

镁铁双羟基复合金属氧化物的 可控合成及晶面生长特征研究*

张 慧, 齐 荣, 刘丽娜, 段 雪**

(北京化工大学可控化学反应科学与技术基础教育部重点实验室, 北京 100029)

摘 要: 采用成核/晶化隔离法合成镁铁双羟基复合金属氧化物 MgFe-LDH, 考察了 Mg : Fe 摩尔比对 MgFe-LDH 晶形的影响, 探讨了晶化温度及晶化时间对晶面生长选择性及晶粒尺寸的影响规律. 结果表明, 随 Mg : Fe 摩尔比增大, 层板阳离子排列更为规整. 晶化温度对晶粒尺寸的影响显著大于晶化时间的影响. 晶化温度相同, 随晶化时间延长, MgFe-LDH 的晶体结构趋于完整, 晶粒尺寸变化不大; 晶化时间相同, 随晶化温度升高, 晶体结构趋于完整, 晶粒尺寸明显增大. 所得到的 MgFe-LDH 沿 a 轴方向的晶粒尺寸对晶化温度变化的敏感程度远大于对晶化时间变化的敏感程度, 但总是沿 a 轴方向的晶粒尺寸大于沿 c 轴方向的尺寸, 即 [110] 晶面的生长速率比 [002] 晶面的生长速率快.

关键词: 镁铁双羟基复合金属氧化物; 晶粒尺寸; 晶面生长选择性

中图分类号: O64 文献标识码: A

Studies on Particle Size Controlled Synthesis and Selectivity of Crystal Growth Direction of MgFe Layered Double Hydroxides*

Zhang Hui, Qi Rong, Liu Lina, Duan Xue**

(The Key Laboratory of Science and Technology of Controllable Chemical Reactions,
Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract MgFe layered double hydroxides (LDH) have been synthesized at high supersaturation using a new method, involving separate nucleation and aging steps. The influence of aging temperature and aging time on the selectivity of crystal growth in different directions and the particle size of MgFe-LDH have been systematically investigated. XRD analyses show that the arrangement of layered cation in MgFe-LDH becomes more complete with increasing Mg : Fe molar ratio. It has been shown that with increasing aging time at the same temperature, the crystallinity of MgFe-LDH increased and the particle size became larger. The same effect was observed when samples were aged at an increasing temperature for a fixed period, but the particle size of MgFe-LDH increased dramatically with the increasing aging temperature. The rate of crystal growth in a direction [110] crystalline face was found to be greater than that in c direction [002] crystalline face and the size of the crystallites in the a direction was larger than that in the c direction under all experimental conditions.

Key words Layered double hydroxides, Particle size, Selectivity of crystal growth direction

* 国家自然科学基金资助项目(20076003). ** 通讯联系人, E-mail: duanxue@mail.buct.edu.cn

收稿日期: 2002-04-03; 修回日期: 2002-07-16.

1 引言

层状双羟基复合金属氧化物(LDH)因其化学性质和结构的特殊性在离子交换、吸附分离、催化、医药等领域得到广泛应用^[1-6]. 随着研究的不断深入,特别是将其作为催化新材料的研究显示,LDH的结构组成、制备方法、晶粒尺寸等因素将显著影响催化剂的表面性质和催化性能^[7]. 纳米催化剂因颗粒细小,具有较大的外表面积,从而反应过程中传质阻力小,成为极富潜力的一类新型催化材料. 然而,在实际应用中,由于纳米尺寸的催化剂难以过滤回收(如间歇式釜式反应器)或床层阻力过大(如管式反应器),限制了其广泛应用.

本工作采用成核/晶化隔离法^[8-10]合成镁铁双羟基复合金属氧化物,制备具有潜在磁性(源于铁)和碱性(源于镁)的催化剂前体 MgFe-LDH,详细考察了 Mg:Fe 摩尔比、晶化温度及晶化时间对 MgFe-LDH 晶粒尺寸及晶面生长选择性的影响规律.

