

## 氯离子柱撑水滑石共沉淀法合成反应动力学\*

苟国敬<sup>1,2</sup>马培华<sup>1</sup>褚敏雄<sup>1</sup><sup>1</sup> 中国科学院青海盐湖研究所, 西宁 810008; <sup>2</sup> 中国科学院研究生院, 北京 100039

**摘要** 根据氯离子型层状复合氢氧化物 (LDH-Cl) 制备过程中溶液浓度变化的监测结果和不同反应进程时产物的 EDS、IR、XRD、TEM、TG-DTA 表征结果, 研究了合成 LDH-Cl 的共沉淀反应动力学特征及机理. 实验结果表明, LDH-Cl 的生成符合多核层表面反应动力学模型; 反应过程中 LDH 的晶胞参数  $c$  从 2.421 nm 变为 2.399 nm, 通道高度  $h$  由 0.3321 nm 减小为 0.3228 nm, 粒子直径  $D_a$  由 6.40 nm 增大为 15.16 nm,  $D_c$  由 7.43 nm 增大到 10.93 nm, 纵横比由 0.86 增大为 1.39; IR 和 TG-DTA 特征变化表明了层板对阴离子作用的强度和层板的结构稳定性随反应进程而提高.

**关键词:** LDH-Cl, 共沉淀法, 反应进程

**中图分类号:** O646.2

水滑石是一种有别于蒙脱石的新型阴离子粘土材料, 主要应用于催化剂及催化剂前体的制备、离子交换剂及医药合成等领域<sup>[1]</sup>. 世界上天然水滑石矿的储量并不丰富, 为此国内外学者对水滑石、特别是类水滑石的研制做了大量工作. 类水滑石是两种或两种以上金属层状复合氢氧化物 (layered double hydroxides, LDH) 的统称, 化学通式<sup>[2]</sup>为  $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2]^{x+} \cdot (A_n^-)_m \cdot mH_2O$ .

青藏高原丰富的氯化物型盐湖为氯离子柱撑水滑石 (LDH-Cl) 的合成提供了廉价的水氯镁石 ( $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ) 资源, 研究 LDH-Cl 的合成反应机制及条件控制具有重要意义. 镁、铝盐在碱性条件下通过共沉淀反应<sup>[3]</sup>制备类水滑石是目前较为成熟的方法, 为此本文较为详细地研究了 LDH-Cl 共沉淀反应的动力学特征, 为合成氯型水滑石的条件控制提供必要的理论依据.

## 1 实验部分

### 1.1 LDH-Cl 前驱体制备

$MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 、 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  和 NaOH 均为分析纯, Ar 气为普通纯. 将 100 mL、 $1.5969 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $MgCl_2$  和 90 mL、 $0.5875 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $AlCl_3$  溶液加入三颈瓶配成混合盐溶液, 磁搅拌加热至 343.15 K 并

保持恒温. 在 Ar 气 (流速  $0.75 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ ) 保护下以  $2.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  滴速缓慢加入  $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 溶液, 用 S201383 型氢离子电极监测反应浆料的 pH 值至  $11.0 \pm 1.0$  为沉淀终点. 继续恒温搅拌 45 min 后, 将浆料转入 Ar 气 (流速  $0.9 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ ) 保护下的旋转蒸发器, 在  $(343.15 \pm 1.00) \text{ K}$  晶化 8 h.

### 1.2 沉淀反应的动力学实验

通过酸度电极原位记录反应溶液 pH 值变化, 从加料刻度管 (2 mL/格) 读取 NaOH 溶液体积. 对不同酸度和晶化时间的浆料取样, 离心液用于离子浓度分析; 分离固体样品用去离子水在 Ar 气鼓泡下洗涤 3 次, 再分别用无水乙醇和乙醚洗涤、离心分离. 在 348.15 K, Ar 气氛 (流速  $0.25 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ ) 烘箱中放置 6 h, 转入干燥塔封存.

