

CuMgAl 类水滑石的制备和表征

谢鲜梅, 刘洁翔, 吴旭, 杜亚丽, 王志忠
(太原理工大学化学化工学院, 山西太原 030024)

摘要:用盐-碱制备法合成了 CuMgAl 三元类水滑石化合物。探讨了原料配比、合成方式、水热处理温度和时间对合成过程的影响, 筛选出合成 HTLcs 的适宜条件, 并对 HTLcs 结构的热稳定性进行初步研究。结果表明, 制备 HTLcs 主要取决于 pH 值, 同时由于 Cu^{2+} 的姜-太勒效应, 合成结构单一的 CuMgAl 类水滑石要求原料配比中 $n(\text{Cu}):n(\text{Mg})$ 不得超过 1.0, CuMgAl-HTLcs 热稳定性较差, 300℃焙烧 2h 结构破坏, 600℃开始烧结, 在 300~500℃之间, 随焙烧温度提高所得复合氧化物比表面积增大, 最高可达 200 m^2/g 。

关键词:类水滑石化合物; 铜镁铝化合物; 阴离子黏土

中图分类号: TQ426

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2005)09-0037-04

Preparation and characterization of CuMgAl-hydrotalcite-like-compounds

XIE Xian-mei, LIU Jie-xiang, WU Xu, DU Ya-li, WANG Zhi-zhong

(College of Chemical Engineering and Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: CuMgAl-HTLcs (hydrotalcite-like-compounds) were synthesized mainly by the salt-base method with materials of nitrate and NaOH. The effects of pH value, different ratio of mixed solution, temperature and time of hydrothermal treatment, synthetic ways on relative crystallization were studied. The best conditions of preparing CuMgAl-HTLcs were obtained. The effects of calcite temperature on the structure of HTLcs was preliminary studied. The result showed the preparation of HTLcs mainly depended on pH value, ratio of mixed solution. Due to the Jahn-Teller theorem of Cu^{2+} , the ratio of $n(\text{Cu}):n(\text{Mg})$ in the HTLcs containing Cu^{2+} should so much the better be less than 1.0. The structure of CuMgAl-HTLcs will be destroyed after 2 h at 300℃, and begin to agglomerate at 600℃. The results show that the specific surface area of oxides derived from CuMgAl-HTLcs increases with the increase of calcinations temperature within 300~500℃, and can be 200 m^2/g at 500℃ for the highest.

Key words: hydrotalcite-like compounds; CuMgAl-compounds; anionic clay

水滑石是一种天然矿物, 它是由带正电荷的金属氢氧化物层和层间填充带负电荷的阴离子构成的层状化合物(简称 HTLcs), 又称阴离子黏土^[1], 具有离子交换性, 又具有孔径可调变性及择形吸附的催化性能, 在许多领域具有很大的应用前景, 特别是催化领域。目前又发现 Cu-zeolites 在富氧条件下对催化氮氧化物的还原有很好的活性和选择性^[2], 特别是 Cu/ZSM-5 比 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 更能减少副反应, 但由于 Cu-zeolites 的合成成本较高和机械强度不能满足工业应用, 人们又把目光转向负载型的大比表面积复合氧化物, 如 CuO/TiO_2 、 CuO/ZrO_2 、 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 等。而以 HTLcs 为前驱体焙烧得到的复合氧化物如 $\text{CuO}-\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 由于其结构及表面性质特点, 在催化消除 NO_x 过程中有一定的应用前景^[3-4], 特别是其具有较高的低温活性和水热稳定性。这一领域进行深入研究的首要问题是制备出组

成符合要求、结构单一的 HTLcs。笔者研究了 CuMgAl-HTLcs 三元类水滑石的制备过程, 并对其物化性能进行表征。

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

NaOH、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 天津市化学试剂三厂; $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 天津市天大化工实验厂; $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 北京化工厂。以上试剂均为分析纯, 本实验所用蒸馏水均经过煮沸。

X 射线固体粉末衍射 (XRD), Rigaku D/max-2500 型衍射仪, 40 kV, 100 mA; pHs-2 酸度计, 上海第二分析仪器厂; BET 测试采用北京分析仪器 ST-03A 型表面孔径测定仪; 元素分析测定采用 Au Labtam Co. 产的 Labtam 8410 电感耦合等离子光谱仪。

