

尿素法合成高结晶度类水滑石

杨飘萍¹ 宿美平¹ 杨胥微¹ 刘国宗¹ 于剑锋^{*1} 吴通好¹ 赵得熙² 张泰善² 李东求²⁽¹⁾ 吉林大学化学系, 长春 130023)⁽²⁾ 韩国化学研究所, 韩国大田 305-343)

尿素的高温分解特性被用于控制层状化合物合成过程中的 pH 值。室温下尿素可与硝酸盐形成均一溶液, 当其高温分解时可以保证溶液内部各点的 pH 值始终一致, 因而可获得高结晶度的水滑石样品。利用该法可合成出 Mg-Al、Zn-Al 及 Ni-Al 类水滑石, 但难以合成出 Co-Al、Mn-Al 及 Co-Cr 类水滑石, 相信这与不同金属离子发生沉淀时所需的 pH 值有关。

关键词: 尿素分解 pH 值控制 水滑石
分类号: O611.4

水滑石类阴离子粘土 (HTlc) 是一类通式为 $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2]^{x+}[A^{n-}]_{x/n} \cdot mH_2O$ 的层柱状新型无机材料。由于近年来该类材料在催化领域的广泛应用而倍受关注^[1-3]。常见的 HTlc 合成方式有滴定共沉淀法、离子交换法及焙烧复原法^[1, 4-6]。后两种方法是在已有 HTlc 的基础上, 通过层间离子的可交换性及 HTlc 材料具有的记忆效应, 通过离子交换或 HTlc 层柱结构的重建, 使新的阴离子进入层间, 从而形成不同阴离子的柱撑水滑石。滴定共沉淀法有低饱和度及高饱和度法之分。低饱和度法是将两种溶液, 一种是 M(II) 及 M(III) 金属离子的混合液, 另一种是碱液, 通过控制相对滴加速度同时加入到另一容器中, 溶液的 pH 值由相对滴加速度控制; 高饱和度法则是在极高的搅拌速度下, 直接将金属离子溶液加入到碱溶液中。两种滴定方法均存在共同的缺点, 即无论怎样加快搅拌速度, 溶液内局部的瞬间 pH 值肯定有差异, 因而难以获得高结晶度的水滑石样品。

本文采用尿素分解-均匀共沉淀法来代替滴定共沉淀法。由于尿素溶液在低温下呈中性, 可与金属离子形成均一溶液, 而当溶液温度超过 90℃ 时, 尿素则开始分解, 并有大量氨形成, 使得溶液的 pH 值均匀地逐步地升高。该法的优点是溶液内部的 pH 值始终是一致的, 因而可以合成出高结晶度的

Mg-Al、Zn-Al、Ni-Al, 而难以合成 Co-Al、Mn-Al 及 Co-Cr 类水滑石, 相信这与溶液中不同金属离子发生共沉淀时所需的 pH 值不同有关。

1 实验部分

1.1 HTlc 的合成

实验中所有药品均为购自 Aldrich 公司的分析纯试剂。在装有冷凝管、温度计及搅拌装置的 500mL 四口瓶中加入 250mL 去离子水, 0.15mol M(II)(NO₃)₂ · 6H₂O (M = Mg, Zn, Ni), 0.075mol Al(NO₃)₃ · 9H₂O 及一定量的尿素, 加入尿素的物质的量与溶液中硝酸根离子的物质的量之比为 1~4。搅拌下将四口瓶浸入 105℃ 油浴中, 当溶液温度超过 90℃ 后, 尿素开始分解, 并有气体从溶液中逸出, 溶液的 pH 值则不断上升。约 1h 后, 溶液的 pH 值上升至 6~7, 在液面有泡沫出现, 溶液由澄清开始变为混浊, 约 5~10min 后溶液彻底变成浆液。保持溶液温度为 95~105℃ 动态晶化 10h, 以保证尿素分解完全, 95℃ 静态老化 20h 以后抽滤, 去离子水洗净, 将所得样品于 90℃ 干燥 24h 后用于其物理性质的分析与测试。按文献^[1]描述的方法, 用滴定共沉淀法合成出相应的类水滑石样品用做对比测试分析。

