

LDH-CO₃-Br_{1.6}-Cl_{1.4} 晶须的合成及其结构分析

吴健松*

(岭南师范学院化学化工学院, 广东 湛江 524048)

摘要: 以 MgBr₂·6H₂O、AlCl₃·6H₂O 为原料, Na₂CO₃-NaHCO₃ 缓冲溶液为沉淀剂, 合成了 LDH-CO₃-Br_{1.6}-Cl_{1.4} 晶须, 采用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM)、N₂ 吸附-解吸法对样品的物相、粒度、晶体形貌结构和比表面积等进行分析, 并考察了缓冲溶液用量对 LDH-CO₃-Br_{1.6}-Cl_{1.4} 晶须晶形及晶胞参数的影响。结果发现, 缓冲溶液用量对样品的规整性和板层结构有较大的影响。当缓冲液用量为 50% (体积分数), 在 65 °C 下反应 205 h 时可获得晶形好、板层结构显著、规整性好、分散性好的 LDH-CO₃-Br_{1.6}-Cl_{1.4} 晶须。

关键词: LDH-CO₃-Br_{1.6}-Cl_{1.4} 晶须; 合成; 结构分析

中图分类号: TQ 132

文献标志码: A

层状双金属氢氧化物 (layered double hydroxide, LDH) 是水滑石和类水滑石的统称, LDH 的通式是 $M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2(\text{A}_{x/n}^{n-}) \cdot m\text{H}_2\text{O}$, 其中 M^{2+} 为二价金属离子, 如 Mg^{2+} 、 Ni^{2+} 等; M^{3+} 为三价金属离子, 如 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 等; A 为层间阴离子, 如 CO_3^{2-} 、 Cl^- 、 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2^{2-}$ 等; m 为层间结合水数目。由 $[\text{M}_{1-x}^{2+}\text{M}_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}$ 所组成的板层称为金属板层, 由 $(\text{A}_{x/n}^{n-})^{x-}$ 组成的为阴离子层。由于 LDH 具有孔径可调变性^[1-2]、层间离子可交换性及比表面积较大的特点, 所以在催化、阻燃、吸附等领域具有非常广泛的应用前景^[3-4], 因此, 探索如何制备多功能的 LDH 材料一直备受关注。晶须是一种重要的无机功能材料, 研究晶须的制备技术对丰富和拓展晶体生长理论有重要的意义。LDH-CO₃-Br_{1.6}-Cl_{1.4} 晶须是金属离子为 Mg^{2+} 和 Al^{3+} , 层间阴离子为 CO_3^{2-} 、Br 和 Cl 的 LDH 晶须, 其化学式为 $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{13}\text{CO}_3 \cdot \text{Br}_{1.6} \cdot \text{Cl}_{1.4} \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ (简称为 LDH-CO₃-Br_{1.6}-Cl_{1.4})。

LDH-CO₃-Br_{1.6}-Cl_{1.4} 晶须是一种环保型的多功能无机材料。只要某种材料具备晶须形状, 它就必然具有晶须的增韧补强功能, 所以, 与不具晶须形状的 LDH 相比, LDH-CO₃-Br_{1.6}-Cl_{1.4} 多增了增韧补强的性能^[5-11]。

目前, 对于不具晶须形状的 LDH 化合物的研究, 国内外主要集中在金属板层二价、三价阳

收稿日期: 2018-05-28 录用日期: 2018-07-26

基金项目: 国家自然科学基金 (51272207); 广东省科技计划 (2013B021100019); 岭南师范学院博士专项

*通信作者: wujs1976@aliyun.com

离子的置换上,包括含铜、钴、镍的光电催化剂和复合薄膜^[12-15]。对制备为具有晶须形状的 LDH 仅检索到 1 篇^[16],其所采用的方法了是以氢氧化镁晶须为前驱物,制备的目标产物是 $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 晶须,其实验方法与目标产物与本文相差较远。目前也未检索到有 LDH- CO_3 - $\text{Br}_{1.6}$ - $\text{Cl}_{1.4}$ 晶须合成的相关报道。广东盐场苦卤、青海盐湖卤水有着丰富的镁资源,设计新工艺以科学开发这些优质镁资源以制备质优的 LDH 晶须有一定的借鉴意义。本文中设计一种新的合成方法,即在体系中加入缓冲溶液的方法,合成了一种新的晶须,即化学式为“LDH- CO_3 - $\text{Br}_{1.6}$ - $\text{Cl}_{1.4}$ ”的 LDH 晶须。并考察了缓冲液用量对晶须的晶形和晶胞参数的影响。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

