

# 硝酸根型镁铁水滑石的合成及其 离子交换性能研究

孟伟青 李 峰 Evans D.G. 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:**采用共沉淀法合成了层间阴离子为  $\text{NO}_3^-$  的镁铁水滑石 ( $\text{MgFe}-\text{NO}_3-\text{LDHs}$ ), 当滴料终点 pH 值为 9.5, 反应温度为  $100^\circ\text{C}$ , 反应时间为 4 h 时, 可得到晶体结构规整的层状结构产物。通过离子交换将有机阴离子  $\text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$  和  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_3^-$  引入层间, 形成以双分子层垂直于层板的交错有序的排布结构模式。

**关键词:** 镁铁水滑石; 硝酸根离子; 合成; 离子交换

中图分类号: TQ132.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)03-0035-04

## Preparation and anion-exchange of $\text{MgFe}-\text{NO}_3^-$ layered double hydroxides

MENG Wei-qing, LI Feng, Evans D. G., DUAN Xue

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

**Abstract:** The layered double hydroxides containing  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  in the brucite-like layers and interlayer nitrate ions with  $n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{Fe}^{3+}) = 4$  were prepared through coprecipitation. When the pH value of dripping end-point is 9.5, and reaction took 4 h at  $100^\circ\text{C}$ , the interlayer nitrate ions may be replaced by either vinylbenzenesulfonate or dodecyl sulfonate ions suggesting that these materials may be useful precursors to  $\text{MgFe}-\text{LDHs}$  intercalated with a variety of organic anions.

**Key words:** magnesium-iron layered double hydroxides; nitrate; preparation; anion-exchange

水滑石 (LDHs) 是一类具有层状结构的功能材料<sup>[1]</sup>, LDHs 一个重要性质是层间阴离子具有可交换性, 经离子交换将有机和无机阴离子引入层间, 尤其是有机阴离子, 因具有结构和性质的多样性可使层状结构和组成产生相应的变化<sup>[2]</sup>, 因而可制备一大类具有独特性质的功能材料, 广泛应用于离子交换、吸附、催化及功能助剂等化工领域<sup>[3]</sup>。

目前研究最为广泛的 LDHs 主体层板为  $\text{MgAl}$  或  $\text{ZnAl}$  类型<sup>[4]</sup>, 但由于主体层板的组成具有可调变性, 其性能也会随之改变<sup>[1]</sup>。因此当主体层板中引入过渡金属离子  $\text{Fe}^{3+}$  时, 其潜在的光、电、磁等特性可赋予 LDHs 一些独特的性能。目前对于  $\text{MgFe}-\text{LDHs}$  的合成与研究, 仅限于层间离子为  $\text{CO}_3^{2-}$  的类型<sup>[5-6]</sup>, 由于其层间  $\text{CO}_3^{2-}$  与层板有极强的亲合性, 很难与其他阴离子进行交换, 难以作为后续组装前体而广泛应用。为此笔者进行了层间含  $\text{NO}_3^-$  的  $\text{MgFe}-\text{LDHs}$  的合成, 并利用具有较小离子半径的  $\text{NO}_3^-$  易与其他有机阴离子交换的特征, 通过离子交

换将  $\text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$  和  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_3^-$  引入层间, 并对其结构进行了研究, 为  $\text{MgFe}-\text{NO}_3-\text{LDHs}$  的后续应用提供依据。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 分析纯, 北京益利精细化学品有限公司;  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 分析纯, 天津市天大化工实验厂;  $\text{NaOH}$ , 分析纯, 北京北化精细化学品有限公司; 4-乙烯基苯磺酸钠 ( $\text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$ ), 工业级, 淄博星之联化学品公司; 十二烷基磺酸钠 ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_3\text{Na}$ ), 化学纯, 中国医药集团上海化学试剂公司。

### 1.2 样品制备

将  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  按摩尔比为 4 的比例 ( $[\text{Mg}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}] = 1 \text{ mol/L}$ ), 用脱  $\text{CO}_2$  去离子水配成盐溶液, 另将  $\text{NaOH}$  用脱  $\text{CO}_2$  去离子水配成 2 mol/L 浓度的碱溶液。将碱溶液倒入四口

收稿日期: 2003-12-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20371006)

作者简介: 孟伟青 (1970-), 女, 博士生; 段雪 (1957-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事无机功能材料和工业催化的研究, 通讯联系人, 010-64451027, duanx@mail.buct.edu.cn。

