于Mg²⁺(0.072 nm),使其表面效应较Mg-Al-LDH高,更有利于提高改性剂交换速率,增大其交换容量。而层间的OH⁻较CO₃²⁻、Cl⁻更容易被其他阴离子交换^[9]。同时CaAl-OH-LDHs合成简便,通过控制C₃A水化条件可形成。目前已有文献报道在一定条件下高聚物PC与C₃A发生水化反应而形成具有层状结构的有机CaAl-PC_n-LDH^[10]。

本工作利用C₃A化合物直接与SDS溶液水化,通过对起始SDS溶液pH值以及水化过程中温度的研究,确定制备出高有机含量的CaAl-SDS-LDH材料的最佳合成条件。同时通过XRD、FTIR、TG-DTA及TEM等表征测试手段,研究了有机CaAl-SDS-LDHs材料的结构、形貌,为其后续作用于吸附环境中非离子型有机污染物的治理上提供了参考。

1 实验部分

1.1 C₃A制备

将氧化钙(分析纯A.R.)和氢氧化铝(分析纯A.R.)按物质的量之比3:2均匀混合后压片,于1350℃保温4~5 h。成品研磨混匀再压片继续在1350℃保温4~5 h,该过程重复数次,直至产物颜色变淡绿色,经甘油-乙醇法测产物游离氧化钙含量低于0.5%,即制得C₃A^[11]。

1.2 CaAl-SDS-LDH制备

配制0.2 mol·L⁻¹的SDS溶液,调节溶液pH值。称取一定量的C₃A化合物分别投加至起始pH值为8,9,10,11,12的SDS溶液中,在氮气氛围下

密封,分别在25和65℃水浴中振荡12 h后,65℃下陈化24 h,用除CO₂去离子水洗涤、抽滤,重复数次清除其表面残留SDS,样品65℃烘干研磨过筛后备用,待XRD、FTIR、TG-DTA及TEM表征。

1.3 CaAl-SDS-LDH表征

采用D/max-rB X射线衍射仪,铜靶,使用铜Kα辐射,经过滤波后经Kα₂剥离处理,波长为0.154 06 nm,靶电压40 kV,靶电流100 mA,X-射线强度由闪烁计数器测量,计数方式为counts·s⁻¹,测角转速器的转速为1°·min⁻¹,所得图利用PCPDWIN软件所有的卡片数据库对XRD图主要衍射峰查找分析。采用AVATAR 370傅里叶红外光谱仪,测试范围为4 000~400 cm⁻¹,KBr压片,32次扫描,分辨率为4 cm⁻¹。采用STA 449C-QMS 403C热重-质谱联用仪,升温范围40~1 000℃,升温速率10℃·min⁻¹,N₂气氛。采用透射电镜(TEM,H-800,Hitachi Company)在200 kV的条件下对SDS改性前C₃A及改性后的CaAl-SDS的形貌进行表征。

2 结果与讨论

2.1 CaAl-SDS-LDH的制备

2.1.1 SDS溶液初始pH值的影响

图1为C₃A在SDS溶液不同起始pH值条件下经水化后形成的产物的XRD图。从图1可以明显看出,C₃A在SDS溶液中发生水化后,所有产物均在较小的2θ处出现较强的衍射峰,且起始pH值越大,相应的产物出现衍射峰的位置越往小角度偏移。C₃A在pH值为11下,其水化的产物在2θ为3.15°、6.86°、13.45°和33.14°分别出现的层状结构所特有的(002)、(004)、(006)和(110)等晶面特征衍射峰^[12],而且从表1样品d值和2θ2个参数的数据可以看出,(002)晶面衍射峰及其2个高级衍射峰(004)和(006)的d值之间存在良好的倍数关系,表明产物具有良好的层状结构。且(110)晶面衍射峰强且尖锐,说明形成的产物晶体有序度较高,且该产物经SDS改性后的XRD结果,与层状结构的CaAl-LDH与SDS发生离子交换后形成产物一致^[13],说明该产物同样具有主体层板[Ca₂Al(OH)₆]⁺的结构和组成,进一步说明立方晶体C₃A在pH值为11的SDS溶液中水化可形成具有层状结构的CaAl-SDS-LDH。此外,从该产物的XRD图中还可以看出,产物中除了CaAl-SDS-LDH产物的特征衍射峰外,2θ在31.01°,33.11°,47.61°,59.17°出现了C₃A的特征衍射峰(见