2 实验

2.1 镁铁双羟基复合金属氧化物的合成

成核/晶化隔离法^[9]:称取一定量 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 溶于去离子水中配成混合盐溶液,另称取一定量 NaOH 和 Na_2CO_3 溶于去离子水中配成混合碱溶液,将两种溶液迅速于旋转液膜成核反应器^[10]中混合,剧烈循环搅拌 1 min,然后将浆液在一定温度下晶化一段时间,过滤,洗涤,干燥,得 MgFe-LDH.

2.2 镁铁双羟基复合金属氧化物的表征

用日本岛津 XRD-6000 型 X 射线粉末衍射仪(CuK α 射线,管电压 40 kV,管电流 30 mA)测定 MgFe-LDH 的晶相结构,扫描速度 5°/min,扫描范围为 3°~70°,每点计数 4 s. 根据 [002] 和 [110] 晶面衍射峰的半高宽推测 MgFe-LDH 的初级粒子尺寸. 用日立 HITACHI-800 型(加速电压 220 kV)透射电子显微镜表征 MgFe-LDH 的晶粒大小及形貌特征. 用英国 MALVERN MASTERSIZER 2000 激光粒度仪作粒度分布测试.

3 结果与讨论

3.1 Mg:Fe 摩尔比对 LDH 晶体结构及晶胞参数的影响

图 1 为不同 Mg:Fe 摩尔比 MgFe-LDH 的 XRD 谱图,与标准 PDF 卡 24-1110 对照表明,所合成样品具有 LDH 层状晶体结构. Mg:Fe 在 1:1~3:1 时,随 MgFe-LDH 中 Mg 含量的增加,即 Mg:Fe 增大,[002][004][110]的衍射峰相对强度逐渐增大,峰形愈加尖锐,表明 MgFe-LDH 结构规整性增强.

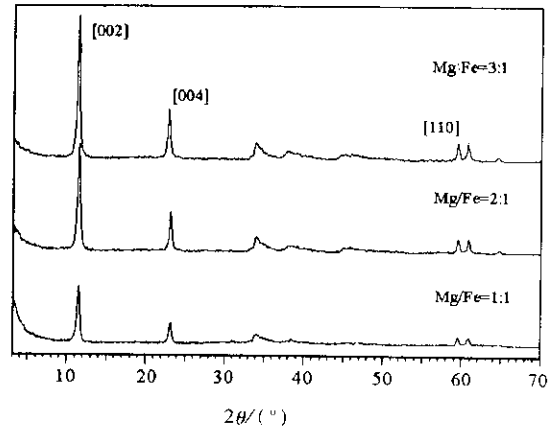


图 1 不同 Mg:Fe 摩尔比 MgFe-LDH 的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of MgFe-LDH with different Mg:Fe molar ratio

LDH 为六方晶系,根据衍射峰指标化和 d 值,可计算出晶胞参数 a 和 c ^[11]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

式中, d 为晶面间距; h 、 k 、 l 为晶面指数; a 和 c 为晶胞参数. 参数 a 为相邻六方晶胞中两金属阳离子之间的距离, a 和 d_{110} 反映了 [110] 晶面的原子密度,参数 c 为晶胞厚度,其值依据层板堆积方式不同为相邻羟基层间距离 d_{002} 的 2 倍或者 3 倍^[12].

表 1 给出了不同 Mg:Fe 摩尔比 MgFe-LDH 的 XRD 参数值. 随 Mg:Fe 增大, d_{002} 、 d_{004} 、 d_{110} 、 a 和 c 值均略有增大,这是因为 Mg:Fe 增大,层板上 Mg^{2+} 增多,晶面原子密度降低,相邻两六方晶胞中金属阳离子间距增大,因而 d_{110} 和 a 值增大,同时由于 Mg^{2+} 所带电荷比 Fe^{3+} 少,Mg:Fe 增大,层板上正电荷密度降低,层板之间的静电作用力减弱,因而导致层间距 d_{002} 和 c 变大,然而由于 Mg^{2+} 的离子半径 (Pauling radius 0.066 nm) 与 Fe^{3+} (Pauling radius 0.064 nm) 相近, a 和 c 值增大的幅度不大,相比之下, c 值增大的幅度大于 a 值. 这可能是由于在金属阳离子半径十分相近的情况下,层板之间的静电相互作用对晶胞参数的影响占了更大的比例所致.