瓶中,在  $N_2$  气保护下,将盐溶液以 200 mL/h 的速率滴加到剧烈搅拌下的碱溶液中,当反应液的 pH 值达到 9.5 时,停止滴加盐溶液。反应液在  $100^\circ\text{C}$  下晶化 4 h。晶化结束,反应液经抽滤、用脱  $\text{CO}_2$  去离子水洗涤多次至滤液 pH 值为 7 后,将滤饼放入真空干燥箱中,在  $70^\circ\text{C}$  干燥 24 h,即为  $\text{MgFe-NO}_3\text{-LDHs}$ 。

将 2.5 g 的  $\text{MgFe-NO}_3\text{-LDHs}$  和 2.27 g 的 4-乙炔基苯磺酸钠,用 50 mL 的脱  $\text{CO}_2$  去离子水配成均匀的悬浊液,将其倒入三口瓶中,在  $N_2$  气保护下,悬浊液在  $40^\circ\text{C}$  下搅拌反应 3 天。反应结束,反应液经抽滤、用脱  $\text{CO}_2$  去离子水洗涤多次至滤液 pH 值为 7 后,将滤饼放入真空干燥箱中,室温干燥 24 h,即为  $\text{MgFe-CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{-LDHs}$ 。

将 2.5 g 的  $\text{MgFe-NO}_3\text{-LDHs}$  和 3.19 g 的十二烷基磺酸钠,用 75 mL 的脱  $\text{CO}_2$  去离子水配成均匀的悬浊液,将其倒入三口瓶中,在  $N_2$  气保护下,悬浊液在  $100^\circ\text{C}$  下搅拌反应 4 h。反应结束,反应液经抽滤、用脱  $\text{CO}_2$  去离子水洗涤多次至滤液 pH 值为 7 后,将滤饼放入真空干燥箱中,室温干燥 24 h,即为  $\text{MgFe-CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_3\text{-LDHs}$ 。

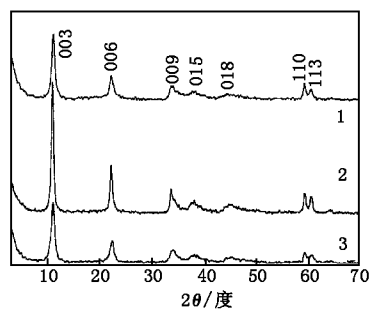
### 1.3 样品表征

日本岛津 XRD-6000 型 X 射线衍射仪 ( $\text{Cu}, K_\alpha$  射线,  $\lambda = 154 \text{ nm}$ , 仪器误差  $0.04^\circ$ , 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 扫描速度  $5^\circ/\text{min}$ , 扫描范围  $3^\circ \sim 70^\circ$ , 每点计数 4 s), 用于表征样品的晶体结构; 德国 Bruker VECTOR 22 型红外光谱仪,  $m(\text{样品}) : m(\text{KBr}) = 1:100$ , 分辨率  $2 \text{ cm}^{-1}$ , 扫描范围  $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ , 用于对样品组成结构进行定性分析; 法国 JY 公司 ULTIMA 型 ICP 光谱仪, 用于测定样品中的 Mg、Fe 含量, 样品用体积比为 1:1 的盐酸和水溶解。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{MgFe-NO}_3\text{-LDHs}$ 制备

pH 值是合成 LDHs 的重要条件因素, 只有当反应体系在适当的 pH 值条件下, 各种金属离子才会共沉淀; 同时有适度的过饱和度, 才可能形成结构规整的 LDHs。图 1 为投料  $n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{Fe}^{3+}) = 4:1$  在不同滴料终点 pH 值下所得产物的 XRD 谱图, 所有产物都出现了层状结构特有的规则衍射峰<sup>[1]</sup>。当 pH 值为 9.5 时, 所得产物 XRD 衍射峰最强且峰形较窄, 尤其在  $59^\circ$  左右出现明显的表征层状结构规整性的双峰, 表明产物晶型的对称性良好。当 pH 值为 8.5 和 10.5 时, XRD 谱图中 LDHs 的特征衍射峰减弱。