图 1 标“○”者),说明产物中还含有少量没有发生水化反应的 C_3A 化合物,这主要可能由于 C_3A 化合物在水化过程中其表面快速形成具有层状结构的 C_4AH_{19} 和 C_2AH_8 晶体与 SDS 发生反应而阻碍其内部 C_3A 发生水化反应。从试验中也可观察到反应后的产物坚硬程度高,因此,为使 C_3A 化合物在水化过程中充分水化进而与 SDS 发生反应,在对其进行改性时,必须使其颗粒均匀分散于 SDS 溶液中。

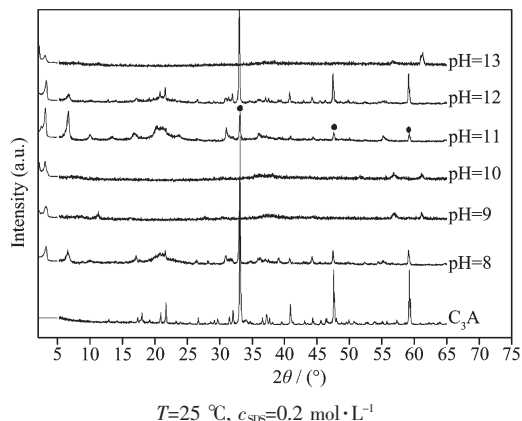


图 1 不同 pH 值下改性 CaAl-SDS-LDH 产物的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of CaAl-SDS-LDH from different pH values

表 1 不同温度下合成产物 CaAl-SDS-LDH 的 d 值和 2θ 值

Table 1 d -value and 2θ for CaAl-SDS-LDH with different temperatures

CaAl-SDS-LDH	25 °C		65 °C	
	d -value / nm	2θ / (°)	d -value / nm	2θ / (°)
$d_{(002)}$	2.79	3.15	2.63	3.34
$d_{(004)}$	1.37	6.86	1.37	6.51
$d_{(006)}$	0.66	13.45	0.52	17.15
$d_{(110)}$	2.70	33.14	2.70	33.11

2.1.2 反应温度的影响

图 2 为 C_3A 分别在 25 和 65 °C 下,与 pH 为 11 浓度为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 SDS 溶液发生水化反应后形成的产物的 XRD 图。从图 2 中可以看出, C_3A 在 65 °C 下也出现了代表层状结构的 (002)、(004)、(006) 和 (110) 等晶面特征衍射峰,但从表 1 中可以看出该产物的层状结构没有 C_3A 在 25 °C 下形成的 CaAl-SDS-LDH 结构理想,且比较两者代表产物层间距的衍射峰对称性及尖锐程度,25 °C 下制备的 CaAl-SDS-LDH(002)晶面衍射峰偏移至 2θ 角为 3.15° ,层间距为 2.78 nm;而在 65 °C 下形成的 CaAl-SDS-

LDH,其层间距为 2.63 nm,明显低于前者产物的层间距。即温度升高,SDS 对 C_3A 化合物的插层效果减低。这是因为 C_3A 在水化过程中,升高温度将会加速具有层状结构的水化产物 C_4AH_{19} 和 C_2AH_8 向稳定态 C_3AH_6 产物转化^[14]。而 C_3AH_6 是立方晶体,不能与 SDS 发生插层反应。因此升高水化温度将不利于 SDS 溶液对 C_3A 化合物的有机改性。