1.2 HTlc 的表征

XRD 测试在 RigakuD/MaxIIB 型 X 射线衍射仪上完成, Cu Kα 靶, Ni 滤波。

收稿日期: 2002-11-25。收修改稿日期: 2003-02-26。

* 通讯联系人。E-mail: jianfengyu@yahoo.com

第一作者: 杨飘萍, 男, 30 岁, 博士研究生; 研究方向: 多相催化。

SEM 测试在 XL30S(Philips) 型扫描电镜上完成, 10kV, 放大 1000 倍。

FTIR 测试在 Jas Co. FTIR-610 红外光谱仪上完成, KBr 压片。以 CE-EA-1110 元素分析仪测定样品中 C, H, O, N 含量, 元素分析样品测试前于 200℃ 焙烧 4h。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 示出了不同合成方法获得的 Mg-Al, Zn-Al 及 Ni-Al 水滑石样品的 XRD 谱图。由谱图的形状可以看出, 由滴定共沉淀法获得的 HTlc 样品虽然在 2θ 值较低处有较为尖锐的特征峰, 表明了层状结构的存在, 但在 2θ 值较高处的谱峰相对较弱, 且谱峰的对称性不好, 明显宽化, 表明其结晶度及层的规整程度较差。而由尿素法获得样品的结晶度明显好于滴定共沉淀法样品的结晶度, 即使在 2θ 值较高处, 其谱峰依然有良好的对称性, 且谱峰窄而尖锐, 基本上无杂峰存在, 再现出了规整的层状结构化合物特征峰。

研究结果表明, 水滑石的层间距对应于 2θ 值最小衍射峰(003)的 d 值^[7]。一般认为, 水滑石的层板厚度约为 0.48nm^[8], 由测得的 d 值减去层板厚度

即为层内空间的大小。层内空间的大小通常与三个因素有关, 即阴离子的种类、M(Ⅲ)离子的 x 值及柱阴离子的水合度^[1]。对于同一 HTlc 样品, 柱阴离子水合度的不同将直接影响其层间距的大小, 在 XRD 谱图中则表现为 003 衍射峰具有不同的位置。对于 $\text{Ni}_2\text{Al}(\text{OH})_2\text{NO}_3\text{-HTlc}$, 当其水合度较低时, 层间距为 0.9nm, 而当其脱水后的层间距则缩小至 0.385nm^[9]。对 Mg-Al 水滑石来讲, 由于其柱阴离子的水合度通常较大, 故其 d_{003} 值的变化通常更为明显。

柱阴离子的种类是另一个影响层内空间大小的因素(表 1)^[1]。当以 OH^- 为柱阴离子时, 其层间距仅为 0.755nm, 这与其离子半径与水相近及层板的 OH^- 与水间有强的氢键作用有关, 其结果将导致层状化合物有较为紧密的堆积形式; 而对于其它柱阴离子, 其层内空间的大小则很难用阴离子的尺寸来解释。当 CO_3^{2-} 为柱阴离子时, 层间距仅为 0.765nm, 而 NO_3^- 为柱阴离子时则层间距很大。尽管 ClO_4^- 与 SO_4^{2-} 离子有相似的离子半径, 但其层间距则不同^[1]。

分析图 1 中不同合成方法获得的类水滑石样品的特征峰位置, 可以看出由尿素法获得样品的(003)及(006)特征峰明显向高 2θ 值方向移动, 表明其 d_{003} 及 d_{006} 值较低, 其层内空间较滴定共沉淀法获

表 1 一些水滑石的层间距

Table 1 Values of c' for Some HTlcs^[1]

parameter	OH^-	CO_3^{2-}	F^-	Cl^-	Br^-	I^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	ClO_4^-
c'/nm^*	0.755	0.765	0.766	0.786	0.795	0.816	0.879	0.858	0.920
ionic radius	0.110	0.164	0.133	0.181	0.196	0.220	0.165	0.244	0.226

* c' is the thickness of one layer constituted by a brucite-like sheet and one interlayer.

