

镁铝铟类水滑石的合成与表征

刘 鹏, 郑建华, 皮振邦, 乔学华

(中国地质大学材料科学与化学工程学院, 湖北武汉 430074)

摘要: 采用共沉淀法合成了含有金属铟离子的碳酸根型水滑石, 研究了沉淀方式、温度、pH 值、老化时间和镁铝铟摩尔比这些对镁铝铟类水滑石(Mg-Al-In HTlc)的纯度和结晶度有影响的合成条件。通过 XRD 及 IR 表征, 结果表明以恒定 pH 值的高过饱和沉淀法, 控制其沉淀和老化温度在 65 °C、洗涤温度为室温, pH 值为 10~11.5, 老化时间为 8 h, $n(\text{In}^{3+})/n(\text{M}^{3+})$ 在 0.1~0.8 之间可以得到纯度高和结晶好的镁铝铟类水滑石。

关键词: 铟; 类水滑石; 共沉淀; 制备规律; 表征。

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

文章编号: 1000-2383(2003)02-0163-04

作者简介: 刘鹏(1977-), 男, 硕士研究生, 从事新型多相催化材料的合成与应用的研究。

E-mail: frank_lp@163.com

水滑石类化合物(HTlc)具有独特的阴离子柱撑层状结构及独特的阴离子可交换性和阳离子可搭配性, 使其成为一种多功能的新型催化材料而日益受到人们关注^[1]。利用其阳离子可搭配性引入过渡金属或其他活性金属离子, 更是成了研究的热点^[1~2], 因为这些金属离子有可能成为多相催化剂的活性中心。近年来铟离子的催化性能越来越受到重视^[3~5], 而至今仍无对镁铝铟类水滑石(Mg-Al-In HTlc)的合成报道。本文采用共沉淀法对镁铝铟类水滑石的制备规律进行了较系统的研究。

1 实验部分

1.1 Mg-Al-In HTlc 的制备

采用恒定 pH 值共沉淀法, 根据其沉淀方式不同又衍生出 2 种方法, 即低过饱和沉淀法(PLS)^[6]和高过饱和沉淀法(PHS)^[1]。

(1) PLS 法。按一定比例将 Mg、Al 和 In 盐配成 1.0 mol/L 的混合盐溶液(Sol S), 将氢氧化钠和碳酸钠也按一定比例配成 1.0 mol/L 的混合碱溶液(Sol B)。在 500 mL 烧瓶中预先加入 50 mL 蒸馏水, 加热到一定温度, 将 Sol S 和 Sol B 按一定滴速同时滴入烧瓶中, 维持溶液的 pH 在恒定值, 激烈搅拌。

滴加完毕后, 继续搅拌, 老化一段时间。过滤洗涤至 pH 呈中性, 将滤饼于 90 °C 下烘干, 得到的固体产物记为 MgAlInHT-xL, x 表示 $n(\text{In}^{3+})/n(\text{M}^{3+})$ 的整数值(例如 MgAlInHT-3L 表示 $n(\text{Mg}) : n(\text{Al}) : n(\text{In}) = 0.3 : 3 : 0.7$), L 表示 PLS 法。

(2) PHS 法。将 Sol S 和 Sol B 各自预先加热到一定温度, 快速将 2 种溶液同时倒入装有预先加热到和该溶液相同温度的蒸馏水的烧瓶中, 激烈搅拌, 经老化一段时间, 然后过滤, 洗涤至 pH 呈中性。滤饼于 90 °C 下烘干, 得到的固体产物记为 MgAlInHT-xH, H 表示 PHS 法。

1.2 Mg-Al-In HTlc 的表征

用 D/MAX III B 粉晶衍射仪(日本理学)进行 XRD 分析, Cu K α , Ni 滤波, 电压 30 kV, 电流 30 mA, 波长 1.5418×10^{-10} m。用 Hitachi TJ270-30 型红外分光光度计进行 IR 测试, KBr 压片, 测定波数范围为 4 000~400 cm⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 沉淀方式对结晶度的影响

图 1 为分别用 PLS 和 PHS 法制备的 MgAlInHT-3 的 XRD 图。从图中可以看出, MgAlInHT-3 H 的谱峰比 MgAlInHT-3 L 的尖锐, 表明