收稿日期: 2005-05-27

基金项目: 山西省自然科学基金资助项目 (20001015)

作者简介: 谢鲜梅 (1961-), 女, 博士生, 教授, 主要从事无机微孔催化材料合成方面的研究, 0351-6018564, xxmsxy@sina.com; 王志忠 (1945-), 男, 硕士, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为应用化学。

1.2 实验方法

盐-碱制备法包括变化 pH 值共沉淀法和恒定 pH 值沉淀法。变化 pH 值共沉淀法就是按一定比例将含不同二价金属离子的硝酸盐和硝酸铝溶液混合,在连续强烈搅拌下,以 1.0 mL/min 的速度滴加 NaOH 溶液,至所需 pH 值,滴加完后继续搅拌半小时,随后水热处理、洗涤、抽滤、干燥、研磨待用。恒定 pH 值沉淀法就是按一定比例将含不同二价金属离子的硝酸盐和硝酸铝的混合溶液与 NaOH 溶液在连续强烈搅拌下,以一定的速度同时滴入装有蒸馏水的烧杯中,控制 pH 恒定于某一值,滴加完后继续搅拌 0.5 h,随后水热处理、洗涤、抽滤、干燥、研磨待用。

水热处理则是将共沉淀得到的沉淀与母液置于不锈钢反应釜中,密封后在一定温度下进行不同时间的静态处理。

对合成的 HTLcs 进行 XRD 物相分析,确定其中(003)衍射峰峰高最大者结晶度为 100%,其他条件下的产物与其相比定义为其相对结晶度。

2 结果与讨论

2.1 不同 Cu/Mg/Al 比混合盐溶液的 NaOH 滴定曲线研究

将 1.0 mol/L $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、1.0 mol/L $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.5 mol/L $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 按一定比例混合,总体积取 30 mL,测定其在强烈搅拌下滴入 1.0 mol/L NaOH 过程中 pH 值的变化情况。图 1(a)和图 1(b)分别是 $n(\text{M}^{2+}):n(\text{M}^{3+})$ (即 Cu^{2+} 和 Mg^{2+} 金属离子的总浓度与 Al^{3+} 离子浓度之比)为 2 或 3 时,不同 $n(\text{Cu}):n(\text{Mg})$ 混合金属离子溶液的碱滴定曲线。由图 1(a)可知, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液的滴定平台 pH = 8.6 ~ 9.7; $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶液滴定平台 pH 值为 3.3 ~ 4.8; $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶液的滴定平台 pH 值为 3.4 ~ 5.0; 而 $n(\text{Cu}):n(\text{Mg}) = 0.25$ 、0.50、1.0、2.0 的滴定曲线存在一共同平台, pH 值为 7.5 ~ 9.0,同时观察到 $n(\text{Cu}^{2+}):n(\text{Mg}^{2+})$ 由 0.25 增至 2.0,这一平台位置逐渐后移且范围缩小。图 1(b)的情形与图 1(a)相似,随着 Cu^{2+} 含量的增加,平台越来越窄。

2.2 pH 值对合成 CuMgAl-HTLcs 的影响

为进一步研究各平台溶液进行反应生成物相,选取 $n(\text{M}^{2+}):n(\text{M}^{3+}) = 2$ 、 $n(\text{Cu}):n(\text{Mg}) = 0.25$ 配比的溶液,采用恒定 pH 值法,对不同 pH 值体系合成物进行 XRD 分析。分析结果如图 2。结合