表 1 不同 Mg : Fe 摩尔比 MgFe-LDH 的结构参数(晶化 6 h, 100℃)

Table 1 XRD structure parameters of MgFe-LDH with different Mg : Fe molar ratio(aging 6 h, 100℃)

Mg : Fe	1:1	2:1	3:1
d_{002}/nm	0.7720	0.7731	0.7818
d_{004}/nm	0.3841	0.3846	0.3893
d_{110}/nm	0.1554	0.1554	0.1555
Lattice parameter a/nm	0.3108	0.3108	0.3110
Lattice parameter c/nm	2.316	2.319	2.345

3.2 晶化温度对 LDH 晶体结构及晶粒尺寸的影响

由晶体生长动力学可知, 晶化温度是影响晶体生长的重要因素. 图 2 为不同晶化温度所制备 MgFe-LDH 的 XRD 谱图, 可以看出, 晶化时间相同时, 随晶化温度升高, MgFe-LDH 的特征衍射峰明显增强且尖锐. 由不同晶化温度所得 MgFe-LDH 的 XRD 参数值(见表 2)可知, MgFe-LDH 的 d_{002} 值和晶胞参数 c 值均逐渐增大, 而 d_{110} 和晶胞参数 a 值只是略有增大.

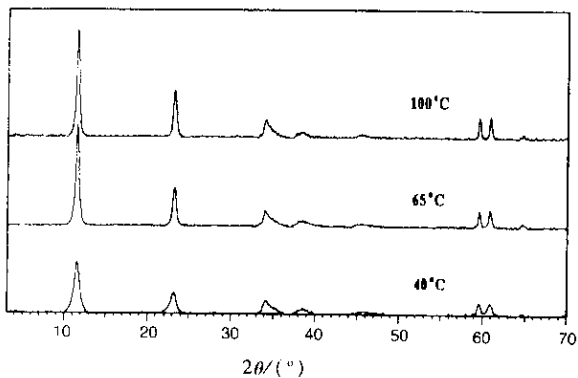


图 2 不同晶化温度所制备 MgFe-LDH 的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of MgFe-LDH at different aging temperatures

如前所述, a 和 d_{110} 反映了 [110] 晶面的原子密度, Mg : Fe 摩尔比一定时, 由于 Mg^{2+} 的离子半径与 Fe^{3+} 的离子半径比较接近, 相邻两六方晶胞中金属阳离子间的距离变化不大, 因而 d_{110} 值和 a 值只是略有增大; 然而随温度的升高, LDH 的晶体结构趋于完整, 层间阴离子规整的排列使层板之间的静电作用力减弱, 因而导致 d_{002} 和 c 变大.

与晶胞参数 a 、 c 值变化不同的是, [002] 和 [110] 晶面衍射峰的半峰宽 (FWHM) 均随温度的升高显著降低, 根据 Scherrer 公式, 可推算 LDH 的晶

粒尺寸^[11].

$$D_{hkl} = K\lambda/\beta\cos\theta$$

式中, D_{hkl} 为垂直于 [hkl] 晶面方向的晶粒尺寸; K 为 Scherrer 常数 (0.89); λ 为入射线波长 (0.1542 nm); θ 为布拉格角; β 为衍射峰的 FWHM, 由此计算得到沿 [002]、[110] 晶面垂直方向, 即沿 MgFe-LDH a 及 c 轴方向的晶粒尺寸(见表 2).