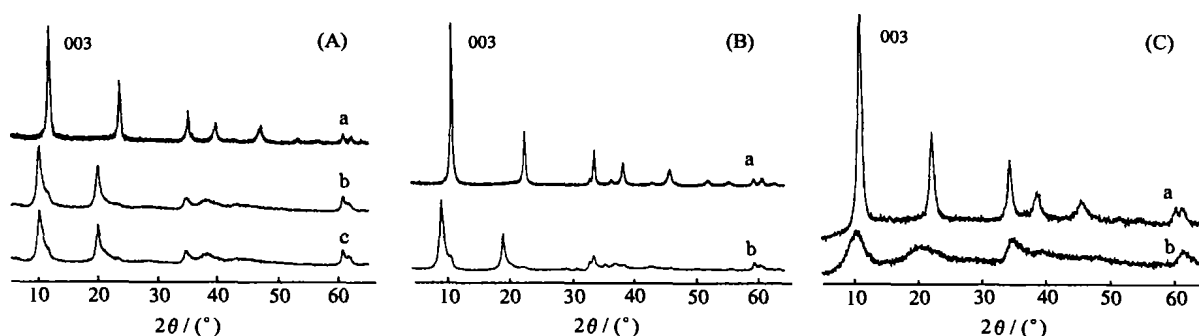


图 1 不同方法制备的 Mg-Al(A), Zn-Al(B)和 Ni-Al(C)体系类水滑石的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of Mg-Al(A), Zn-Al(B) and Ni-Al(C) HTlcs synthesized with different methods

(a): Urea method, $n(\text{urea})/n(\text{NO}_3^-) = 2$; (b): Low supersaturation; (c): High supersaturation

表2 一些水滑石样品的元素分析的结果
Table 2 Results of Elemental Analysis for the HTlc Samples (%)

element	Mg-Al-urea method	Mg-Al-low supersaturation	Mg-Al-high supersaturation	Zn-Al-urea method	Zn-Al-low supersaturation
C	2.37	0.52	0.56	2.02	0.18
H	3.16	3.52	3.52	1.402	1.92
O	28.84	34.49	32.67	21.86	27.03
N	0.45	4.58	4.21	0.20	3.66

得样品的层内空间小。由于样品在制备过程中均在同一温度下干燥, 故其水含量应相近, 这已由 TG-DTA 分析结果得以证实。因此, 可基本上排除水含量导致的层内空间差异, 而由尿素法获得样品的层内空间明显小于滴定共沉淀法样品的唯一原因只能是层内柱阴离子的差异。很明显, 尽管合成中所用原料均为硝酸盐, 但尿素分解时产生的大量 NH_3 及 CO_2 影响了层状化合物的形成过程, 溶液中的硝酸根离子在形成层状化合物之前可能大部分已被 NH_3 中和, 反应中形成的 CO_3^{2-} 离子则进入层间形成了柱阴离子, 因此, 所合成的 HTlc 基本组成很可能是 $\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_3\text{CO}_3$, 而大部分 NO_3^- 离子则未能进入层间, 否则应出现两个不同的基本反射峰或其层间距应介于 $0.765 \sim 0.879\text{nm}$ 之间。样品的元素分析结果表明, 尿素法合成的样品中 C 含量明显增大, 而 N 含量则相对较低(表 2)。