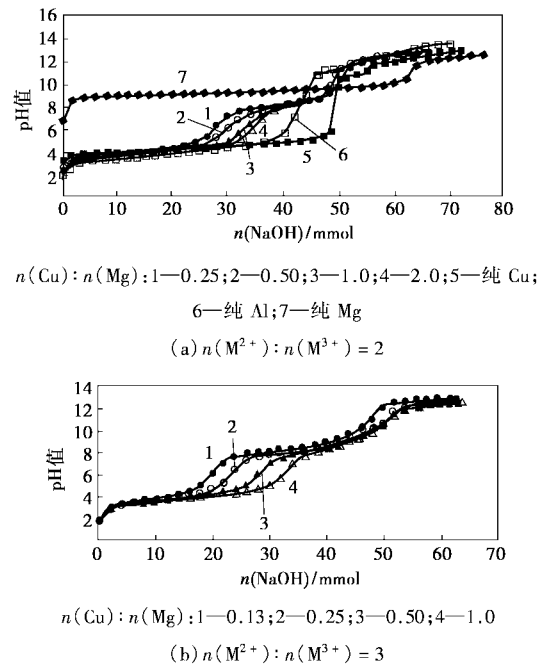


图 1 不同盐溶液的滴定曲线

图 1、图 2 可以证实:(1)当反应体系 $\text{pH} = 3.4 \sim 5.0$ (第 1 平台)时,主要是 Al^{3+} 水解聚合,由于 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 无定形,XRD 无法检测;(2)滴定曲线在 $\text{pH} = 7.5 \sim 9.0$ (第 2 平台)时, Cu^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 共沉淀生成类水滑石物相,且结构单一,结晶度良好;(3)在第 3 个平台($\text{pH} > 12$),类水滑石的特征衍射峰不再存在,这是因为在较高 pH 值条件下,过量的 Mg^{2+} 以 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的形式存在所致。通过以上分析,合成单一层状结构的 CuMgAl-HTLcs 的适宜 pH 值为 7.5 ~ 9.0。

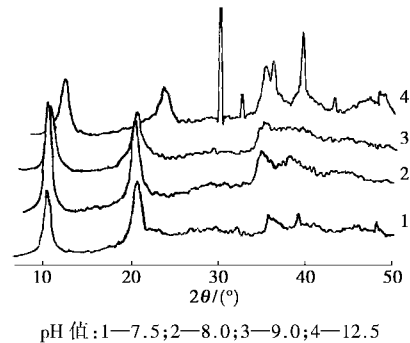


图 2 不同 pH 值对合成 CuMgAl-HTLcs 的影响

2.3 不同原料比对合成物的影响

将 1.0 mol/L $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、1.0 mol/L $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.50 mol/L $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 配成如表 1 所示比例的混合溶液,在 pH 值为 8.0 ± 0.2 条件下,以 NaOH 沉淀后在 100°C 水热处理 5 h,计算相对结晶度,结果见表 1。由表 1 可知,当 $n(\text{M}^{2+}):$

$n(\text{M}^{3+}) = 2.0, 3.0, 4.0$ 时, $n(\text{Cu}) : n(\text{Mg}) = 0 \sim 1.0$ 都能够合成结构单一的三元 CuMgAl-HTLcs。当 $n(\text{Cu}) : n(\text{Mg})$ 比较高时, CuMgAl-HTLcs 与杂晶同时出现,且 CuMgAl-HTLcs 结晶度较低。这可能是由于 Cu^{2+} 的姜-泰勒效应较为严重,大量 Cu^{2+} 的存在,导

致具有层状结构的八面体结构单元破坏,而生成含铜的其他化合物,如 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ 等。为此,合成结构单一的 CuMgAl-HTLcs 最适宜条件是 $n(\text{M}^{2+}) : n(\text{M}^{3+}) = 2.0 \sim 4.0$, $n(\text{Cu}) : n(\text{Mg}) = 0.25 \sim 1.0$ 。

表 1 不同比例对合成 CuMgAl-HTLcs 结晶度的影响

$n(\text{M}^{2+}) : n(\text{M}^{3+})$	$n(\text{Cu}) : n(\text{Mg})$						
	0	0.25	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0
2.0 晶相	HTLcs	HTLcs	HTLcs	HTLcs	HTLcs	HTLcs	HTLcs + 杂晶
相对结晶度/%	63.2	100	91.2	66.4	65.6	60.2	
3.0 晶相	HTLcs	HTLcs	HTLcs	HTLcs	HTLcs + 杂晶	HTLcs + 杂晶	HTLcs + 杂晶
相对结晶度/%	55.4	88.6	73.2	58.7			
4.0 晶相	HTLcs	HTLcs	HTLcs	HTLcs	HTLcs + 杂晶	HTLcs + 杂晶	HTLcs + 杂晶
相对结晶度/%	57.5	67.6	66.2	63.3			

表 2 是不同原料比合成 HTLcs 的组成分析,由表可知,随着合成原料中铜浓度的增加,HTLcs 中铜的含量也相应增加,但结晶度下降。

表 2 不同比例合成 CuMgAl-HTLcs 的 ICP 分析

溶液中的 $n(\text{Cu}) : n(\text{Mg}) : n(\text{Al})$	样品中的 $n(\text{Cu}) : n(\text{Mg}) : n(\text{Al})$	相对结晶 度/%
0.25:1:0.63	0.43:1.0:0.91	100
0.25:1:0.42	0.74:1.0:1.41	87.1
0.25:1:0.31	1.57:1.0:1.07	55.0