快开式迴转搅拌反应釜(1 KCF-10,烟台牟平曙光精密仪器厂),X 射线衍射仪(D/Max-3C 型,日本日立),非金属元素分析仪(ULTIMA 型,法国 JY 公司),金属元素分析仪(PE2400 Series II CHNS/O,美国),扫描电镜(PHILIPS-SL-30,荷兰),透射电镜(JEM-2100F,日本电子),热分析仪(TG-DTA 320,日本),比表面分析仪(ASAP 2010,美国)。

$\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 NaOH 、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 均为分析纯,购自广州化学试剂厂; $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,分析纯,购自天津化学试剂厂。

1.2 LDH- CO_3 - $\text{Br}_{1.6}$ - $\text{Cl}_{1.4}$ 晶须的制备

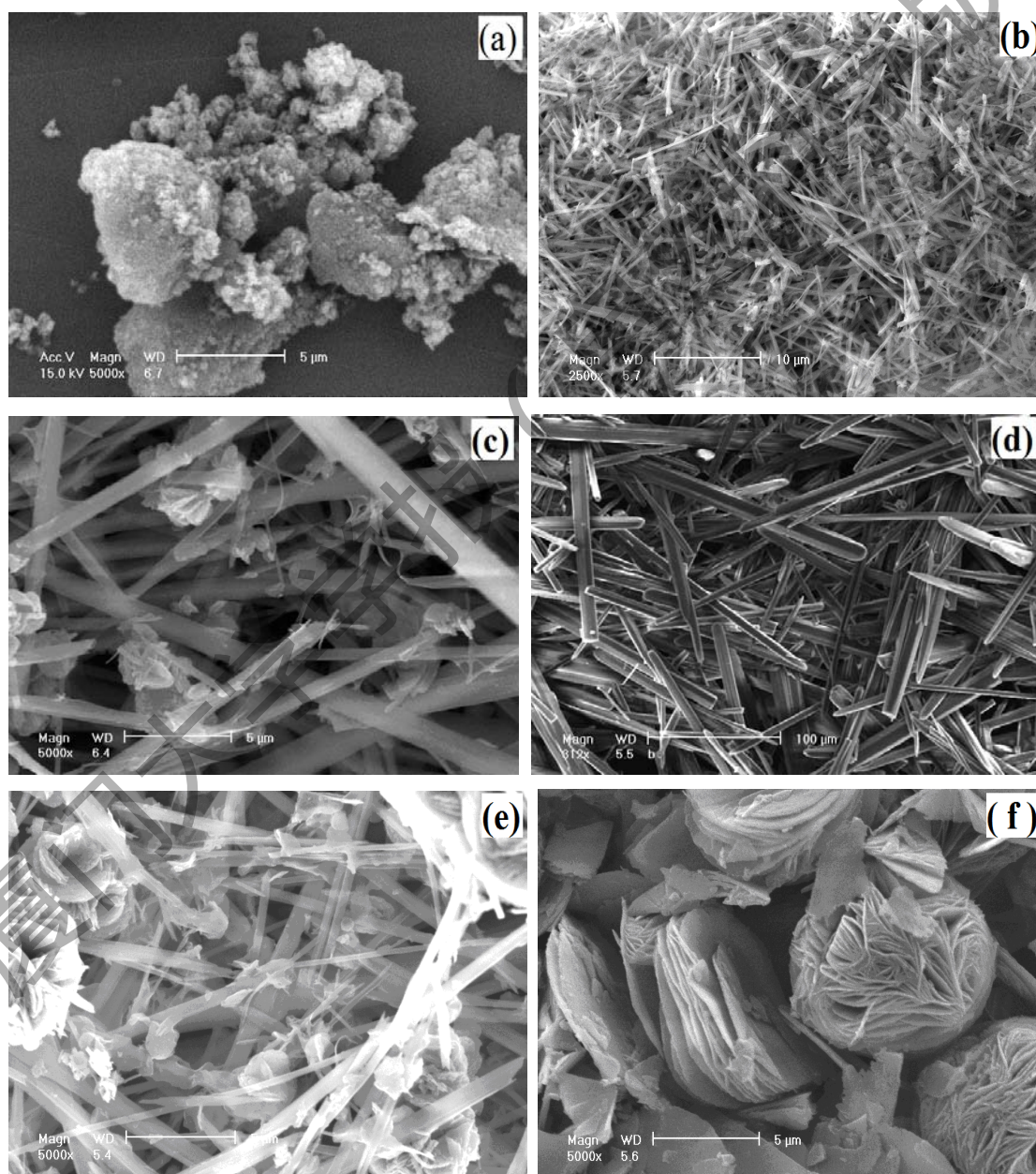
样品的制备过程如下(下文的实验条件是经正交实验后得到的较优条件): 1) 将 4.20 mol/L $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 1.40 mol/L $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液等体积混合后,用 0.50 mol/L NaOH 调节溶液 pH 至 8.20 左右; 2) 再分别加入 2.50 mol/L Na_2CO_3 溶液和 Na_2CO_3 - NaHCO_3 缓冲溶液(2.50 mol/L Na_2CO_3 和 1.00 mol/L NaHCO_3) 作为沉淀剂。其中, Na_2CO_3 溶液与上述混合溶液的体积比为 1:1, 记为体系 1; Na_2CO_3 - NaHCO_3 缓冲溶液与上述混合溶液的体积比分别为 1:4, 2.5:4, 4:4, 5.5:4, 7:4, 记为体系 2~6; 3) 分别取上述反应液 1200 mL 放入水热反应釜中,于 65 °C 下搅拌反应 205 h 后,过滤,用蒸馏水洗涤沉淀至滤液近中性,沉淀在烘箱中于 70 °C 下烘干即得样品 1~6。