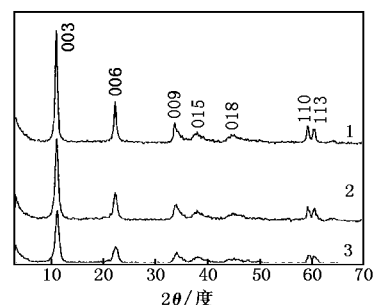
pH 值: 1—10.5; 2—9.5; 3—8.5

图 1 不同滴料终点 pH 值所得产物  $\text{MgFe-NO}_3\text{-LDHs}$  的 XRD 谱图

表 1 不同滴料终点 pH 值和晶化温度所得产物  $\text{MgFe-NO}_3\text{-LDHs}$  的晶胞参数 nm

	滴料终点 pH 值			晶化温度/ $^\circ\text{C}$		
	10.5	9.5	8.5	100	65	30
$d_{(003)}$	0.794	0.802	0.798	0.802	0.802	0.800
$d_{(006)}$	0.398	0.399	0.398	0.399	0.399	0.399
$d_{(009)}$	0.264	0.265	0.266	0.265	0.265	0.264
$d_{(110)}$	0.156	0.156	0.156	0.156	0.156	0.155
晶胞参数 $c$	2.383	2.405	2.395	2.405	2.407	2.401
晶胞参数 $a$	0.312	0.312	0.312	0.312	0.312	0.311

在晶体生长过程中, 晶化温度是影响晶体生长的重要因素。图 2 为投料  $n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{Fe}^{3+}) = 4:1$  在不同晶化温度下所得产物的 XRD 谱图, 所有产物都出现了层状结构特有的规则衍射峰。从表 1 数据可知, (003)、(006) 和 (009) 晶面衍射峰的  $d$  值之间存在良好的倍数关系, 表明产物具有较好的层状结构。当晶化温度逐渐升高时, 其特征峰逐渐增强且尖锐, 表明产物的结晶度随晶化温度的升高而逐渐提高。



晶化温度/ $^\circ\text{C}$ : 1—100; 2—65; 3—30

图 2 不同晶化温度所得产物  $\text{MgFe-NO}_3\text{-LDHs}$  的 XRD 谱图

另外还考察了不同晶化时间对产物影响, 发现晶化 4、6、8 h 的产物均具有尖锐的特征衍射峰, 随着晶化时间的延长, 所得产物的衍射峰峰形及强度

变化不明显,说明当晶化时间为4 h时,产物的晶体结构已较完整,延长晶化时间对晶体结构影响不大。

以上结果表明,当投料  $n(\text{Mg}^{2+}):n(\text{Fe}^{3+}) = 4:1$  时,滴料终点 pH 值为 9.5、晶化温度为  $100^\circ\text{C}$ 、晶化时间为 4 h,可得到晶型较好的  $\text{MgFe}-\text{NO}_3\text{-LDHs}$ 。

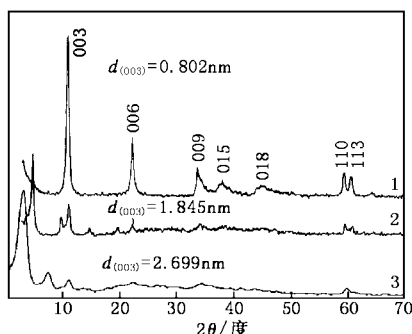
## 2.2 $\text{MgFe}-\text{NO}_3\text{-LDHs}$ 的插层组装性能

表 2 为  $n(\text{Mg}^{2+}):n(\text{Fe}^{3+}) = 4:1$  的  $\text{MgFe}-\text{NO}_3\text{-LDHs}$

表 2  $\text{MgFe}-\text{NO}_3\text{-LDHs}$  与  $\text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$  和  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_3^-$  离子交换产物的元素分析结果

层间阴离子	交换产物中各元素质量分数/%				交换产物中 $n(\text{Mg}^{2+}):n(\text{Fe}^{3+})$	交换产物化学式
	Mg	Fe	C	S		
$\text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$	21.17	12.37	9.83	2.82	3.93	$\text{Mg}_{0.80}\text{Fe}_{0.20}(\text{OH})_2 (\text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_{0.10}(\text{CO}_3)_{0.05} \cdot 0.60\text{H}_2\text{O}$
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_3^-$	17.27	10.16	18.47	3.71	3.91	$\text{Mg}_{0.80}\text{Fe}_{0.20}(\text{OH})_2 [\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_3]_{0.14}(\text{CO}_3)_{0.03} \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$

LDHs 属六方晶系,其晶胞参数  $a$  ( $a = 2d_{(110)}$ ) 为相邻六方晶胞中金属离子的距离,反映了(110)晶面的原子排列密度,与该晶面中原子组成比以及层板上原子的半径有关;晶胞参数  $c$  ( $c = 3d_{(003)}$ ) 为晶胞厚度,与层板电荷密度直接有关<sup>[1]</sup>。图 3 为  $\text{MgFe}-\text{NO}_3\text{-LDHs}$  与有机阴离子  $\text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$  和  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_3^-$  插层组装产物的 XRD 谱图。可以看出,插层后产物的(003)晶面的衍射峰及其(006)和(009)2 个高级衍射峰均已向小角度方向移动,晶胞参数  $c$  已分别增大至 5.535 nm 和 8.097 nm,说明有机阴离子已进入层间。但是有机阴离子的插层并未改变主体层板的结构和组成,表 2 中  $n(\text{Mg}^{2+}):n(\text{Fe}^{3+})$  与前体一致,因此反映层板结构的(110)晶面的衍射峰位置基本保持不变。