表 2 不同晶化温度 MgFe-LDH 的 XRD 结构参数(晶化 6 h)

Table 2 XRD structure parameters of MgFe-LDH at different aging temperatures (aging 6 h)

Aging temperature/℃	40	65	100
d_{002}/nm	0.7665	0.7678	0.7675
d_{004}/nm	0.3831	0.3835	0.3837
d_{110}/nm	0.1550	0.1551	0.1551
$\text{FWHM}_{[002]} / (^\circ)$	0.7400	0.4631	0.4159
$\text{FWHM}_{[110]} / (^\circ)$	0.5201	0.3236	0.2960
Lattice parameter a/nm	0.3100	0.3102	0.3102
Lattice parameter c/nm	2.300	2.303	2.303
Particle size in a direction/nm	16.95	27.24	30.62
Particle size in c direction/nm	10.68	17.06	18.97

由表 2 可知, 晶化温度为 40℃ 时, 样品的晶粒尺寸沿 a 轴方向约为 16.95 nm, 沿 c 轴方向约为 10.68 nm; 晶化温度为 65℃ 时样品的晶粒尺寸沿 a 轴方向 27.24 nm, 沿 c 轴方向约 17.06 nm. 可见, 随晶化温度升高, LDH 的晶粒尺寸明显增大, 且沿 a 轴方向晶粒尺寸的增长相对较快, 可预测微小的温度变化都会引起较大的 a 轴方向晶粒尺寸的变化.

3.3 晶化时间对 LDH 晶体结构及晶粒尺寸的影响

采用成核/晶化隔离法制备 MgFe-LDH 的过程中, 由于晶核的形成是在旋转液膜成核反应器中完成, 瞬间实现盐、碱溶液的快速混和, 消除了溶液浓度梯度对晶体生长的影响, 因而在恒定温度和浓度条件下, 预期晶化时间可能会影响晶体结构的完整性. 图 3 为 100℃ 时分别晶化 2、4、6 h 的 MgFe-LDH 的 XRD 谱图. 可以看出, 该温度下不同晶化时间的产物均具有 LDH 的特征衍射峰, 且强度高、峰形尖锐, 说明产物结构规整性强.

然而, 对不同晶化时间产物的 XRD 数据仔细分析, 并由 Scherrer 公式估算晶粒尺寸(见表 3), 得出不同晶化时间的产物略有差别: 随晶化时间延长, MgFe-LDH 的 d_{002} 、 d_{110} 值和晶胞参数 a 、 c 值均略有

增大.而 $[002]$ 、 $[110]$ 晶面衍射峰的半峰宽则呈降低趋势,由表3可知,晶化2 h样品的晶粒尺寸沿 a 轴方向约29.72 nm,沿 c 轴方向约18.18 nm;晶化时间为6 h的样品晶粒尺寸沿 a 轴方向30.62 nm,沿 c 轴方向约18.97 nm.可见,随晶化时间延长,晶粒沿 a 、 c 轴方向尺寸均呈略微增大趋势.同上,这与 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 的离子半径相近有关.可以看出,与晶化温度对晶粒尺寸的影响不同,晶化时间对晶粒尺寸的影响要小得多.

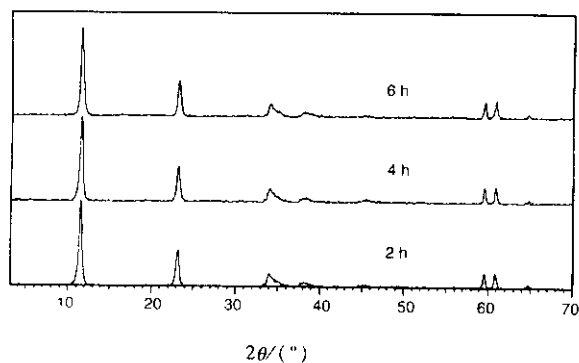


图3 不同晶化时间所制备MgFe-LDH的XRD谱图

Fig. 3 XRD patterns of MgFe-LDH with different aging times

表3 100℃下不同晶化时间MgFe-LDH的XRD结构参数

Table 3 XRD structure parameters of MgFe-LDH with different aging times at 100℃

Aging time/h	2	4	6
d_{002}/nm	0.7673	0.7676	0.7675
d_{004}/nm	0.3838	0.3840	0.3837
d_{110}/nm	0.1550	0.1551	0.1551
$\text{FWHM}_{[002]} / (^\circ)$	0.4350	0.4210	0.4159
$\text{FWHM}_{[110]} / (^\circ)$	0.3050	0.3000	0.2960
Lattice parameter a/nm	0.3100	0.3102	0.3102
Lattice parameter c/nm	2.302	2.303	2.303
Particle size in a direction/nm	29.72	30.21	30.62
Particle size in c direction/nm	18.18	18.80	18.97