2 结果与讨论

2.1 形貌分析

图 1 为 6 个样品的 SEM 图,可以看出,样品 1 无晶须生成,且颗粒团聚严重、分散性差,粒子不具备一定的形貌,棱角也不分明;样品 2 有晶须样物质生成,但也有较大一部分的非晶须物质生成,粒子之间的分散性差;样品 3 大部分都是晶须状物质且棱角分明,但也有小部分非晶

须状物质存在；样品 4 全部呈晶须状且棱角分明，晶形好，分散性好，为 6 个样品中最理想的；样品 5 虽然有晶须物质生成，但同时又有花朵状物质共存；样品 6 全部呈夹膜形状，无晶须状物质生成。与体系 4 相比，体系 1 不含缓冲溶液，只以单纯的 Na_2CO_3 作为沉淀剂，且体系 pH 值 (≈ 12.41) 要比体系 4 的 ($\text{pH} \approx 8.54$) 高得多，即体系 1 中 OH^- 浓度是体系 4 的数千倍。因为晶须是在过饱和状态下慢速生长而成的，所以碱性越强越易形成无定形沉淀，极大地降低晶须生成的概率，甚至不可能形成晶须^[10]，所以样品 1 为没有观察到有晶须物质生成，而只是无定形物。有了缓冲溶液，即提供了晶须生长适宜的酸碱环境，体系 pH 值不会产生大幅度的变化，而是维持在一个比较稳定的 pH 值。如果 pH 有较大的跳跃，将会使体系产生絮凝沉淀而影响晶须的生长。但缓冲液的用量也有一个适度的问题。如果缓冲液浓度太高，也不适合晶须的生长，而是适合生长为其他形状，故样品 5 是部分晶须状 LDH 与部分片状 LDH 的混合物，样品 6 全变成夹膜状。