1— $\text{MgFe}-\text{NO}_3\text{-LDHs}$ ; 2— $\text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$  反应后;  
3— $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_3^-$  反应后

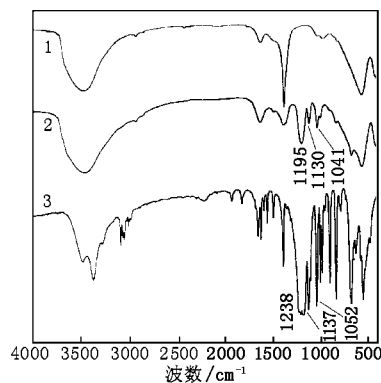
图 3  $\text{MgFe}-\text{NO}_3\text{-LDHs}$  与  $\text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$

和  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_3^-$  反应后产物的 XRD 谱图

图 4 和图 5 分别为  $\text{MgFe}-\text{NO}_3\text{-LDHs}$  与  $\text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ , 以及与  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_3^-$  插层组装

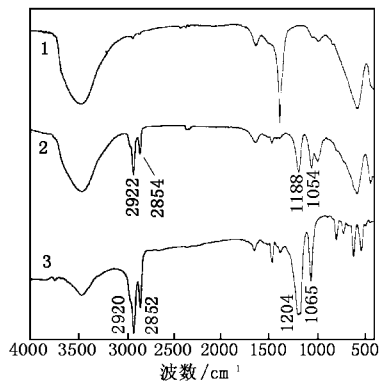
LDHs 与  $\text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$  和  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_3^-$  离子交换产物的元素分析结果,并给出了交换产物的化学组成式,其中有少量的  $\text{CO}_3^{2-}$  在 LDHs 层间,这是由于  $\text{CO}_3^{2-}$  与层板有极强的亲合性,尽管在整个交换反应过程中采取  $\text{N}_2$  气保护,但空气中的  $\text{CO}_2$  仍无法避免地进入到反应体系中<sup>[1]</sup>,形成  $\text{CO}_3^{2-}$  进入到 LDHs 层间。

产物的 FT-IR 谱图。可以看出 2 种插层产物(图 4 谱线 2 和图 5 谱线 2)与前体(图 4 谱线 1 和图 5 谱线 1)谱图相似,均出现了 LDHs 相的特征吸收,在  $3450\text{ cm}^{-1}$  和  $1630\text{ cm}^{-1}$  附近各有一宽的吸收峰,分别是由羟基的伸缩振动  $\nu_{-\text{OH}}$  和弯曲振动  $\delta_{-\text{OH}}$  引起的;在  $1000 \sim 500\text{ cm}^{-1}$  范围内出现了 LDHs 主体层板骨架  $\text{Mg}-\text{OH}-\text{Fe}$  振动特征吸收峰。并且产物分别在  $1195, 1130, 1041\text{ cm}^{-1}$  (图 4 谱线 2) 和  $1188, 1054\text{ cm}^{-1}$  (图 5 谱线 2) 处出现了一  $\text{SO}_3^-$  基团的特征吸收峰<sup>[7]</sup>, 而  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_3^-$  插层产物(图 5 谱线 2) 在  $2922\text{ cm}^{-1}$  和  $2854\text{ cm}^{-1}$  处也分别出现了一  $\text{CH}_2$ —和一  $\text{CH}_3$  基团的特征峰<sup>[7]</sup>。另外对照有机阴离子插层前的谱图(图 4 谱线 3 和图 5 谱线 3)可以发现,有机阴离子插层后,反映一  $\text{SO}_3^-$  基团的特征吸收峰均向低波数发生不同程度的位移,这说明层间阴离子与层板之间存在着相互作用,这种作用可能来自于氢键作用。



1— $\text{MgFe}-\text{NO}_3\text{-LDHs}$ ; 2—交换产物; 3— $\text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$

图 4  $\text{MgFe}-\text{NO}_3\text{-LDHs}$  与  $\text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$  交换反应样品的 FT-IR 谱图



1—MgFe-NO<sub>3</sub>-LDHs; 2—交换产物; 3—CH<sub>2</sub>CHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na

图 5 MgFe-NO<sub>3</sub>-LDHs 与 CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 交换反应样品的 FT-IR 谱图