2.4 水热处理条件对合成 CuMgAl-HTLcs 的影响

选用合成 CuMgAl-HTLcs 的适宜条件得到初生沉淀及母液,经过不同温度和时间的水热处理,以使初生成的 HTLcs 进一步晶化,结果见图 3。

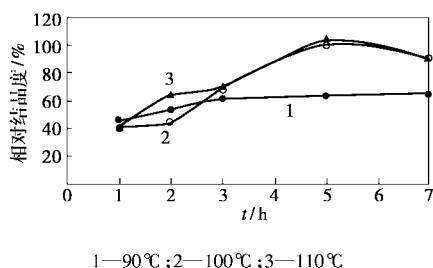


图 3 水热处理温度和时间对合成 CuMgAl-HTLcs 结晶度的影响

在温度从 90 ~ 110 °C, 时间从 1 ~ 7 h 的变化过程中可以看出,不同温度下进行水热处理,随时间的延长,其结晶度逐渐增加而趋于平衡。相同时间下,100 °C 处理产物结晶度明显高于 90 °C,而与 120 °C 下的处理结果差别甚微。这可能是由于水热处理是一

种较为强化的陈化过程,而温度太低,不利于这一过程的进行,在 100 °C 下,水的自生压力较大,离子活动能力较大,重排效果明显。为方便实验,选用 100 °C、5 h 为适宜的水热处理条件。

2.5 合成方式对合成 CuMgAl-HTLcs 的影响

共沉淀法根据沉淀方式不同分为变化 pH 值法和恒定 pH 值法。恒定 pH 值法又有低过饱和沉淀法和高过饱和沉淀法之分。

变化 pH 值法:以 $n(\text{M}^{2+}) : n(\text{M}^{3+}) = 2.0$ 、 $n(\text{Cu}) : n(\text{Mg}) = 0.25$ 混合硝酸盐为原料,用 NaOH 溶液以 1.0 mL/min 的速度滴加到混盐中,反应过程控制 pH 值至 8.0 ± 0.2 ,滴加完后继续搅拌 0.5 h,然后再进行 100 °C、5 h 水热处理,合成物经洗涤,抽滤,80 °C 干燥,研磨得其样品。

恒定 pH 值法:(1)低过饱和共沉淀法是以 $n(\text{M}^{2+}) : n(\text{M}^{3+}) = 2.0$ 、 $n(\text{Cu}) : n(\text{Mg}) = 0.25$ 混合硝酸盐为原料,将混盐和碱液以 1.0 mL/min 慢速度同时滴加到盛有 100 mL 蒸馏水的烧杯,控制 pH 值至 8.0 ± 0.2 ,并强烈搅拌进行 100 °C、5 h 水热处理,合成物经洗涤,抽滤,80 °C 干燥,研磨得其样品;(2)高过饱和共沉淀法是以 $n(\text{M}^{2+}) : n(\text{M}^{3+}) = 2.0$ 、 $n(\text{Cu}) : n(\text{Mg}) = 0.25$ 混合硝酸盐为原料,将混盐和碱液以快速度(10 mL/min)同时滴加到盛有 100 mL 蒸馏水的烧杯,控制 pH 值至 8.0 ± 0.2 ,并强烈搅拌半小时再进行 100 °C、5 h 水热处理,合成物经洗涤,抽滤,80 °C 干燥,研磨得其样品。

将上述 3 种合成方式所得样品经 XRD 分析,结果如表 3 所示。由表 3 数据可以发现,3 种合成方

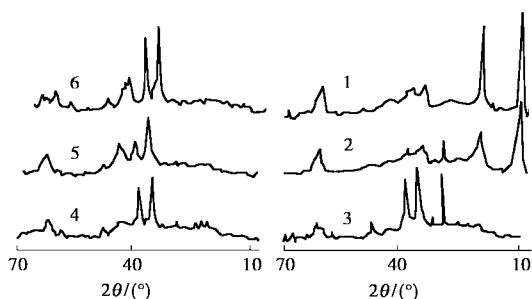
式都能形成单一的 HTLcs 物相,但合成方式不同,HTLcs 生成机理不同,产物相对结晶度也不同,相比较以变化 pH 值法所得 HTLcs 相对结晶度较高。