图 2 绘出了尿素法合成样品时, 尿素含量对层结构及结晶度的影响。作为对比, 给出了尿素法合成的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的 XRD 谱图(图 2a)。可以看出, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的衍射峰相当弥散, 无水滑石的特征峰。当尿素用量与溶液中 NO_3^- 离子的物质的量相同时, 虽然亦可获明显的层状化合物特征峰, 且峰的对称性较好, 但谱峰在 2θ 值较低处明显发生基线飘移, 并伴有杂峰出现, 表明此时样品的纯度较低。当尿素的物质的量是溶液中 NO_3^- 离子物质的量的 2 倍时, 可以获得较为纯净的样品。尿素用量继续增大, 对样品的晶体结构影响不大。

2.2 IR 分析

尽管 IR 光谱一般不能作为 HTlc 结构的特性表征方法, 但仍可用来鉴定 brucite 类层板间柱阴离子的存在。此外, 亦可用来测定柱阴离子与层的成键形式及其定位信息^[1]。图 3 给出了由不同合成方法获得的样品的 IR 谱图。由图 3 可见, 由共沉淀法获得的样品 IR 谱图极为相似, 而由尿素法获得的样品的 IR 振动则出现了明显的差异。这种差异在 Mg-Al

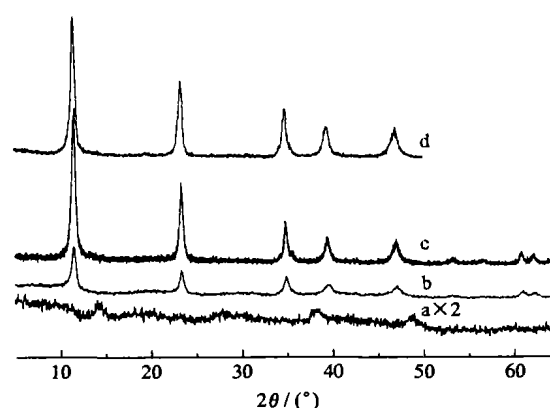


图2 使用尿素方法在不同的尿素/ NO_3^- 摩尔比下制备的 Mg-Al 体系水滑石的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of Mg-Al hydrotalcite synthesized with urea method in different urea/ NO_3^- molar ratios

- (a): $\text{Al}(\text{OH})_3$
(b): $n(\text{urea})/n(\text{NO}_3^-) = 1$
(c): $n(\text{urea})/n(\text{NO}_3^-) = 2$
(d): $n(\text{urea})/n(\text{NO}_3^-) = 4$

水滑石中表现得尤为明显, 不但 $\sim 1380\text{cm}^{-1}$ 处的 IR 振动发生劈裂, 在 $760 \sim 790\text{cm}^{-1}$ 间还出现了新的 IR 振动, 表明由尿素法合成的样品层间阴离子与共沉淀法获得的样品明显不同。

对于 CO_3^{2-} 柱撑的 HTlc, 通常可观测到 3 组吸收带, 即 $1350 \sim 1380\text{cm}^{-1}(\nu_3)$, $850 \sim 880\text{cm}^{-1}(\nu_2)$ 及 $670 \sim 690\text{cm}^{-1}(\nu_4)$ 振动峰, 对应于阴离子的 D_{3h} 平面对称性, 在某些情况下, 在 1400cm^{-1} 附近出现肩峰或在 $1350 \sim 1400\text{cm}^{-1}$ 区域有双峰出现, 这与 CO_3^{2-} 的对称性由 D_{3h} 降低 C_{2v} 及层间的无序性有关, 它们导致了 ν_3 及 ν_4 振动模式简并度的消除, 这种对称性的降低亦会引起 1050cm^{-1} 附近 ν_1 的活化^[10]。

由上述分析可以确定, 尿素法获得的 HTlc 中的柱阴离子应当是 CO_3^{2-} 而不是 NO_3^- , 这可由其 IR 谱图中 $1300 \sim 1390\text{cm}^{-1}$ 间的双峰及 1400cm^{-1} 附近的