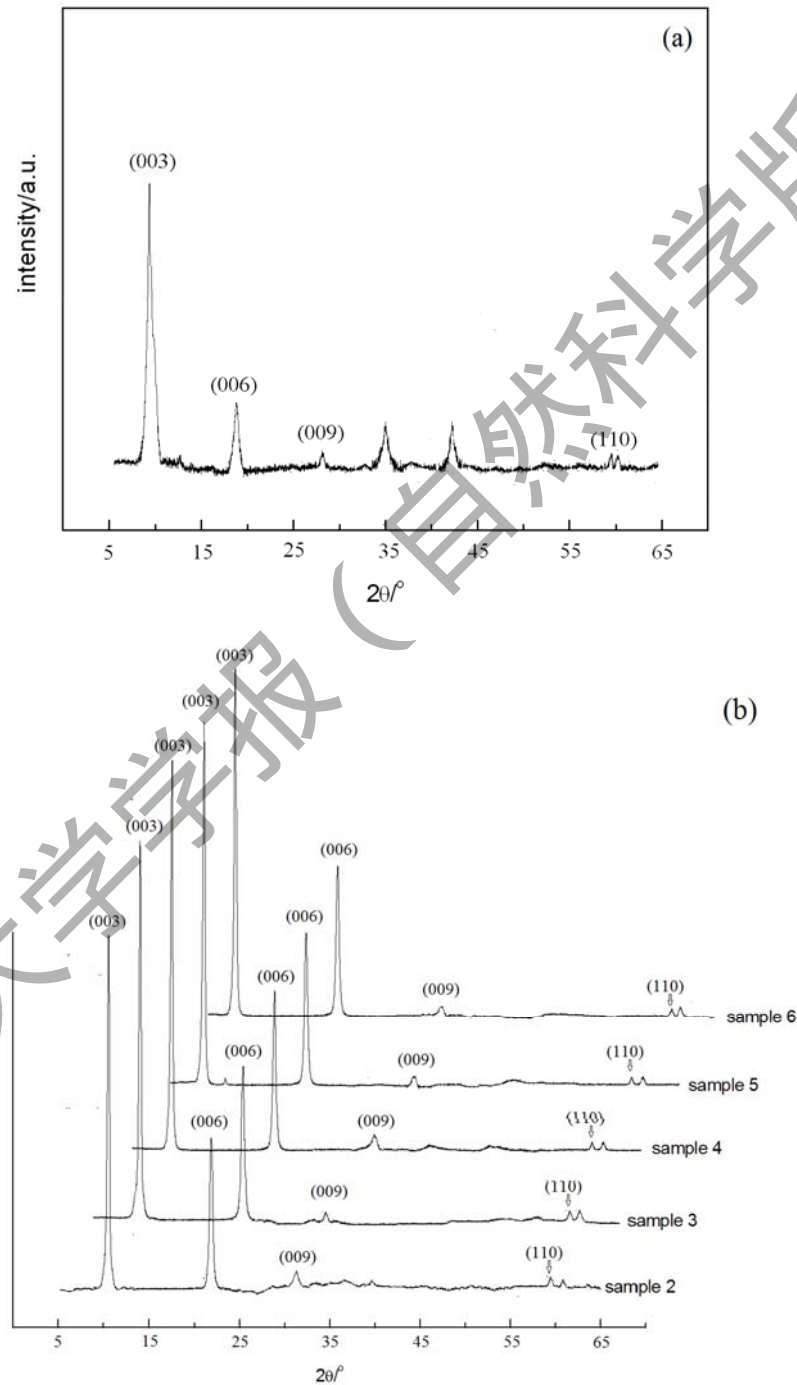
(a) ~ (f) 分别为样品 1~6.

图 1 样品的 SEM 图

Fig 1 The SEM images of samples

2.2 物相分析和晶胞结构分析

图 2 为样品的 XRD 谱图, 图 2(a)为样品 1 的 XRD 图, 因其杂相衍射严重, 故将其单独列图。图 2(b)为样品 2~6 的 XRD 图, 通过与镁铝水滑石准衍射图 (JCPDS 14-0191) 比较, 除样品 1 外,



(a):样品 1, (b):样品 2~6.

图 2 样品的 XRD 谱图

Fig 2 XRD patterns of the samples

其他 5 个样品各主峰位置及相对信号强度 ($I(003) \approx 2 I(006)$, $I(006) \gg I(009)$) 与标准衍射图基本吻合, 具备 LDH 的衍射特征, 证实了样品 2~6 均为 LDH 晶体。样品 1 也出现 LDH 相衍射, 但杂相峰太强, LDH 物质含量不高。将 6 个样品的 XRD 数据导入 Origin7.5 程序进行半峰宽计算分析, 得样品 1~6 在 (003) 晶面的半峰宽分别为 0.88° , 0.76° , 0.53° , 0.52° , 0.53° 和 0.53° , 根据半峰宽越小结晶度越高的关系, 可知结晶度大小顺序为: 样品 4~样品 5~样品 6~样品 3>样品 2>>样品 1。