### 1.3 固体样品的表征仪器

JSM-5600 LV 型低真空扫描电镜 (日本电子光学公司) 配 JEOL 型 X 射线能量色散谱仪 (美国 KeveX 公司, 分辨率 0.13 keV, 扫描范围 0 ~ 5 keV) 作元素分析. NEXUS 型 FT-IR 红外光谱仪 (美国 Thermo Nicolet 公司), KBr 压片, 扫描范围 4000 ~ 400  $\text{cm}^{-1}$ . Rigaku D/max-rB 型 X 射线粉末衍射仪 (日本理学, Cu 靶  $K\alpha$ ,  $\lambda = 0.1542 \text{ nm}$ ), 扫描速率  $4(^\circ) \cdot \text{min}^{-1}$ , 扫描范围  $5^\circ \sim 70^\circ$ . 法国 SETARAM

表 1 沉淀反应的动力学实验结果

Table 1 The results of kinetics experiment of precipitation reaction

Sample No.	$t$ / min	pH	Ionic concentration ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )			Fitting concentration of $\text{Mg}^{2+}$	
			$\text{Cl}^-$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Al}^{3+}$	$c_{\text{Mg}^{2+}} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	Error (%)
1	0	1.20	2.492	0.8681	0.27470	0.8681	0.00
2	16	2.92	2.034	0.6667	0.04634	0.6418	-3.74
3	19	4.43	1.912	0.5697	0.009876	0.5695	-0.03
4	27	6.68	1.652	0.3743	0.004396	0.3763	0.54
5	29	7.06	1.602	0.3251	0.004396	0.3318	2.07
6	31	7.45	1.582	0.2848	0.004216	0.2897	1.71
7	33	8.19	1.507	0.2462	0.004216	0.2499	1.51
8	45	8.82	1.467	0.0624	0.004594	0.00610	-2.29
10	50	11.50	1.467	0.006898	0.01539	0.00686	-0.55
11	100	12.19	1.467	0.006896	0.01758	0.00662	-4.20

TG/DTA 92 型热分析仪,  $\text{N}_2$  气氛, 升温速率  $2.5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ , 检测范围  $293.15 \sim 1073.15 \text{ K}$ . JEM-1200EX 透射电镜, 加速电压  $80 \text{ kV}$ . ASAP 2010 比表面积/孔隙分析仪 (美国 Micromeritics 公司), 真空度  $\leq 0.4 \text{ Pa}$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 共沉淀反应中离子浓度的变化

表 1 是对沉淀反应过程溶液离子浓度变化的测定结果. 对  $\text{Mg}^{2+}$  浓度随反应进程变化的趋势用单纯形优化法配合 Runge-Kutta 微分方程组数值解法<sup>[4]</sup>进行拟合 (各点拟合误差小于 5%), 得到如下微分动力学方程:

$$\frac{dc}{dt} = -7.9 \times 10^{-2} (0.8681 - c)^{0.67} \times (c - 0.00659)^2$$

表明其浓度变化受多核层表面反应控制. 与单独生成  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  时的晶体生长动力学方程<sup>[5]</sup>不同, 在复合共沉淀条件下晶粒的生长速度与沉淀率和溶液过饱和度均呈正指数关系, 表明复合氢氧化物的生长与  $\text{Al}(\text{OH})_3$  的先期沉淀情况及溶液的  $\text{Mg}^{2+}$  浓

度相关, 在动力学上反映了层状复合氢氧化物形成对两种金属阳离子浓度不同程度的依赖性, 即一定浓度  $\text{Al}^{3+}$  的存在是生成层状复合氢氧化物的前提, 但晶粒的生长速度主要决定于溶液中  $\text{Mg}^{2+}$  浓度的大小. 溶液中  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  和  $\text{Cl}^-$  浓度和 pH 值随反应进程变化的趋势如图 1 所示,  $\text{Al}^{3+}$  浓度的下降比  $\text{Mg}^{2+}$  快, 在溶液中达到平衡的时间早;  $\text{Cl}^-$  浓度的下降较为缓慢, 反映了三种不同离子在 LDH-Cl 微晶形成中所起作用不同.  $\text{Al}^{3+}$  是成核反应的主要微粒, 对  $\text{Mg}^{2+}$  沉淀起诱导作用,  $\text{Cl}^-$  在晶粒结构发展到一定程度时作为电性平衡离子进入 LDH 层间. 图 2 显示反应体系的 pH 值随沉淀剂 NaOH 的加入而变化的趋势, 在沉淀反应过程呈现两个明显的平台, 分别代表了  $\text{Al}(\text{OH})_3$  和  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  两种溶度积不同 (分别为  $1.1 \times 10^{-33}$  和  $1.8 \times 10^{-11}$ ) 的氢氧化物相继析出的过程. 石晓波等<sup>[6]</sup>曾用电位滴定法研究二元金属氢氧化物的滴定曲线, 观察到  $\text{Al}^{3+}$  在混合溶液  $\text{pH} = 4.1$  时即以氢氧化物形式优先沉淀析出; 二价金属阳离子与其单独沉淀相比, 在更低 pH 值时析出, 这与本文实验结果非常相似.