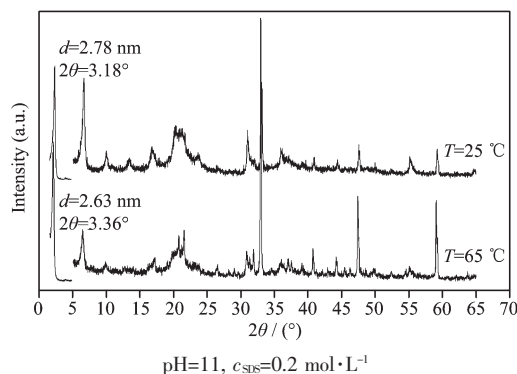


图 2 25 °C 和 65 °C 下 CaAl-SDS-LDH 的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of CaAl-SDS-LDH at 25 °C and 65 °C

因此,在合成制备 CaAl-SDS-LDH 时,为保证 C_3A 化合物在水化过程中,充分形成具有层状结构的水化产物,进而与 SDS 阴离子发生插层反应,其最佳制备条件为 SDS 溶液 pH 值 11,水化温度 25 °C。

2.2 CaAl-SDS-LDH 的结构表征

2.2.1 FTIR 分析

图 3 为 C_3A 化合物经 SDS 改性前后的红外光谱。与 C_3A 化合物红外光谱图比较,CaAl-SDS-LDH 的红外图谱上分别出现了 2920 cm^{-1} 的 C-H 反对称伸缩振动吸收峰, 2851 cm^{-1} 的 C-H 对称伸缩振动吸收峰, 1470 cm^{-1} 处的 C-H 弯曲振动吸收峰。且从 CaAl-SDS-LDH 图谱上发现,在 1245 cm^{-1} 处出现了 S=O 较强的特征吸收峰,表明了 SDS 的存在。

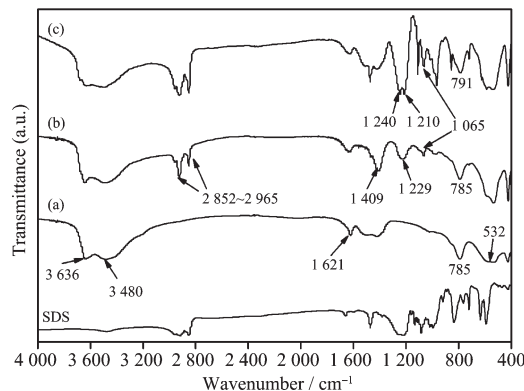


图 3 C_3A 、SDS 及 CaAl-SDS-LDH 的红外图谱

Fig.3 IR spectra of C_3A , pure SDS and CaAl-SDS-LDH

同时 CaAl-SDS-LDH 的红外图谱上出现 Al-OH 特征吸收峰(783 和 520 cm^{-1}),说明改性后的产物出现 $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+$ 结构。另外,对照 SDS 的红外图谱,有机阴离子插层后,反映 $-\text{SO}_3^-$ 基团的特征吸收峰均向低波数发生不同程度的位移,这说明层间阴离子与层板之间存在着相互作用,这种作用可能来自于氢键作用^[15]。

根据 XRD 结果, CaAl-SDS-LDH 的晶面间距 $d_{(002)}$ 值为 2.78 nm ,而根据 SDS 的构型计算出其链长为 1.78 nm ^[15],以及 LDHs 主层板厚度 0.48 nm ,因此通过晶面间距扣除主层板厚度后,层内通道高度可达到 2.3 nm ,该高度介于单个和 2 个有机阴离子链长之间,因而计算结果可以推测出 SDS 阴离子在层间并非以单分子简单垂直有序地排列于上下层板之间,而是以双分子层的形式垂直于层板形成交错有序的排布结构模式^[16]。此时,层间 SDS 阴离子可以通过基团 $-\text{SO}_3^-$ 与带正电荷层板 $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+$ 上的羟基形成氢键。此插层过程示意如图 4。这个高度看出 SDS 主要是以插层的形式进入了 C_3A 水化后形成的层状化合物的层间,形成 CaAl-SDS-LDH 。