表 1 温度对水滑石晶形的影响

Table 1 Effect of temperature upon crystal form of hydrotalcite

Sample	$n(\text{Mg}) : n(\text{Al}) : n(\text{In})$	沉淀温度/ $^{\circ}\text{C}$	老化温度/ $^{\circ}\text{C}$	洗涤温度/ $^{\circ}\text{C}$	$d(003)/\text{nm}$	(003)峰强	(003)半峰宽/ $^{\circ}$
MgAlInHT-3H A	3 : 0.7 : 0.3	RT	RT	RT	0.784 4	1 678	0.810
MgAlInHT-3H B	3 : 0.7 : 0.3	65	RT	RT	0.785 8	1 613	0.780
MgAlInHT-3H C	3 : 0.7 : 0.3	65	65	RT	0.784 4	2 107	0.750
MgAlInHT-3H D	3 : 0.7 : 0.3	65	65	65	0.781 6	2 008	0.960

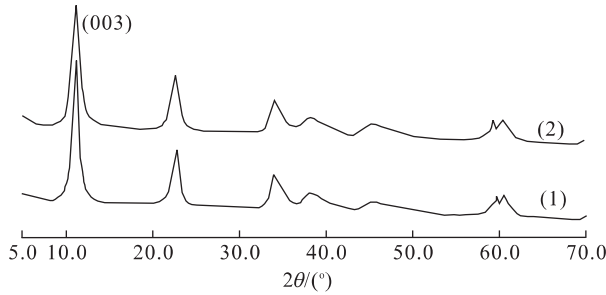


图 1 样品的 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of samples

(1) MgAlInHT-3H-高过饱和沉淀法制备的 Mg-Al-In HTlc; (2) MgAlInHT-3L-低过饱和沉淀法制备的 Mg-Al-In HTlc

MgAlInHT-3H 的结晶度比 MgAlInHT-3L 的高。这一结果与文献报道的不符,肖轶等^[6]曾分别用 PLS 法和 PHS 法合成了 CoAlHT, 结果是由 PLS 法得到的峰较 PHS 法尖锐,解释为 PHS 法晶核的生成速度比晶核生长速度快,所以 PHS 法制得的产物颗粒尺寸小,晶形较差。笔者认为造成研究结果相异的原因固然和水滑石的种类有关,但实验条件的控制更为重要。因为,其中的老化时间为 1 h,而笔者采用的是 8 h,适当增长老化时间可以使存在缺陷的晶体趋于完善,结晶度得到提高。另外,由于 PHS 法避免了 PLS 法成核和晶化同步进行的缺点,使生成的晶粒大小均匀,因此,认为 PHS 法是合成水滑石的更为优越的方法。

2.2 温度的影响

水滑石的制备需要经过沉淀、老化和洗涤等步骤,而温度的控制对产品有明显的影响。根据晶体化学理论,类水滑石特征衍射峰 $d(003)$ 的峰越强,晶体的结晶度越高;半峰宽越小,晶体一次粒子越大。从表 1 数据可以明显看出温度对水滑石晶形和晶粒大小的影响,在 65°C 下沉淀、老化,室温下洗涤所得的水滑石的晶形最好,晶粒最大。

2.3 pH 值的影响

Mg^{2+} 在 $\text{pH}=9.5\sim 12.5$, Al^{3+} 在 $\text{pH}=3.3\sim$

表 2 老化时间对水滑石晶形的影响

Table 2 Effect of aging time upon crystal form of hydrotalcite

sample	老化时间/h	$d(003)/\text{nm}$	(003)峰强
MgAlInHT-3H E	1	0.785 8	1 982
MgAlInHT-3H F	8	0.788 6	2 002
MgAlInHT-3H G	16	0.783 0	1 755
MgAlInHT-3H H	20	0.784 4	2 107