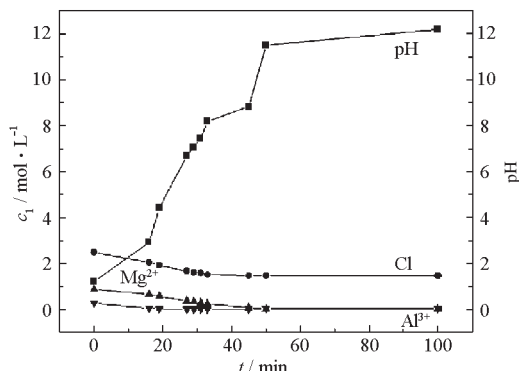


图 1 离子浓度随反应进程的变化  
Fig. 1 Change of  $c_i$  with reaction course

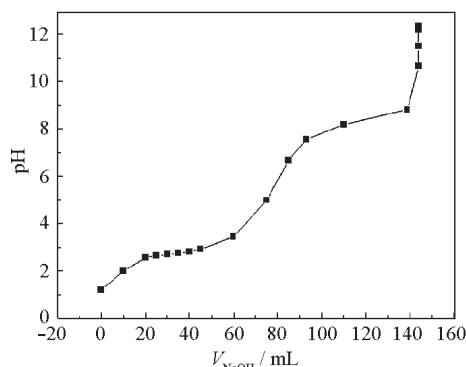


图 2 共沉淀体系的 pH -  $V_{\text{NaOH}}$  关系曲线  
Fig. 2 pH -  $V_{\text{NaOH}}$  curve of coprecipitation system

表 2 LDH-Cl 样品化学组成的分析结果

Sample		<i>t</i> min	pH	Composition ( <i>w</i> )			<i>n</i> <sub>Mg</sub>	<i>n</i> <sub>Al</sub>	<i>n</i> <sub>Cl</sub>	Chemical formula
No.				Mg	Al	Cl				
A1	27	6.68	13.96	18.08	1.29	5.744	6.702	0.364	Al(OH) <sub>3</sub> · 0.10Mg(OH) <sub>2</sub> · Mg <sub>1.6</sub> Al(OH) <sub>5.2</sub> Cl <sub>0.10</sub> (OH) <sub>0.90</sub> · 2.24H <sub>2</sub> O	
A2	50	11.50	23.62	8.94	4.71	9.720	3.313	1.327	Mg <sub>2.93</sub> Al(OH) <sub>7.86</sub> Cl <sub>0.40</sub> (OH) <sub>0.60</sub> · 2.52H <sub>2</sub> O	
A3	100	12.19	23.63	8.90	6.98	9.724	3.299	1.969	Mg <sub>2.95</sub> Al(OH) <sub>7.90</sub> Cl <sub>0.59</sub> (OH) <sub>0.41</sub> · 2.43H <sub>2</sub> O	
A4	160	12.18	24.10	8.84	7.80	9.918	3.276	2.200	Mg <sub>3.03</sub> Al(OH) <sub>8.06</sub> Cl <sub>0.67</sub> (OH) <sub>0.33</sub> · 2.20H <sub>2</sub> O	
A5	220	12.17	24.29	8.68	7.90	9.996	3.217	2.228	Mg <sub>3.10</sub> Al(OH) <sub>8.20</sub> Cl <sub>0.69</sub> (OH) <sub>0.31</sub> · 2.20H <sub>2</sub> O	
A6	340	12.16	24.31	8.58	7.96	10.00	3.180	2.245	Mg <sub>3.14</sub> Al(OH) <sub>8.28</sub> Cl <sub>0.70</sub> (OH) <sub>0.30</sub> · 2.28H <sub>2</sub> O	
A7	460	12.14	24.46	8.56	8.02	10.06	3.173	2.264	Mg <sub>3.17</sub> Al(OH) <sub>8.46</sub> Cl <sub>0.71</sub> (OH) <sub>0.29</sub> · 2.25H <sub>2</sub> O	
A8	580	12.14	24.46	8.44	8.09	10.06	3.128	2.282	Mg <sub>3.22</sub> Al(OH) <sub>8.44</sub> Cl <sub>0.73</sub> (OH) <sub>0.27</sub> · 1.59H <sub>2</sub> O	