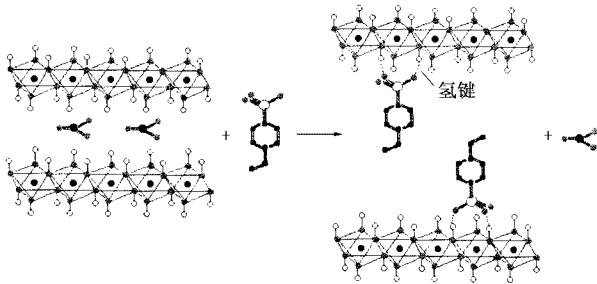


图 6 MgFe-NO<sub>3</sub>-LDHs 与 CH<sub>2</sub>CHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 离子交换反应过程示意图

另外,当 CH<sub>2</sub>CHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 插层后,插层产物的晶面间距  $d_{(003)}$  值分别为 1.845 nm 和 2.699 nm,而根据 CH<sub>2</sub>CHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的构型计算出其链长分别为 0.737 nm 和 1.603 nm<sup>[4]</sup>,因此晶面间距扣除主体层板厚度 0.48 nm 后,则层内通道高度可分别达到 1.365 nm 和 2.219 nm。

(上接第 34 页)

替丙烯酸酰胺则能明显缩短体系的光交联时间,而且可以获得完全水溶性的涂料体系。

(3)氨水与丙烯酰胺共用既可以起到改善漆膜附着力的作用,亦能缩短漆膜的光交联时间,还可以获得完全水溶性的涂料体系,该体系在光交联、热交联后具有良好的耐酸碱性、耐溶剂性,在 280℃ 的导热油中 30 s 无变化。

### 参考文献

[1] 章云祥,方勤.[J].功能高分子学报,1997,(10):102-109.

这两个高度介于 1 个和 2 个有机阴离子链长之间,因而表明有机阴离子在层间并非以单分子简单垂直有序地排列于上下层板之间,而是以双分子层的形式垂直于层板形成交错有序的排布结构模式<sup>[4,8]</sup>。此时,层间 CH<sub>2</sub>CHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 可以通过基团—SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 与带正电荷层板上的羟基形成氢键。因此,以 MgFe-NO<sub>3</sub>-LDHs 与 CH<sub>2</sub>CHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 插层反应为例,可给出相应的插层过程示意图(见图 6)。

### 3 结论

采用共沉淀法,合成了层间阴离子为 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的 MgFe-LDHs。当共沉淀 pH 值为 9.5,反应温度为 100℃,反应时间为 4 h 时,可得到晶体结构规整的层状结构产物。通过离子交换,可将 CH<sub>2</sub>CHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 有机阴离子引入层间,形成以双分子层垂直于层板的交错有序的排布结构模式。

### 参考文献

- [1] Cavani F, Trifirò F, Vaccari A. [J]. Catal Today, 1991, 11: 173-301.
- [2] Wang J D, Serrette G, Tian Y, et al. [J]. App Clay Sci, 1995, 10: 103-115.
- [3] Khan A I, O'Hare D. [J]. J Mater Chem, 2002, 12: 3191-3198.
- [4] Meyn M, Beneke K, Jagaly G. [J]. Inorg Chem, 1990, 29: 2501-2507.
- [5] Kumbhar P S, Sanchez-Valente J, Millet J M M, et al. [J]. J Catal, 2000, 191: 467-473.
- [6] Sanchez-Valente J, Millet J M M, Figueras F, et al. [J]. Hyperfine Interactions, 2000, 131: 43-50.
- [7] 朱明华. 仪器分析[M]. 第三版. 北京: 高等教育出版社, 2000.
- [8] Moujahid El M, Besse J-P, Leroux F. [J]. J Mater Chem, 2002, 12: 3324-3330. ■

[2] 张延红,党首胜,等.[J].西安交通大学学报,1998,32(6):65-69.

[3] 张斌.[J].现代涂料与涂装,1999,(3):18-19.

[4] 唐林生,张淑芬,等.[J].精细化工,2002,19(1):48-50.

[5] 高玉,潘少波,等.[J].高分子材料科学与工程,2002,18(1):127-130.

[6] 谭晓明,周亚洲,等.[J].高分子材料科学与工程,2002,18(2):51-54.

[7] 唐礼光,张学波,等.[J].涂料工业,2002,(4):11-13.

[8] 吴晓春.[J].化学工业与工程技术,2001,22(2):1-2.

[9] 解一军,刘盘阁,等.[J].河北工业大学学报,2002,31(2):67-73.

[10] 袁立新.[J].涂料工业,2001,(10):14-16. ■