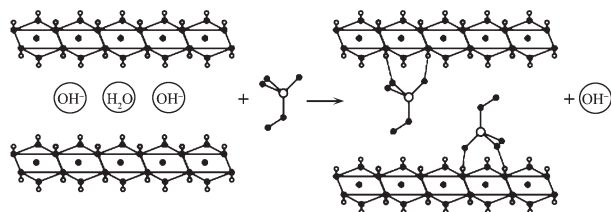


图 4 CaAl-SDS-LDH 形成示意图

Fig.4 Scheme for CaAl-SDS-LDH formation

2.2.2 TG-DTA 分析

图 5(a) 和 (b) 分别为 C_3A 化合物和 CaAl-SDS-LDH 的 TG-DTA 曲线。比较图 5(a) 和 5(b) TG 曲线可以看出, CaAl-SDS-LDH 在 $100\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ 间质量的损失以水为主, $300\text{ }^\circ\text{C}$ 以上发生有机物的分解燃烧,其在 $300\sim 1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 之间的质量损失约为 20% ,该损失即为 CaAl-SDS-LDH 中 SDS 的含量。从其 DTA 曲线可见:在 135 、 $220\text{ }^\circ\text{C}$ 附近出现的吸热峰为 CaAl-SDS-LDH 层间水、结构水的脱出,在约为 $430\text{ }^\circ\text{C}$ 左右的放热峰应归因于有机物燃烧放热,在 $970\text{ }^\circ\text{C}$ 左右存在 SDS 中 $-\text{SO}_3^-$ 基团的分解^[16]。与未改性前的 C_3A 化合物相比, CaAl-SDS-LDH 化合物中明显含有吸附水及层间水,且脱吸附水温度低于 C_3A 化合物。 C_3A 是氧化钙和氢氧化铝在高温条件下经过固相反应形成的化合物,当 SDS 阴离子进入 C_3A 水化形成的

C_4AH_{19} 或 C_2AH_8 的层板中,增强了其表面疏水性,进而使其层板对水分子的吸附固定能力减弱^[12]。

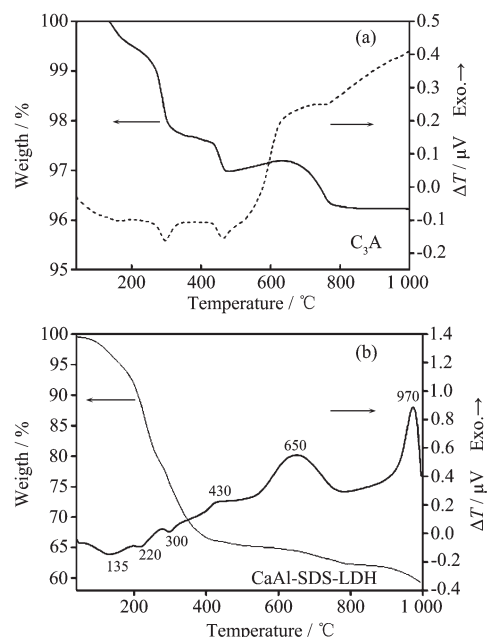


图 5 C_3A (a) 及 CaAl-SDS-LDH (b) 的 TG-DTA 曲线图

Fig.5 TG-DTA curves for C_3A and CaAl-SDS-LDH

2.2.3 TEM 分析

图 6 是 C_3A 化合物和 CaAl-SDS-LDH 的 TEM 照片。从图中可以看出,改性后的 CaAl-SDS-LDH 样品呈现出片状颗粒,粒子分布集中,尺寸较小,较好地体现出改性后 CaAl-SDS-LDH 化合物层片状结构