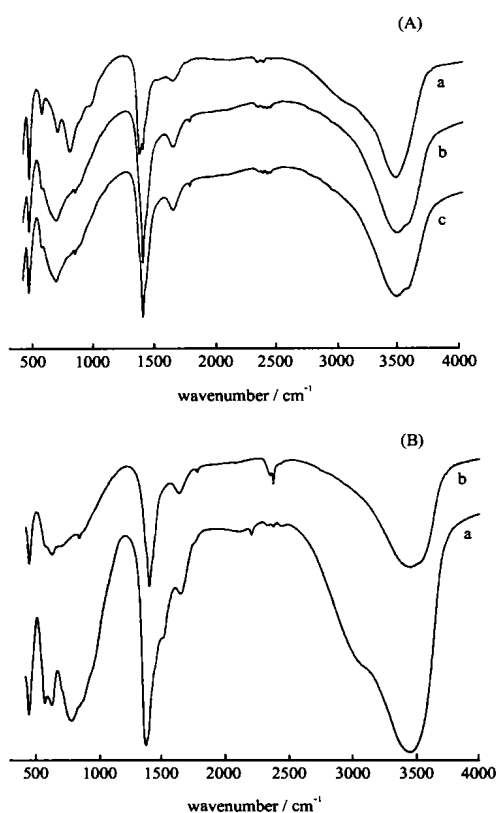


图 3 不同方法制备的 Mg-Al(A), Zn-Al(B) 体系类水滑石的 IR 图

Fig. 3 IR spectra of Mg-Al(A), Zn-Al(B) HTlcs synthesized with different methods

- (a): Urea method [$n(\text{urea})/n(\text{NO}_3^-) = 3$]
 (b): Low supersaturation
 (c): High supersaturation

肩峰得到佐证。处于 $760 \sim 790\text{cm}^{-1}$ 间的新峰目前尚无法解释, 该样品在经 200°C 焙烧 4h 后的 IR 谱图中该峰依然存在。尽管尿素的 IR 谱图中处于 788cm^{-1} 有振动峰存在, 但 HTlc 样品 IR 谱图中 $760 \sim 790\text{cm}^{-1}$ 间的振动峰显然不能归结为尿素的振动峰。

2.3 SEM 分析

图 4 为 Mg-Al, Zn-Al 类水滑石的 SEM 谱图。由图 4 可见, 由尿素法获得的水滑石样品的规整度明显好于共沉淀法。特别是 Zn-Al 水滑石样品, 其颗粒均匀, 粒径均小于 $5\mu\text{m}$, 而由共沉淀法获得样品的粒径则介于 $10 \sim 30\mu\text{m}$ 之间。

2.4 有关合成的讨论

尽管由尿素法合成可以获得结晶度及层结构规整度较高的 HTlc 样品, 但该方法目前仅适用于合成 Mg-Al, Zn-Al 及 Ni-Al 类水滑石, 在合成 Co-Al, Mn-Al, Co-Cr 等类水滑石时却未能得到目的产物, 其原因相信与溶液中不同金属离子发生共沉淀时所需的 pH 值有关。表 3 列出了 Cavani 等^[1]总结出的不同金属离子发生沉淀时所需的 pH 值。

显然, Co^{2+} 、 Mn^{2+} 与 Al^{3+} 发生沉淀时的 pH 值差要大于 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 离子与 Al^{3+} 发生沉淀时的 pH 值差。在滴定法中, 无论是低饱和度法还是高饱和度法, 其溶液中的 pH 值始终高于这些金属离子发生沉淀时所需的 pH 值, 因此对不同离子均可得到类水滑石样品; 而对于尿素法来说, 由于溶液中 pH 值均匀而缓慢地上升, 当发生沉淀时 M(II) 与 M(III) 金属

表 3 一些 M(II) 和 M(III) 氢氧化物沉淀时所需的 pH 值

Table 3 pH Values of Precipitation of Some M(II) and M(III) Hydroxide^[1]

c	Al^{3+}	Cr^{3+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Ni^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Mn^{2+}
$10^{-2}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	3.9	5.0	5.0	6.5	7.0	7.5	7.5	7.5
$10^{-4}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	8.0	9.5	6.5	8.0	8.5	9.0	9.0	10.0
redissolution	9 ~ 12	12.5		14				