8, In^{3+} 在 $\text{pH}=3.4\sim 12$ 条件下各自能形成氢氧化物沉淀,而 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 在 $\text{pH}=12$ 时开始溶解。为了使 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 和 In^{3+} 能同时沉淀(这是形成 Mg-Al-InHTlc 的前提),应控制 $\text{pH}=8\sim 11.5$,实验证实了这种推理。在 3 个不同沉淀 pH 值,即 pH 值分别为 $8\sim 8.5$, $9\sim 10$ 和 $11\sim 11.5$ 条件下得到的 MgAlInHT-3H 的 XRD 谱如图 2a 所示,它表明 $\text{pH}=9\sim 10$ 和 $\text{pH}=11\sim 11.5$ 所得的 MgAlInHT 的晶型较好。而 $\text{pH}=8\sim 8.5$,有杂峰出现(杂峰对应于 $\text{In}(\text{OH})_3$)。因此,笔者认为 $\text{pH}=10\sim 11.5$ 是最佳的 pH 值条件。

2.4 老化时间的影响

老化时间也是一个重要的合成条件。老化时间过短,晶体会存在缺陷,晶体颗粒也小。老化时间过长,对合成也无益,因为晶体已近完善,晶体颗粒的增长也很慢,继续加热会浪费能源。对 MgAlInHT-3H 在 $\text{pH}=10\sim 11$ 及 65°C 沉淀、老化,室温洗涤的条件下采用了不同的老化时间,从表 2 和图 2b 可以看出,老化时间为 8 h 的样品的 $d(003)$ 值最大,其衍射峰的强度也较大,而老化时间为 20 h 的样品的 (003) 衍射峰的强度最大,但其 $d(003)$ 值比 8 h 的样品小。综合考虑,认为老化时间采用 8 h 较合适。

2.5 镁铝铟摩尔比的影响

摩尔比在一定范围才能形成结晶好和纯度高的水滑石。天然水滑石的分子式: $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 其 $n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{Al}^{3+}) = 3 : 1$, 认为自然界中水滑石的结构是最合理的,因此采用了 $n(\text{M}^{2+}) : n(\text{M}^{3+}) = 3 : 1$ 的固定比例, In^{3+} 和 Al^{3+} 的总量为 1。笔者考察了不同比例的 In^{3+} 取代 Al^{3+} 的情况, In^{3+}

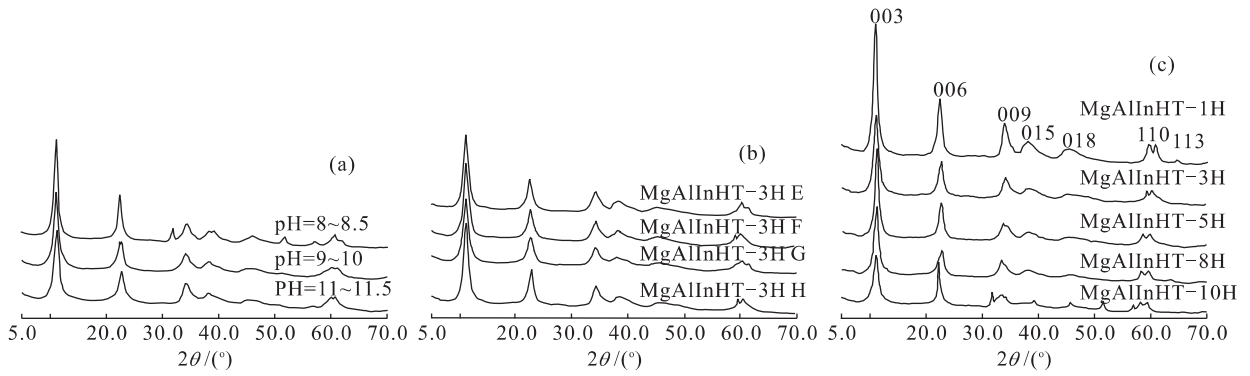


图 2 不同 pH 值(a)、老化时间(b)和 $n(\text{Mg}) : n(\text{Al}) : n(\text{In})$ 比(c)制备的 MgAlInHT 的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of MgAlInHT prepared at different pH values (a), aging time (b) and $n(\text{Mg}) : n(\text{Al}) : n(\text{In})$ molar ratios (c)