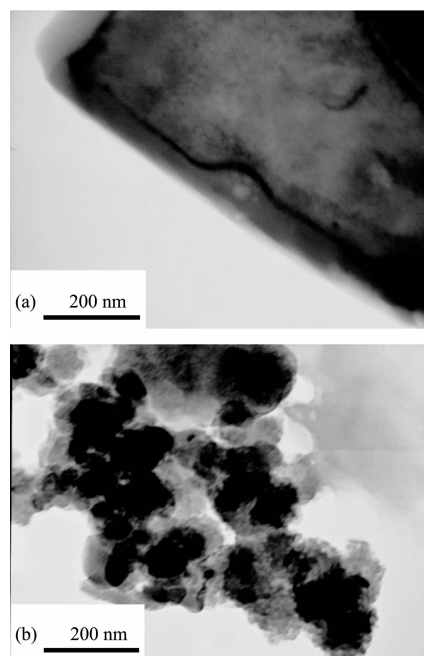


图 6 C_3A (a) 及 CaAl-SDS-LDH (b) 的 TEM 照片

Fig.6 TEM images of samples of C_3A and CaAl-SDS-LDH

特征。同时 SDS 作为表面活性剂,有效地抑止了晶粒的团聚,尺寸较小。

3 结 论

综合上述结果可得出以下结论:

(1) 制备具有层状结构的 CaAl-SDS-LDH 时, SDS 溶液起始 pH 为 11,合成温度为 25 °C 时为最佳工艺条件。

(2) SDS 插层 C₃A 水化产物后,形成的 CaAl-SDS-LDH 化合物,其层间距为 2.78 nm。经 SDS 改性后,晶粒尺寸较小,粒径均一,晶粒有序度较高。

(3) 通过 TG-DTA 结果分析,经 SDS 改性后的 CaAl-SDS-LDH 化合物,有机物含量在约为 20%,表面憎水性有所增强,有利于后续对非离子型有机物的吸附应用。

参考文献:

- [1] Palmer S J, Frost R L, Nguyen T. *Coordin. Chem. Rev.*, **2009**,**253**(1/2):250-267
- [2] Hsueh H B, Chen C Y. *Polymer*, **2003**,**44**(4):1151-1161
- [3] MA Yin(马 莺), CHEN Yu-Ping(陈玉萍), XU Lin(徐 林), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**, **26**(4):551-559
- [4] Legrouri A, Lakraimi M, Barroug A, et al. *Water Res.*, **2005**, **39**(15):3441-3448
- [5] Zhang X, Xu Y. *Chem. Mater.*, **2007**,**19**(6):1452-1458
- [6] Shi Z, Sigman M, Ghosh M M, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **1997**,**31**(12):3581-3587
- [7] Zhao H, Nagy K. *J. Colloid Interface Sci.*, **2004**,**274**(2):613-624
- [8] Meredith P, Donald A M, Meller N, et al. *J. Mater. Sci.*, **2004**,**39**(3):997-1005
- [9] Park J, Park J Y, Byun H J, et al. *Chemosphere.*, **2008**,**70**(8):1429-1437
- [10] Plank J, Dai Z, Zouaoui N. *J. Phys. Chem. Solids*, **2008**,**69**(5/6):1048-1051
- [11] Stephan D, Wistuba S. *Cement Concrete Res.*, **2006**,**36**(11): 2011-2020
- [12] Zhang H, Wen X, Wang Y. *J. Solid State Chem.*, **2007**,**180**(5):1636-1647
- [13] SHI Hui-Sheng(施惠生), ZHANG Ping(章 萍), QIAN Guang-Ren(钱光人), et al. *Chinese J. Ceram Soc.(Guisuanyan Xuebao)*, **2010**,**38**(4):659-693
- [14] Birnin-Yauri U, Glasser F. *Cement Concrete Res.*, **1998**,**28**(12):713-1723
- [15] Pavan P, Crepaldi E, Valim J. *J. Colloid Interface Sci.*, **2000**, **229**(2):346-352
- [16] Qian T, Yuan J, Frost R L, et al. *Appl. Clay Sci.*, **2009**,**45**(4):262-269