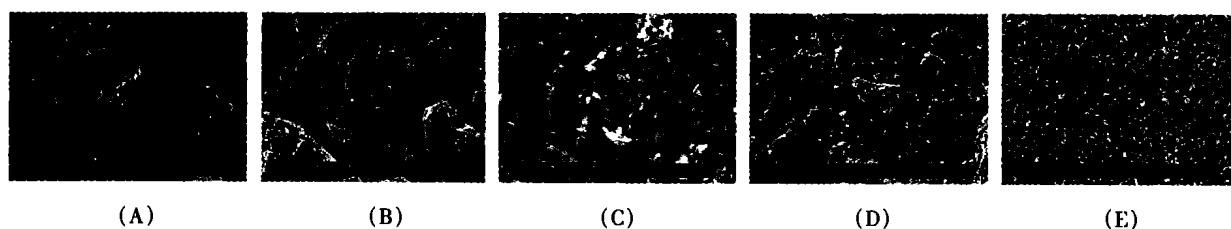


图 4 不同方法制备的 Mg-Al 和 Zn-Al 类水滑石的 SEM 照片

Fig. 4 SEM micrographs of Mg-Al and Zn-Al HTlcs synthesized with different methods

- (A): Mg-Al, high supersaturation; (B): Mg-Al, low supersaturation; (C): Mg-Al, urea method;
 (D): Zn-Al, low supersaturation; (E): Zn-Al, urea method

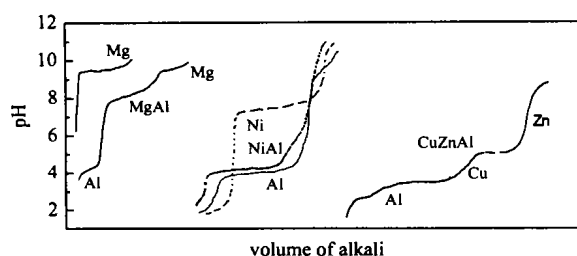


图5 不同体系水滑石沉淀的电位滴定曲线

Fig. 5 Potentiometric titration curves for the precipitation of different HTlcs^[11]

离子的 pH 值差异过大, 则可能导致其中的某种金属离子先于其它金属离子发生沉淀, 因而不可能形成纯的层状化合物。但对于某些金属离子, 则无法用这种发生沉淀时的 pH 差值来解释。事实上, 在溶液中几种金属离子共存时, 金属离子发生共沉淀的 pH 值显然与金属离子各自发生沉淀的 pH 值存在差异。这在合成 Mg-Al、Zn-Al 类水滑石中表现得尤为明显。图 5 给出了 Cavani 等^[1]总结出的制备 MgAl(OH)-HTlc、CuZnAl(CO₃)-HTlc 及 NiAl(CO₃)-HTlc 时得到的滴定曲线。该曲线表明, 金属离子的沉淀是连续发生的, 似乎不可能形成纯的层状化合物, 然而在合成 Mg-Al 体系水滑石时发现, 其发生沉淀的 pH 值范围为 7.7~8.5, 尽管沉淀 Mg(OH)₂ 的 pH 值需达到 9.5, 而沉淀 Al(OH)₃ 所需 pH 值则低得多, 仅为 4.0~4.5^[11]。同样状况发生在 Ni-Al、Cu-Zn-Al 体系中。Ni-Al 体系的共沉淀曲线表明, 首先发生沉淀的应当是 Al(OH)₃ (pH=4), 而后是大部分 Ni 以混合氢氧化物的形式发生沉淀, 而纯净 Ni 的氢氧化物发生沉淀的 pH 值则要高得多。显然, 金属离子发生沉淀所处的状态与单独的金属离子发生沉淀时所处的状态相差很大。在某些状态下, 单独的金属