因样品 4 是最理想的, 下文仅对样品 4 作进一步的表征分析。表 1 列出了其在(003)、(006)、(009) 晶面上的衍射角及其相应的 d (d 是晶面距) 值。由表 1 数据可知, 样品 4 的 d_{003} 值正好为 d_{006} 值的两倍, 为 d_{009} 值的 3 倍, 说明样品 4 具有规整的 LDH 板层结构。

表 1 样品 4 的 XRD 数据
Tab 1 XRD data of sample 4

晶面	$2\theta/(\circ)$	d/nm
(003)	10.95	0.807
(006)	22.03	0.403
(009)	33.39	0.268

按文献^[17], 根据衍射峰指标化和 d 值计算出各样品晶胞参数 a 值、 c 值 ($a=2d(110)$, $c=d(003)+2d(006)+3d(009)$, 等)。得样品 4 的晶胞参数如下: $a=0.308 \text{ nm}$, $c=2.417 \text{ nm}$. 并计算得层间通道高度 $h=0.328 \text{ nm}$. 这些晶胞参数数据与天然 LDH 晶胞数据^[18-19]接近, 表明本文合成的 LDH- $\text{CO}_3\text{-Br}_{1.6}\text{-Cl}_{1.4}$ 晶须仍然具有 LDH 结构。Cl⁻ 和 Br⁻ 插入层间通道后, 并没破坏 LDH 的层状结构特征。图 3 是样品 4 的 TEM 及电子衍射图, 图 3(a) 中红色圈圈出了电子衍射选区。可以看出, LDH- $\text{CO}_3\text{-Br}_{1.6}\text{-Cl}_{1.4}$ 晶须表面光滑, 粗细均匀, 晶须直径约为 250 nm。对衍射晶面标定, 确定图 3(b) 中 (006) 和 (00 $\bar{6}$) 两个衍射斑点后, 再结合衍射花样分析确定 LDH- $\text{CO}_3\text{-Br}_{1.6}\text{-Cl}_{1.4}$ 晶须的生长方向是 [006] 方向, 即 c 轴方向。这表明, LDH- $\text{CO}_3\text{-Br}_{1.6}\text{-Cl}_{1.4}$ 晶须是由生长基元八面体 $[\text{Mg}(\text{OH})_6]^{4+}$ 和 $[\text{Mg}(\text{OH})_6]^{4+}$ 先在 (x, y) 同一平面 (即 a 轴与 b 轴所在平面) 上联结为 LDH 的金属

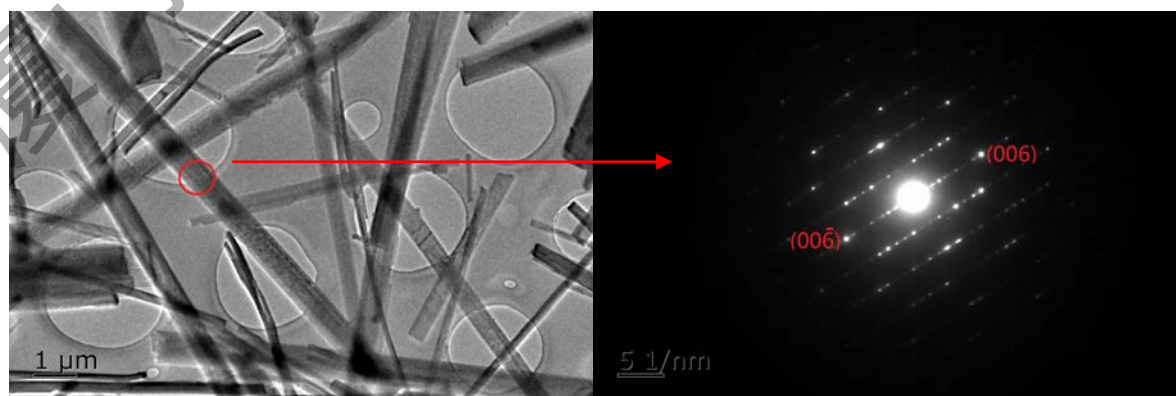


图 3 样品 4 的 TEM(a)及其电子衍射 (b) 图

Fig 3 TEM images (a) and its electron diffraction images (b) of sample 4

过层板 $[\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2]^{x+}$ ，然后在 z 方向上（即 c 轴方向上）金属层板 $[\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2]^{x+}$ 再通静电吸引层间阴离子 CO_3^{2-} 、 Br^- 和 Cl^- ，这些阴离子再通过静电吸引另一个金属层板，这样循环生长下去直至形成LDH晶须。这一点和作者前期工作结论^[3]相吻合。