## 2.2 固体样品的组成及结构随反应进程的变化

在 LDH-Cl 生成的不同阶段共取 8 个样品, 对其化学组成的分析结果如表 2 所示, 产物中 Mg 和 Al 摩尔比随着共沉淀体系 pH 值升高和热晶化时间延长而增大, 反映了 Mg(OH)<sub>2</sub> 被复合的程度随反应进程增大的趋势. 起静电平衡和层板连接作用的 Cl<sup>-</sup> 数目与结晶度提高的进程相一致, 随 LDH 层板的形成和结构完善而增加. 层间 OH<sup>-</sup> 随 Cl<sup>-</sup> 数目的增加而减小, 这与氢氧化物复合及桥键<sup>[7]</sup> 形成时氢氧根离子的参与及消耗有关. 与化学分析结果对应, 图 3 的 EDS 表征结果反映了从低 pH 值溶液中析出以 Al(OH)<sub>3</sub> 为主的混合氢氧化物到生成复合氢氧化物时产物的 Mg/Al 比例反转、氯离子含量和层板 Mg/Al 摩尔比随溶液 pH 值升高和晶化时间的延长而增加的变化, 表征了层状复合氢氧化物形成及其层间特征趋于显露的过程.

不同反应进程产物的 XRD 衍射图如图 4 所示, 沉淀初样 A1 在水滑石型衍射峰轮廓下夹杂了混合氢氧化物的衍射, 其中 2θ 为 18.41° (*d* 0.480 nm),

20.26° (*d* 0.438 nm) 和 27.10° (*d* 0.333 nm) 处的衍射与 JCPDS 收录的 03-0146 卡片 Al(OH)<sub>3</sub> 的 *d*<sub>002</sub> 0.4849 nm、*d*<sub>110</sub> 0.4371 nm 和 *d*<sub>112</sub> 0.3320 nm 等特征衍射吻合; 2θ 为 18.81° (*d* 0.4718 nm), 38.24° (*d* 0.2352 nm) 和 52.80° (*d* 0.1569 nm) 处的衍射峰与 JCPDS 44-1482 卡片 Mg(OH)<sub>2</sub> 的 *d*<sub>001</sub> 0.4785 nm, *d*<sub>101</sub> 0.2367 nm, *d*<sub>110</sub> 0.1572 nm 等吻合. 即在溶液 pH ≤ 6.68 时没有生成层状复合氢氧化物的纯相, 其中混有未复合的 Al(OH)<sub>3</sub> 和 Mg(OH)<sub>2</sub>. 当 pH ≥ 11.0 时样品在 10.90° (*d* 0.81 nm), 22.04° (*d* 0.40 nm), 34.55° (*d* 0.26 nm) 和 60.27° (*d* 0.153 nm) 等 4 处的衍射位置和强度与 JCPDS 14-0191 天然水滑石的 *d*<sub>003</sub> 0.77 nm, *d*<sub>006</sub> 0.39 nm, *d*<sub>009</sub> 0.26 nm 和 *d*<sub>110</sub> 0.153 nm 等特征一致, 由此可以确定产物 A2 ~ A8 为层状复合氢氧化物纯相, 属于六方晶系<sup>[8]</sup>, 其 *d*<sub>003</sub> 值与天然水滑石的差距反映了层间阴离子属性的差异. 表 3 给出不同样品 XRD 衍射参数的变化, 表征了不同的沉淀酸度和晶化时间对晶相特征的影响. 其中 *d*<sub>003</sub> 的减小表明晶胞的 (001) 晶面间距

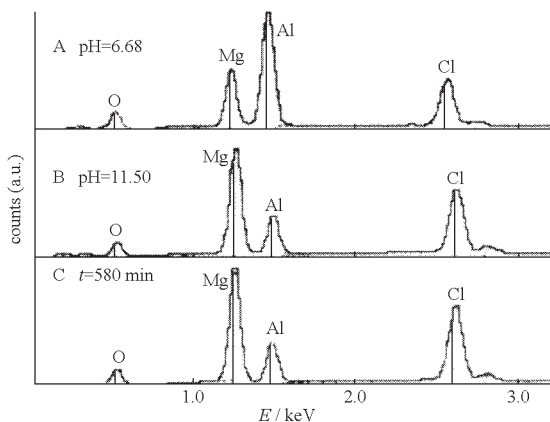


图 3 不同反应进程产物的 EDS 表征图谱  
Fig. 3 EDS analysis of LDH-Cl samples produced from different reaction course