离子发生沉淀所需的 pH 值并不适合于共沉淀的状况。Alzamora 及 Kruissink 等^[2-4]曾用连续 pH 增长法代替固定 pH 法, 合成出了具有水滑石特征的 Ni-Al 层状化合物, 尽管其采用的手段与本文的尿素法极为相似, 但从其得到的 XRD 谱图来看, 产物结晶度及层状化合物的结构规整度均较本文采用尿素法得到产物逊色得多。

参 考 文 献

- [1] Cavani F., Trifiro F., Vaccari A. *Catal. Today*, **1991**, **11** (2), 173.
- [2] Schutz A., Bileon P. *J. Solid State Chemistry*, **1987**, **68**, 360.
- [3] Vicente R., Maria A. U. *Coordination Chem. Rev.*, **1999**, **181**, 61.
- [4] Miyata S. *Clays and Clay Minerals*, **1975**, **3**, 369.
- [5] Sato T., Wakabayashi T., Shimada M. *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **1986**, **25**, 89.
- [6] Chibwe K., Jones W. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1989**, 926.
- [7] Miyata S. *Clays and Clay Minerals*, **1983**, **31**, 305.
- [8] Miyata S. *Clays and Clay Minerals*, **1975**, **23**, 369.
- [9] Jiandang Wang, Ying Tian, Wang R. C., Clearfield A. *Chem. Mater.*, **1970**, **24**, 99.
- [10] Bish D. L., Brindley G. W. *Amer. Min.*, **1977**, **62**, 458.
- [11] Ross G. J., Kodama H. *Amer. Min.*, **1967**, **52**, 1037.
- [12] Alzamora L. E., Ross J. R. H., Kruissink E. C., Van Reijen L. L. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1981**, **77**, 665.
- [13] Kruissink E. C., Pelt H. L., Ross J. R. H., Van Reijen L. L. *Appl. Catal.*, **1981**, **1**, 23.
- [14] Kruissink E. C., Van Reijen L. L., Ross J. R. H. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1981**, **77**, 649.

Synthesis of High Crystallinity Hydrotalcite-like Compounds with Urea Method

YANG Piao-Ping¹ SU Mei-Ping¹ YANG Xu-Wei¹ LIU Guo-Zong¹ YU Jian-Feng^{*·1}

WU Tong-Hao¹ CHO Deug-Hee² CHANG Tae-Sung² LEE Dong-Koo²

(¹ Department of chemistry, Jilin University, Changchun 130023)

(² Advanced Chemical Technology Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,
Jang-dong Yusong-gu, Taejon 305-343, Korea)

Three methods, titration coprecipitation, anionic exchange and thermal decomposition-reconstitution methods, have been so far used for the synthesis of the anionic clay, respectively. However, the titration coprecipitation method includes low supersaturation and high supersaturation processes. But the common drawback of the method is that the instantaneous pH value is certainly different in every part of the slurry no matter how to increase the stirring speed. Although it is easier to crystallize in the low supersaturation condition, which usually gives rise to precipitation, than in the supersaturation condition that the rate of nucleation is higher than that of crystal growth, it is still difficult to obtain the hydrotalcites with high crystallinity.

In order to overcome this shortcoming brought by titration coprecipitation process, urea decomposition-homogeneous coprecipitation was investigated in synthesis of hydrotalcite-like compounds. The decomposing property of urea in high temperature has been used to control the pH value in the synthesizing process. Urea, blended with metal nitrate, forms a kind of homogeneous solution in ambient temperature. Furthermore, when it decomposes in high temperature, the pH value is the same in everywhere in the solution. Therefore, hydrotalcite-like compounds with high crystallinity can be achieved. Making use of this method can synthesize the hydrotalcite-like compounds of Mg-Al, Zn-Al and Ni-Al. However, it is difficult to synthesize the Co-Al, Mn-Al and Co-Cr hydrotalcite-like compounds. The cause is certain to correlate the pH value in the process of precipitation.

Keywords: urea decomposition control of pH value hydrotalcite