表 3 不同 $n(\text{Mg}) : n(\text{Al}) : n(\text{In})$ 比的 MgAlInHT 的晶体结构参数

Table 3 Crystal structure parameters of MgAlInHT with different $n(\text{Mg}) : n(\text{Al}) : n(\text{In})$ ratios

sample	$n(\text{Mg}) : n(\text{Al}) : n(\text{In})$	$d(003)/\text{nm}$	$d(110)/\text{nm}$	a/nm	(003) 峰强	(003) 半峰宽/(°)
MgAlInHT-1H	3 : 0.9 : 0.1	0.783 0	0.153 6	0.307 2	3 238	0.750
MgAlInHT-3H	3 : 0.7 : 0.3	0.784 4	0.155 7	0.311 4	2 107	0.750
MgAlInHT-5H	3 : 0.5 : 0.5	0.785 8	0.157 5	0.315 0	2 297	0.660
MgAlInHT-8H	3 : 0.2 : 0.8	0.788 3	0.158 7	0.317 4	1 798	0.780
MgAlInHT-10H	3 : 0.0 : 1.0	0.789 9	0.158 9	0.317 8	1 397	0.960

表 4 不同 $n(\text{Mg}) : n(\text{Al}) : n(\text{In})$ 比的 MgAlInHT 的红外光谱数据

Table 4 Data of IR spectra of MgAlInHT with different $n(\text{Mg}) : n(\text{Al}) : n(\text{In})$ ratios cm^{-1}

sample	$\nu_{\text{O-H}}$	$\delta_{\text{O-H}}$	$\nu_3(\text{CO}_3^{2-})$	$\nu_1(\text{CO}_3^{2-})$	$\nu_2(\text{CO}_3^{2-})$	$\nu_4(\text{CO}_3^{2-})$
MgAlInHT-1H	3 478	1 638	1 487, 1 368	—	862	660
MgAlInHT-3H	3 430	1 638	1 476, 1 371	—	853	636
MgAlInHT-5H	3 370	1 620	1 469, 1 353	—	842	588, 730
MgAlInHT-8H	3 448	1 638	1 480, 1 359	—	847	585, 729
MgAlInHT-10H	3 454	1 638	1 476, 1 368	1 017	865	549, 720

的量从 0.1 到 1.0(完全取代 Al^{3+})。图 2c 是 $n(\text{In})/n(\text{M}^{3+})$ 为 0.1~1.0 的 MgAlInHT 的 XRD 图, 样品的合成采用了上述最佳合成条件。可以看出, $n(\text{In})/n(\text{M}^{3+})$ 在 0.1 到 0.8 范围内, MgAlInHT 的晶形很好, 但(003)衍射峰的强度逐渐降低。 $n(\text{In})/n(\text{M}^{3+})=1.0$ 时, 衍射峰明显变形, 虽然还有较多的水滑石物相, 但 XRD 衍射峰多了 $d=3.986 \times 10^{-10} \text{ m}$, $d=2.814 \times 10^{-10} \text{ m}$, $d=1.989 \times 10^{-10} \text{ m}$, $d=1.778 \times 10^{-10} \text{ m}$ 和 $d=1.621 \times 10^{-10} \text{ m}$ 5 个峰, 这些峰对应于 $\text{In}(\text{OH})_3$, 表明生成了 $\text{In}(\text{OH})_3$ 。表 3 是不同 $n(\text{Mg}) : n(\text{Al}) : n(\text{In})$ 的 MgAlInHT 的 XRD 晶体结构参数。水滑石的层间距 t 和 $d(003)$ 相对应, $d(003)$ 越大, t 越大。从表 3 数据可见, 随着 In 的比例增加, 层间距变大。另外, $d(110)$ 只与 6 次轴有关, 而与层的堆积方式无关^[6], 所以晶胞参数 a 可

以用 $a=2d(110)$ 的公式计算, 表中数据表明, 随着 In 的比例增加 a 值变大, 其原因是 In 的比例增加意味着有更多的 In^{3+} 取代 Al^{3+} , 而 In^{3+} 的离子半径 (0.80 nm) 大于 Al^{3+} 的离子半径 (0.54 nm), 所以 a 值也相应变大了。