3.4 晶化条件与晶面生长选择性

从前述结果可知,在实验条件下,恒定晶化温度、改变晶化时间或恒定晶化时间、改变晶化温度得到的LDH,其沿 a 轴方向的晶粒尺寸对晶化温度变化的敏感程度远大于对晶化时间变化的敏感程度,但总是沿 a 轴方向的晶粒尺寸比沿 c 轴方向的晶粒尺寸大,即沿 $[110]$ 晶面垂直方向晶粒生长速率比沿 $[002]$ 晶面快,这也正是造成LDH层状外形的原

因之一.表4和表5列出了各晶化条件下与 $[002]$ 及 $[110]$ 晶面的生长选择性有关的数据.表中 $\Delta D/\Delta t$ 为单位时间内晶粒尺寸在某一方向的变化,以其表示晶面生长速率.若以 D_m 表示系列实验条件LDH某一方向的最大晶粒尺寸,以 D_t 表示任一时刻LDH在该方向的晶粒尺寸,则 D_t/D_m 表示任一时刻该方向晶粒尺寸的相对大小,也可表示该方向晶面的相对生长速率.同理,以 D_m 表示系列实验条件LDH某一方向的最大晶粒尺寸,以 D_T 表示任一温度LDH在该方向的晶粒尺寸,则 D_T/D_m 表示任一温度该方向晶粒尺寸的相对大小,也可表示该方向晶面的相对生长速率.

表4 不同晶化时间LDH的晶面生长选择性(100℃)

Table 4 Selectivity of crystal growth direction of LDH with different aging times (100℃)

hkl	Aging time/h	D/nm	$\frac{\Delta D}{\Delta t} / (\text{nm}/\text{h})$	$\frac{D_t}{D_m} / \%$
[002]	2	18.18	9.09	95.84
	4	18.80	0.31	99.10
	6	18.97	0.085	100
[110]	2	30.21	15.01	97.1
	4	29.72	7.43	98.7
	6	30.62	5.04	100

表5 不同晶化温度LDH的晶面生长选择性(6 h)

Table 5 Selectivity of the crystal growth direction of LDH at different aging temperatures (6 h)

hkl	Aging temperature /℃	D/nm	$\frac{\Delta D}{\Delta t} / (\text{nm}/\text{h})$	$\frac{D_t}{D_m} / \%$
[002]	40	10.68	1.78	56.30
	65	17.06	2.84	89.93
	100	18.97	3.16	100
[110]	40	16.95	2.82	55.36
	65	27.24	4.54	88.96
	100	30.62	5.10	100

由表4、表5可以看出,随晶化时间的延长,晶面的生长速率($\Delta D/\Delta t$)降低,但 $[110]$ 晶面的生长速率比 $[002]$ 的大,且随时间延长降低的幅度小一些.随晶化温度的升高,晶面的生长速率显著增大,但 $[110]$ 晶面的生长速率比 $[002]$ 的大,且随晶化时间的延长增大的幅度相对大一些.以上结果表明,

[110]晶面的生长速率比[002]晶面的生长速率快,这是因为[110]晶面面网密度小,晶面间距也小,造成相邻面网之间较大的引力,因而优先生长; [002]晶面面网密度大,晶面间距也大,面网间的引力小,故生长速率相对较慢.由前述 LDH 的晶体结构可知,其层板由 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 OH^{-} 通过强的化学键作用而形成,LDH 沿 a 轴方向的尺寸代表层板的长度,而沿 c 轴方向的尺寸代表层板与层板的叠合高度,即是说[110]晶面的生长速率由 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 OH^{-} 化学键形成的快慢来决定,[002]晶面的生长速率代表层板的叠合速度.周期键链理论认为^[13],在晶体生长过程中,在界面上形成一个键的时间随键合能的增加而减少,即晶体沿强键方向生长得快.因此,对 LDH 而言,其沿 a 轴方向比沿 c 轴方向生长得快,即[110]晶面的生长速率比[002]晶面的生长速率快.与 MgAl-LDH 结果^[8]对比, MgFe-LDH 中晶粒 a 轴方向的尺寸比 MgAl-LDH 中晶粒 a 轴方向的尺寸生长相对较慢,这可能是由于 Fe^{3+} 半径较