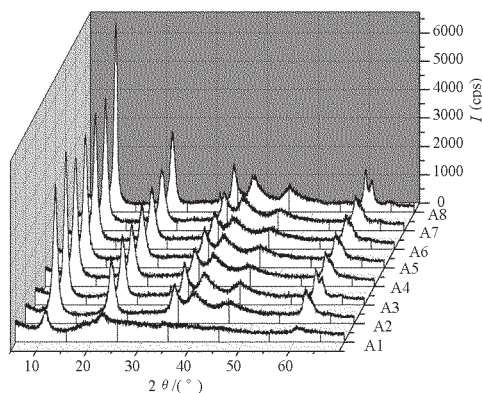


图 4 不同反应进程产物的 XRD 衍射图  
Fig. 4 XRD patterns of LDH-Cl samples produced from different reaction course

表3 LDH-Cl 样品的 XRD 测试结果

Table 3 XRD results of LDH-Cl sample

Sample	Crystallization		Parameter of XRD pattern								Crystallinity index
	pH	t/min	$2\theta_{003}/(^{\circ})$	$d_{003}/\text{nm}$	$2\theta_{006}/(^{\circ})$	$d_{006}/\text{nm}$	$2\theta_{009}/(^{\circ})$	$d_{009}/\text{nm}$	$2\theta_{110}/(^{\circ})$	$d_{110}/\text{nm}$	
A1	6.68	27	10.915	0.80909	22.278	0.39872	34.374	0.26068	60.109	0.15352	0.044
A2	11.50	50	10.940	0.80806	22.042	0.40292	34.554	0.25936	60.270	0.15345	0.457
A3	12.19	100	10.949	0.80801	22.182	0.40042	34.540	0.25946	60.272	0.15343	0.460
A4	12.18	160	10.957	0.80792	22.088	0.40210	34.607	0.25898	60.274	0.15338	0.463
A5	12.17	220	10.965	0.80695	22.020	0.40333	34.542	0.25944	60.281	0.15335	0.463
A6	12.16	340	10.973	0.80564	22.032	0.40311	34.565	0.25928	60.289	0.15333	0.475
A7	12.14	460	10.989	0.80449	22.110	0.40171	34.347	0.26088	60.297	0.15330	0.489
A8	12.14	580	11.099	0.79976	22.297	0.39837	34.347	0.26087	60.350	0.15325	0.751

表4 LDH-Cl 微晶的晶胞参数与粒子尺寸

Table 4 Lattice parameters and grain size of LDH-Cl

Sample	t/min	Mg/Al molar ratio	Lattice parameters (nm)			Grain size			$D_a / D_c$	Crystallinity index
			a	c	h	$D_a/\text{nm}$	$D_c/\text{nm}$	$n_c$		
A1	27	0.85	0.3070	2.427	0.3321	6.40	7.43	3.06	0.86	0.044
A2	50	2.93	0.3069	2.424	0.3311	8.12	7.95	3.28	1.02	0.457
A3	100	2.95	0.3069	2.424	0.3310	8.42	8.03	3.31	1.05	0.460
A4	160	3.03	0.3068	2.424	0.3309	9.78	8.03	3.31	1.22	0.463
A5	220	3.10	0.3067	2.421	0.3300	10.33	8.20	3.39	1.26	0.463
A6	340	3.14	0.3067	2.417	0.3286	10.33	8.29	3.43	1.25	0.475
A7	460	3.17	0.3066	2.413	0.3275	11.09	8.75	3.62	1.27	0.489
A8	580	3.22	0.3065	2.399	0.3228	15.16	10.93	4.56	1.39	0.751

随反应进程而减小;  $d_{110}$  呈下降趋势, 反映氢氧化物复合程度随反应时间的增长而提高导致层板中相邻金属原子的平均间距收缩. XRD 图谱峰形从 A1 到 A8 趋于尖细、规整和特征化反映样品的晶相纯度和结晶度随溶液 pH 值升高和晶化时间延长而增大.