IR 分析虽然得不到晶体结构的信息, 但可以得到水滑石层上羟基、层间阴离子及结晶水等的有关信息, 表 4 是不同 $n(\text{Mg}) : n(\text{Al}) : n(\text{In})$ 的 MgAlInHT 的红外光谱数据。水滑石层上所有 -OH 基是以氢键相连的, 其伸缩振动波数与 $n(\text{Mg})/n(\text{Al})/n(\text{In})$ 有关, 从表中数据可以看出, 随着 In 的比例增加, 其峰先向低波数方向移动, 当 $n(\text{In})/n(\text{Al})=1.0$ 时, 波数达到最低, 继续增加 In 的比例, 峰又向高波数方向移动。 $\delta_{\text{O-H}}$ 为结晶水中 -OH 的弯曲振动峰。值得注意的是, 尽管自由 CO_3^{2-}

的 ν_1 振动是非红外活性的,但在 MgAlInHT-10H 样品中出现了对应于 ν_1 振动的吸收峰,另外, ν_4 振动峰随着 In 的比例增加逐渐分裂成 2 个峰,其劈裂值 $\Delta\nu$ 也递增,这可能是由于 CO_3^{2-} 的对称性降低所致,本来是平面三角形结构的 CO_3^{2-} 若形成单个或二齿的配位体就会使 ν_1 振动变成有红外活性,也会使本来二重兼并的 ν_3, ν_4 振动发生分裂^[5]. 这也可以从 XRD 结果得到印证. 随着 In 的比例增加晶形逐渐变差,到 $n(\text{In})/n(\text{M}^{3+}) = 1.0$ 时出现了杂质. 由上可知,IR 分析能帮助判别样品是否是纯净的水滑石.

参考文献:

- [1] Cavani F, Trifiro F, Vaccari A. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and application [J]. *Catal Today*, 1991, 11: 173-301.
- [2] Kaneda K, Yamaguchi K, Mori K, et al. Catalyst design of hydrotalcite compounds for efficient oxidations [J]. *Catal Surv Jpn*, 2000, 4: 31-38.

- [3] 张岩,王梅祥,黄志镗,等. 水相中金属有机化学反应的研究进展[J]. *化学进展*, 1999, 4: 394-402.
ZHANG Y, WANG M X, HUANG Z T, et al. Advances in organometallic reactions in aqueous media [J]. *Progress in Chemistry*, 1999, 4: 394-402.
- [4] 袁耀峰,曹忠,胡爱国,等. 钼试剂在有机合成中的应用[J]. *有机化学*, 2000, 3: 269-281.
YUAN Y F, CAO Z, HU A G, et al. Application of indium reagents in organic synthesis [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2000, 3: 269-281.
- [5] Aramendía M A, Borau V, Jiménez C, et al. Synthesis and characterization of a novel Mg/In hydrotalcite-like compound [J]. *Mater Lett*, 2000, 43: 118-121.
- [6] 肖轶,马骏,杨锡尧,等. 碳酸根离子柱撑钴铝水滑石的合成与表征[J]. *催化学报*, 1999, 4: 459-462.
XIAO Y, MA J, YANG X Y, et al. Synthesis and characterization of carbonate pillared Co-Al hydrotalcite-like compound [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 1999, 4: 459-462.

Synthesis and Characterization of Magnesium-Aluminum-Indium Hydrotalcite-Like Compounds

LIU Peng, ZHENG Jian-hua, PI Zhen-bang, QIAO Xue-hua

(College of Material Science and Chemical Engineering, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: Carbonate pillared Mg-Al-In hydrotalcites were synthesized by coprecipitation. Various preparative factors such as precipitation method, operation temperature, pH value, aging time and $n(\text{Mg}) : n(\text{Al}) : n(\text{In})$ molar ratio, which affect the purity and crystal form of Mg-Al-In hydrotalcite-like compound were studied. The results of product characterization by XRD and IR methods show that high supersaturation coprecipitation at constant pH, handing preprecipitation temperature and aging temperature at 65°C, washing temperature at room temperature, pH ranging from 10 to 11.5, aging for 8 h and $n(\text{In}^{3+})/n(\text{M}^{3+})$ molar ratio ranging from 0.1 to 0.8, may give rise to high purity and better crystal form of Mg-Al-In hydrotalcite-like compounds.

Key words: indium; hydrotalcite-like compound; coprecipitation; preparation discipline; characterization.