表 3 不同合成方式对 CuMgAl-HTLcs 的影响

合成方式	变化 pH 值法	恒定 pH 值法	
		低过饱和沉淀法	高过饱和沉淀法
晶相	HTLcs	HTLcs	HTLcs
相对结晶度/%	100	50.4	46.8

2.6 焙烧温度对 CuMgAl-HTLcs 结构的影响

将适宜条件下合成的 HTLcs 样品在 200、300、400、500、600℃ 焙烧 2 h,其 XRD 衍射结果见图 4。



1—80℃;2—200℃;3—300℃;4—400℃;5—500℃;6—600℃

图 4 不同焙烧温度对 CuMgAl-HTLcs 影响的 XRD 谱图

由图 4 可以看出,80℃干燥的样品呈现典型的水滑石结构;200℃焙烧后的样品,(003)面($2\theta = 10.2^\circ$)、(006)面($2\theta = 20.4^\circ$)的衍射峰的强度明显减小,且出现杂晶峰,这可能是由于在 200℃时,层间的水分子失去,有金属的氢氧化物形成。在 300~400℃焙烧的样品,水滑石的结构已完全破坏,即(003)、(006)、(012)、(110)面的衍射峰完全消失,出现氧化物的衍射峰,可以证实此为氧化铜的衍射峰。在 500℃焙烧的样品又出现了氧化镁的衍射峰,600℃焙烧的样品出现尖晶石的衍射峰。由于氧化

铝高度分散,在不同焙烧温度下的谱图都未出现其衍射峰。表 4 是合成物经不同温度焙烧后的比表面积,由表 4 可以看出,随着焙烧温度的升高,类水滑石的比表面积逐渐增大,这可能是由于在焙烧过程中,HTLcs 层间吸附水和其他阴离子逐渐脱去,形成了比表面积较高的微孔复合氧化物。600℃焙烧后,由于相变和高温烧结,样品的比表面积下降。

表 4 CuMgAl-HTLcs 的比表面积随焙烧温度的变化

焙烧温度/℃	比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
300	42.3
400	181.2
500	200.1
600	56.2

3 结论

在 $n(\text{M}^{2+}):n(\text{M}^{3+}) = 2.0 \sim 4.0$ 、 $n(\text{Cu}):n(\text{Mg}) = 0.25 \sim 0.50$ 范围内,控制 $\text{pH} = 7.5 \sim 9.0$,在室温下与 NaOH 溶液共沉淀后,100℃、5 h 水热处理,能够合成单一结构且结晶度高的 CuMgAl-HTLcs。研究不同焙烧温度对 CuMgAl-HTLcs 结构的影响,结果表明 CuMgAl-HTLcs 热稳定性较差,在 300℃焙烧后水滑石的结构完全破坏,所得复合氧化物比表面积逐渐提高。当焙烧温度达到 600℃,由于相变和高温烧结,使样品的比表面积下降。

参考文献

- [1] Kaneda K, Yamaguchi K, Mori K. [J]. Catalysis Surveys from Japan, 2000, (4): 31 - 38.
- [2] Montanari B, Vaccari A. [J]. Appl Catal B: Environmental, 1997, 13 (2): 205 - 217.
- [3] Casenave S, Martinez H, Guimon C. [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2003, 72: 191 - 198.
- [4] 陈英红, 薛锦珍, 候瑞玲, 等. [J]. 分子催化, 2000, 14(4): 270 - 274. ■

2005 年《现代化工》增刊征订

《现代化工》编辑部已于 2005 年 7 月 30 日出版 1 期增刊。该期增刊共刊载论文 82 篇,其中“专论与评述”栏目 3 篇、“技术进展”25 篇、“科研与开发”39 篇、“工艺与设备”10 篇和“知识介绍”5 篇,总页码 299 页。售价 50 元/本(含邮费),欲购请从速。《现代化工》订户 5 折优惠。

电话:总机 010-64444025/4015,分机 837~842 传真:010-64437104 E-mail: mci@cheminfo.gov.cn

汇款请寄:北京安外小关街 53 号《现代化工》编辑部(100029) 请注明:2005 增刊