2.3 元素分析及 TG-DTA 分析

采用元素分析仪测得样品4中Mg、Al、C、Br、Cl和H的质量分数分别为18.94%，7.17%，1.57%，16.91%，5.55%和3.18%，推知其化学式为 $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{13}\text{CO}_3 \cdot \text{Br}_{1.6} \cdot \text{Cl}_{1.4} \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ 。由于 Br^- 和 Cl^- 都只带1个负电荷，而 Br^- 比 Cl^- 的离子体积大、扩散慢，较难插入LDH层间，所以虽然 Br^- 和 Cl^- 的投料比为2:1，但是产物中 Br^- 和 Cl^- 的摩尔比为8:7；而阴离子所带负电荷越大越易插入LDH层间，所以 CO_3^{2-} 也能以一定的比例进入LDH层间。

图4为样品4的TG-DTA曲线，可以看出，TG曲线上有3个非常明显的失重台阶，第1个失重台阶质量损失13.05%，与结晶水质量分数的理论值（13.10%）相近，说明第1阶段的失重对应层间水分子的脱除，其DTA最大吸热峰温度为172.59℃；第2个失重台阶质量损失11.83%，与羟基的质量分数（11.91%）相近，说明第2阶段失重主要羟基脱水，金属层板被破坏，其DTA最大吸热峰温度为350.40℃；第3个失重台阶质量损失29.66%，与 CO_2 、 HBr 、 HCl 的总质量分数（29.73%）相近，说明第3阶段失重主要脱去 CO_2 、 HBr 、 HCl ，其DTA最大吸热峰温度为487.85℃，此峰还分裂有另一个500.03℃的峰，证明 CO_2 是在500.03℃时脱去。

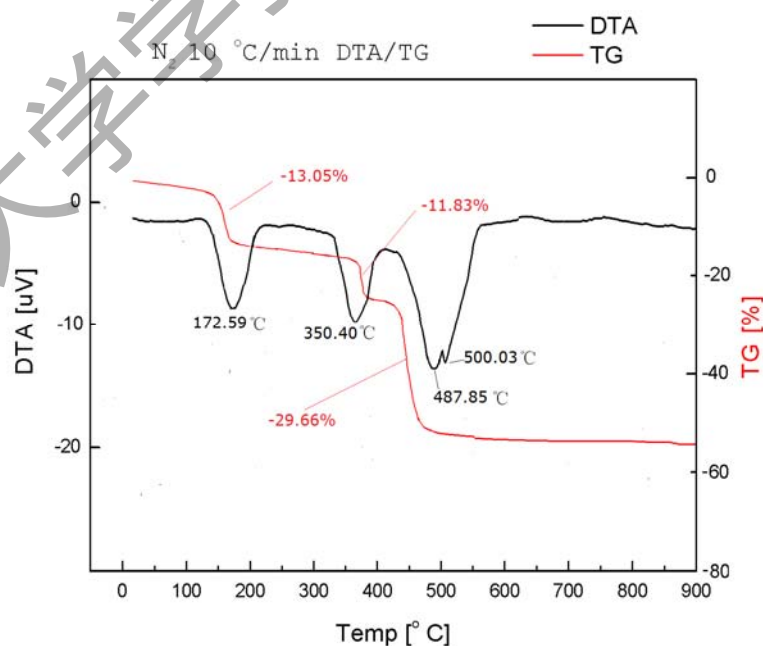


图4 样品4的TG-DTA曲线

Fig 4 The TG-DTA patterns of Sample 4

2.4 比表面积分析

图 5 为样品 4 的吸附等温线，吸附前半段上升缓慢，在等温线的后半段，吸附量急剧增加，符合 II 型吸附特征。吸附量急剧上升证明发生了毛细管凝聚现象，同时证明样品具有 5 nm 以上的孔，平均孔径为 11.89 nm。脱附等温线在高比压时呈现了明显的滞后环线说明样品的吸附性主要源于小孔径的微孔，吸附等温线和脱附等温线共同揭示了 LDH-CO₃-Br_{1.6}-Cl_{1.4} 晶体内层间通道微孔的存在。利用 BET 法可求得样品的比表面积 S_{BET} 值约为 81.28 m²/g。