根据文献方法<sup>[8]</sup>和 Scherrer 经验公式计算不同样品的晶胞参数和粒子尺寸, 结果见表 4. 这些参数随反应时间变化的趋势反映了 LDH-Cl 晶粒结构趋于完善的过程. 图 5 显示, 随着 pH 升高和反应时间的延长, 样品组成中的 Mg/Al 摩尔比和晶粒结晶度升高; 晶胞参数  $a$  下降, 说明晶化过程是 LDH 层板中金属原子的堆积趋于有序、间距随缔合程度提高而收缩的过程; 通道高度  $h$  和层间距  $c$  随反应进程也呈现减小趋势, 反映了 LDH 层板的正电性特征随反应进程不断显露从而使层板与层间阴离子的作用趋于加强的过程; 通道高度  $h$  的减小也反映了  $\text{Cl}^-$  和  $\text{OH}^-$  在层间排列有序性增强; 粒子的横向直径  $D_a$  和纵向直径  $D_c$  均随反应进程增大反映了粒子生长的动力学特征, 纵横比 ( $D_a/D_c$ ) 的变化表明 LDH-Cl 粒子的成长经历了从成核阶段的

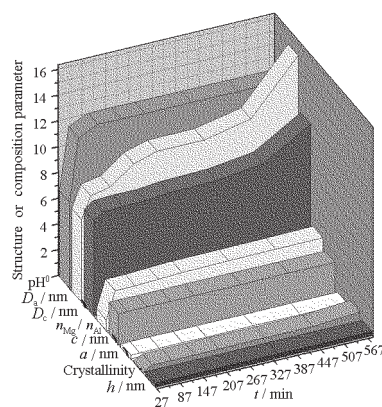


图5 结构参数随反应进程的变化

Fig. 5 Variation of characteristic parameter with reaction course

球形粒子到  $D_a$  大于  $D_c$  的片层状纳米晶片的逐步衍变过程. 综上所述, LDH-Cl 晶胞尺寸随反应进程收缩, 粒子尺寸随反应进程增大,  $a$  轴向生长速度更快导致粒子的层状特征趋于明显, 结晶度提高.

图 6 显示产物的 IR 谱随反应进程衍变的情况. 晶化终点样品 A8 的红外吸收峰的归属与文献<sup>[9]</sup>相同, 其中水分子羟基的伸缩振动吸收发生在  $3400 \sim 3600 \text{ cm}^{-1}$  处, 弯曲振动吸收在  $1640 \text{ cm}^{-1}$  处; LDH

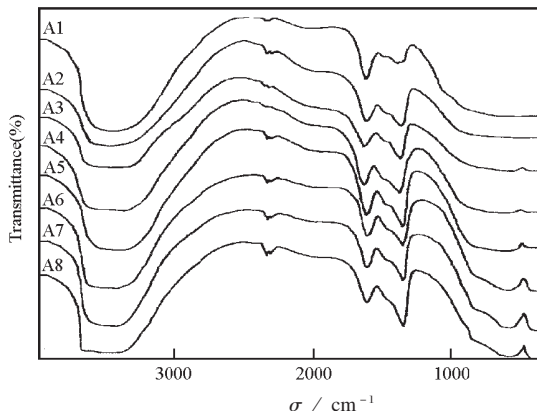


图6 不同反应进程产物的 IR 光谱  
Fig. 6 IR spectra of samples produced from different reaction course

板层晶格氧链 (M-O-M) 的吸收范围为 700 ~ 400 cm<sup>-1</sup>, 470 cm<sup>-1</sup> 处的吸收由 Mg-O 键弯曲振动引起, 550 cm<sup>-1</sup> 处的吸收由其伸缩振动引起; 层间阴离子以 Mg···O-H···Cl 和 Mg···O-H···O-H 两种不同缔合形式分别在 ~3500 cm<sup>-1</sup> 处和 ~3350 cm<sup>-1</sup> 处引起的振动吸收与水峰重叠, 导致这一区间红外吸收范围变宽、强度增大; ~1370 cm<sup>-1</sup> 处的吸收由层间 Cl<sup>-</sup> 通过层板羟基与 Mg 原子配位的 Cl-HO-Mg 骨架振动引起. IR 随反应进程的变化主要表现为 ~1370 cm<sup>-1</sup> 处吸收特征不断突出、强度增大, 以及 700 ~ 400 cm<sup>-1</sup> 晶格氧的伸缩振动吸收强度增大, 反映了层板结构趋于完善, 层间离子与层板作用加强的过程.