Al^{3+} 半径大, $Fe-O$ 化学键键能(390 kJ/mol)比 $Al-O$ 化学键键能(511 kJ/mol)小,因而, Fe^{3+} 、 OH^{-} 化学键的形成比 Al^{3+} 、 OH^{-} 化学键形成的慢所引起的,但无论 MgAl-LDH 还是 MgFe-LDH,其晶粒大小总是沿 a 轴方向比沿 c 轴方向生长得快.

由表 4、表 5 还可看出,随晶化时间的延长,各晶面的相对生长速率(D_l/D_m)变化不大,而随晶化温度升高,各晶面的相对生长速率(D_r/D_m)显著增大,表明晶化温度对晶粒尺寸有较大的影响.据此,在一定的 Mg : Fe 下,控制晶化温度及晶化时间可望得到所需尺寸的 MgFe-LDH 粒子.

3.5 纳米 MgFe-LDH 的可控合成

由以上分析得出,恒定晶化温度,晶粒尺寸随晶化时间延长略有增大,恒定晶化时间,晶粒尺寸随晶化温度升高急剧增大.根据这一规律,选定晶化温度为 100℃,晶化时间为 6 h,制备得到窄粒径分布的纳米 MgFe-LDH,其透射电镜照片及粒度分布分别示于图 4、图 5.

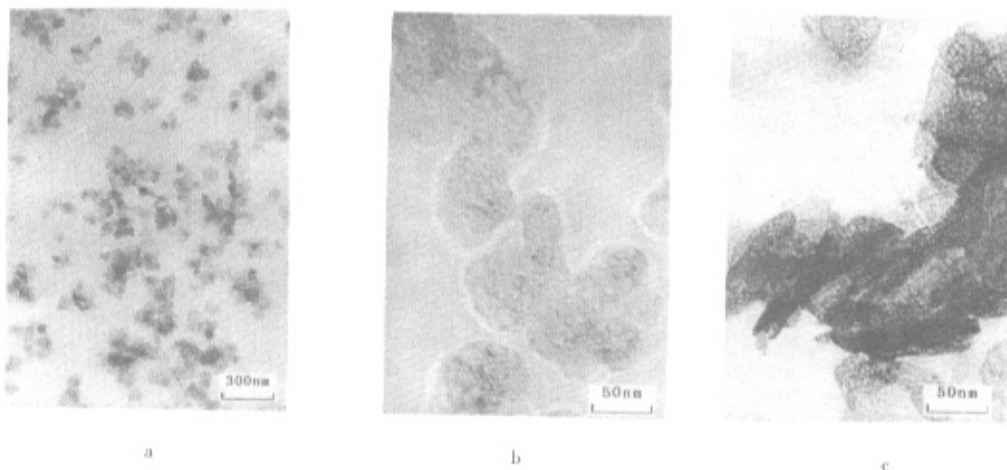


图 4 MgFe-LDH 的 TEM 图(Mg : Fe = 2 : 1)