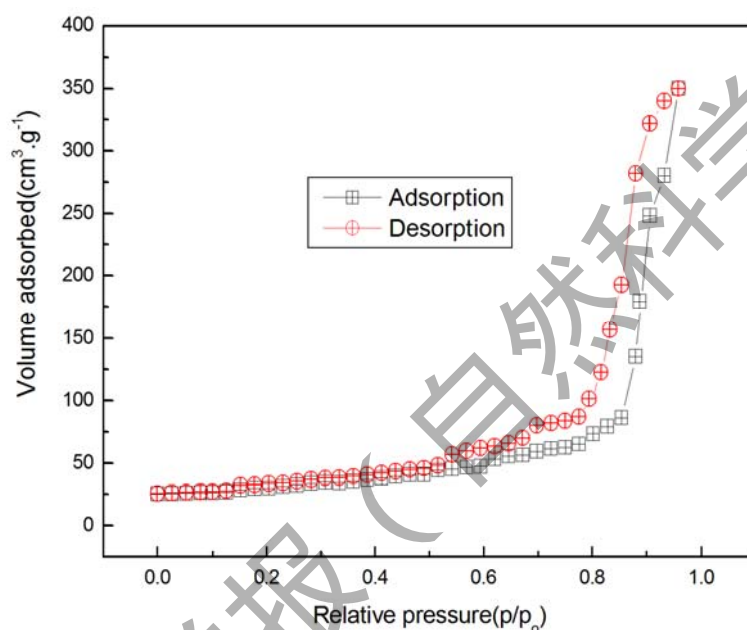


图5 样品4的N₂吸附/解吸等温线

Fig 5 The isotherm of Sample 4.

3 结 论

- 1) 在伴有Na₂CO₃-NaHCO₃缓冲对的低温水热体系中合成了高质量的LDH-CO₃-Br_{1.6}-Cl_{1.4}晶须。目标产物具有良好的晶须外形、规整性和分散性。其具有 5 nm 以上的微孔结构，比表面大。
- 2) 缓冲溶液的酸碱化学行为能迎合晶须生长规律，晶须生长体系的要求酸碱变化是平缓的而不是突跃的。
- 3) Na₂CO₃-NaHCO₃缓冲对的浓度对 LDH-CO₃-Br_{1.6}-Cl_{1.4}晶须的结晶度、晶须晶体形状均有较大的影响。不含缓冲液即无法形成晶须，浓度为（体积分数）50%时可合成质优的LDH-CO₃-Br_{1.6}-Cl_{1.4}晶须，浓度太高时则易于形成其他形状的LDH。

参考文献:

- [1] MANOJ S, NARENDRA J, JITENDRA V. Hydrotalcite catalyzed N-alkylation: A practical greener approach