Fig. 4 TEM photos of the MgFe-LDH with 2 : 1 of the Mg to Fe

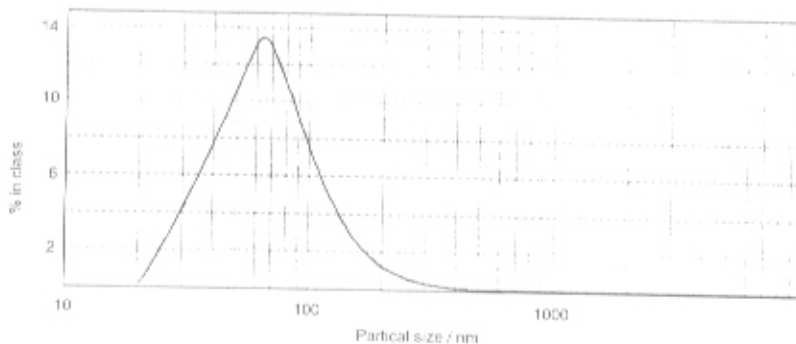


图 5 MgFe-LDH 的粒度分布图(Mg : Fe = 2 : 1)

Fig. 5 Size distribution of the MgFe-LDH with 2 : 1 molar ratio of Mg to Fe

由图 4 可知依照上述条件制得了分散良好(图 4a)的 MgFe-LDH, 图 4b 表明其沿 a 轴方向以近似六方晶形铺开, 颗粒尺寸分布为 40 ~ 80 nm, 图 4c 示出其沿 c 轴方向层与层的叠合, 可见 MgFe-LDH 沿 a 轴方向的晶粒尺寸比沿 c 轴方向的晶粒尺寸大. 图 5 粒度分布表明, MgFe-LDH 的平均粒径为 63 nm. 将其作为磁性纳米固体碱催化剂前体, 经过不同焙烧程序高温焙烧, 可望得到纳米尺寸的磁性固体碱催化剂.

4 结 论

1. 用成核/晶化隔离法成功合成出镁铁双羟基复合金属氧化物 MgFe-LDH.

2. MgFe-LDH 的合成中晶化温度对晶粒尺寸的影响明显大于晶化时间, 晶化时间相同时, 随晶化温度升高, 晶体结构趋于完整, 晶粒尺寸显著增大.

3. 恒定晶化温度、改变晶化时间或恒定晶化时间、改变晶化温度得到的 MgFe-LDH, 其沿 a 轴方向的晶粒尺寸均比沿 c 轴方向的晶粒尺寸大, 且 [110] 晶面的生长速率比 [002] 晶面的相对较快.

参 考 文 献

- [1] Clearfield A. *Comment Inorg. Chem.*, 1990, **10** : 89
 [2] Cavani F, Trifiro F, Vaccari A. *Catalysis Today*, 1991, **11** : 173
 [3] Pinnavaia T J, Raythatha R. *J. Am. Chem. Soc.*, 1979,

101 : 6891

- [4] Du Yibo (杜以波), Evans D G, Duan Xue (段雪). *Huaxue Tongbao* (化学通报), 2000, **5** : 20
 [5] Schaper H, Berg-Slot J J, Stork W H J. *Appl. Catal.*, 1989, **54** : 79
 [6] Ivereva M V, Makarov M G, Kapustin A E. *Catal. Lett.*, 1998, **65** : 349
 [7] Di Cosimo J I, Díez V K, Xu M, Iglesia E, Apestegua C R. *J. Catal.*, 1998, **178** : 499
 [8] Zhao Yun (赵芸), He Jing (何静), Jiao Qingze (矫庆泽), Duan Xue (段雪), *et al. Chin. J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), 2001, **17** : 573
 [9] Duan Xue (段雪), Jiao Qingze (矫庆泽), Li Lei (李蕾). CN99119385.7
 [10] Duan Xue (段雪), Jiao Qingze (矫庆泽), *et al.* CN00132145.5
 [11] Zhou Gongdu (周公度). *Measurement of Crystal Structure* (晶体结构测定), Beijing (北京): Science Press (科学出版社), 1981. 42
 [12] De Roy A, Forano C, El Malki K, Besse J P. In *Synthesis of Microporous Materials*; Occelli M L, Robson H E, Eds., Van Nostrand Reinhold : New York, 1992. 2 : 108 and references therein
 [13] Min Naiben (闵乃本). *Physical Fundamentals of Crystal Growth* (晶体生长的物理基础), Shanghai (上海): Shanghai Science and Technology Press (上海科技出版社), 1982. 437