- towards Carbon-Nitrogen bond formation[J]. Sustainable Chemistry and Pharmacy,2017,6:14-20.
- [2] YANG Z X, POLDER R, MOL J M C, et al. The effect of two types of modified Mg-Al hydrotalcites on reinforcement corrosion in cement mortar[J]. Cement and Concrete Research, 2017, 100:186-202.
- [3] WU J S, XIAO Y K, WAN J Y, et al. The growth mechanism of hydrotalcite crystal[J]. Sci China Ser E-Tech Sci, 2012,55(4) :872-878.
- [4] 吴健松,梁海群,林志仙.谷氨酸柱掌类水滑石的合成及其生长机制[J].中山大学学报(自然科学版), 2013,52(1):77-82.
- [5] 谢全模,顾怡冰,马邕文,等.氨基酸类水滑石复合材料吸附去除水中硫酸根离子的性能[J]. 净水技术, 2017, 36 (10): 57-63.
- [6] 梁晓,杜逸云,贺宇飞,等.高分散 CuMnMgAl-LDH 催化剂的可控制备及其在苯乙烯环氧化反应中的催化性能研究[J]. 中国科学 B:化学, 2017, 47 (4): 474-48
- [7] 顾怡冰,马邕文,万金泉,等.类水滑石复合材料吸附去除水中硫酸根离子[J].环境科学,2016,37(3):1000-1007.
- [8] 仇满德,牛苗,王亦丹,等.水热体系中不同前驱物对合成镁铝水滑石微结构的影响[J].人工晶体学报.2016,45(5):1044-1048.
- [9] 吴健松,梁海群.徐闻盐场苦卤制备碱式氯化镁晶须[J]. 中山大学学报(自然科学版),2015, 54(6): 126-129.
- [10] 吴健松,梁海群,邓国丽,等. $Zn_2SO_4(OH)_2 \cdot 2H_2O$ 与 ZnO 晶须的制备及其生长机制[J].中山大学学报(自然科学版), 2015,54(3):93-97.
- [11] CHEN S H, ZHANG D F, SUN G. *In situ* synthesis of porous ceramics with a framework structure of magnesium borate whiskers[J]. Materials Letters,2014, 121: 206-208.
- [12] ZHAO Y, LIU B, CHEN Y, et al. Effects of MgO whiskers on mechanical properties and crystallization behavior of PLLA/MgO composites[J]. Materials and Design, 2016,89: 573-581.
- [13] W STAWIŃSKI, A WĘGRZYN, O FREITAS, et al. Dual-function hydrotalcite-derived adsorbents with sulfur storage properties: dyes and hydrotalcite fate in adsorption-regeneration cycles[J]. Microporous and Mesoporous Materials,2017, 250:72-87.
- [14] 杜逸云.层状前驱体法催化剂协同结构调控及选择性氧化/加氢性能研究[D].北京:北京化工大学, 2017.
- [15] 徐思民.层状复合金属氢氧化物光、电催化剂的构筑及其催化机理的理论与实验研究[D].北京:北京化工大学, 2017.
- [16] 任庆利,陈维,罗强.液相法合成针状镁铝水滑石纳米晶的研究[J].无机材料学报, 2004, 19(5):977-984.
- [17] VERA R L, CONSTANTINO T J. Basic properties of $Mg^{2+_{1-x}}Al^{3+}_x$ layered double hydroxides intercalated by carbonate, hydroxide, chloride, and sulfate anions [J].Inorg Chem, 1995, 34(4) : 883-892.
- [18] 吴健松,肖应凯,罗肖丽,等.规则镁铝水滑石超分子的组装及其结构分析[J].化学通报, 2009,72(11):1003-1007.
- [19] Navajas A., Campo I., Moral A., et al. Outstanding performance of rehydrated Mg-Al hydrotalcites as heterogeneous methanolysis catalysts for the synthesis of biodiesel[J]. Fuel, 2018, 211:173-181.

Synthesis and Structural Analysis of LDH-CO₃-Br_{1.6}-Cl_{1.4} Whiskers

WU Jiansong*

(School of Chemistry and Chemical Engineering of Lingnan Normal University, Zhanjiang 524048)

Abstract: High-quality LDH-CO₃-Br_{1.6}-Cl_{1.4} whisker was synthesized via liquid precipitation method using MgBr₂·6H₂O and AlCl₃·6H₂O as raw materials, and Na₂CO₃-NaHCO₃ buffer solution as precipitant. The influence of the buffer solution concentration on characteristics of the samples was investigated. The as-grown whiskers were characterized using X-ray diffraction, transmission electron microscopy, and Brunauer-Emmett-Teller N₂ surface area measurements. The results showed that the buffer solution concentration had a significant impact on whiskers defined shapes and crystal cell parameters. LDH-CO₃-Br_{1.6}-Cl_{1.4} whisker with well-defined geometry, distinct intercalated structure, decent quality, and excellent dispersing capability can be obtained under the following conditions: a volume of the buffer solution of 50%, a reaction temperature of 65 °C, and a reaction duration of 205 h. The whisker obtained was well-crystallized and had the morphology of homogeneous and fiber bars.

Key words: LDH-CO₃-SO₄-Cl whisker; synthesis; structural analysis