反应初期、沉淀终点和晶化终点样品 (A1、A2、A8) 的 TG-DTA 分析结果 (图 7) 表明, 样品 A1 由于晶相杂多, 不同成分的吸、放热峰相互干涉引起 DTA 曲线显著波动, 不同失重过程的区分度低表现为氢氧化物的混合热分解, 在 378.15 K 和 462.15 K 两处的 DTA 吸热分别对应物理吸附水和结构水的脱除, 在 498 ~ 573 K 时发生 Al(OH)<sub>3</sub> 的分解, 613 ~ 873 K 时发生 Mg(OH)<sub>2</sub> 和 LDH-Cl 的混合分解. 沉淀终点和晶化终点时样品 (A2 和 A8) 的 DTA 曲线趋于平稳, 均表现为明显、规则的两大失重阶段和层间 OH<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup> 分先后次序脱除的两个微观过程, 热分解温度及特征与文献 [9] 相似, 分别在 384.15 K (A2) 和 392.15 K (A8) 失去层间水, 在 599.15 K (A2) 和 611.15 K (A8) 时脱除层间及部分层板羟基, 分别从 648.15 K (A2) 和 663.15 K (A8) 开始脱除层间氯离子及残存的层板羟基. 从沉淀终点到晶化终点, DTA 曲线的变化表现为失重吸

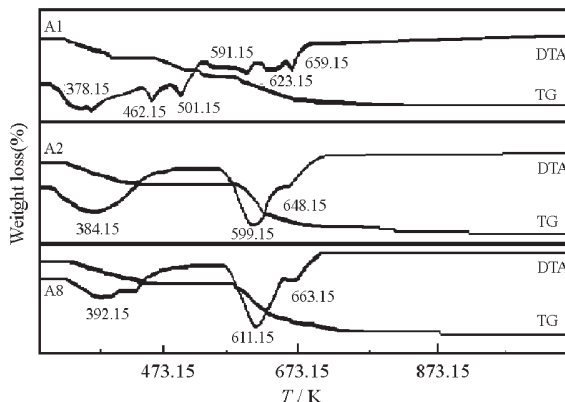


图7 样品的 TG-DTA 曲线  
Fig. 7 The TG-DTA cure of samples

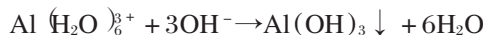
热峰的温度升高, 反映层间离子与层板的结合强度及层板稳定性均随反应进程升高.

图 8 是成核反应、晶化过程和晶化终点 3 个不同阶段 LDH-Cl 粒子 (分别对应 A1、A3、A8) 的形貌特征. 在成核阶段粒子的分散性差, 呈现典型的无定形胶状沉淀粒子形貌; 经一定时间的晶化后粒子趋于成型, 个体的分界渐趋清晰, 片层状特征显露, 反映了从无定形胶状粒子团向层状纳米晶片过渡的形貌发展过程.

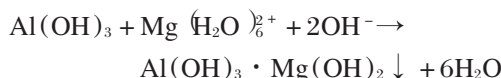
### 2.3 LDH-Cl 的形成机理

反应溶液中离子浓度的变化显示了两种不同氢氧化物先后析出的过程, 不同阶段反应产物的结构分析表明 LDH-Cl 的形成经历了从 Al(OH)<sub>3</sub> 单一氢氧化物到混合氢氧化物, 再到层状复合氢氧化物等不同阶段, 表征金属阳离子平均间距、层间距和通道高度的晶胞参数 a、c 和 h 均随反应进程缩小, 反映了氢氧化物间复合及不同八面体配位基团间缩合 [7] 的过程, 因此可将 LDH-Cl 的共沉淀过程区分为沉淀、诱导沉淀、复合和晶化缩合等不同反应阶段:

(1) 在较低 pH 范围时, Al<sup>3+</sup> 率先析出 Al(OH)<sub>3</sub> 胶状沉淀



(2) Al(OH)<sub>3</sub> 胶状沉淀对 OH<sup>-</sup> 吸附、富积, 诱导 Mg<sup>2+</sup> 离子在低于其单独沉降 pH 值时在 Al(OH)<sub>3</sub> 表面沉淀析出



当溶液 pH 升高到 Mg<sup>2+</sup> 单独沉降所需碱度时, 大量的 Mg(OH)<sub>2</sub> 沉淀析出

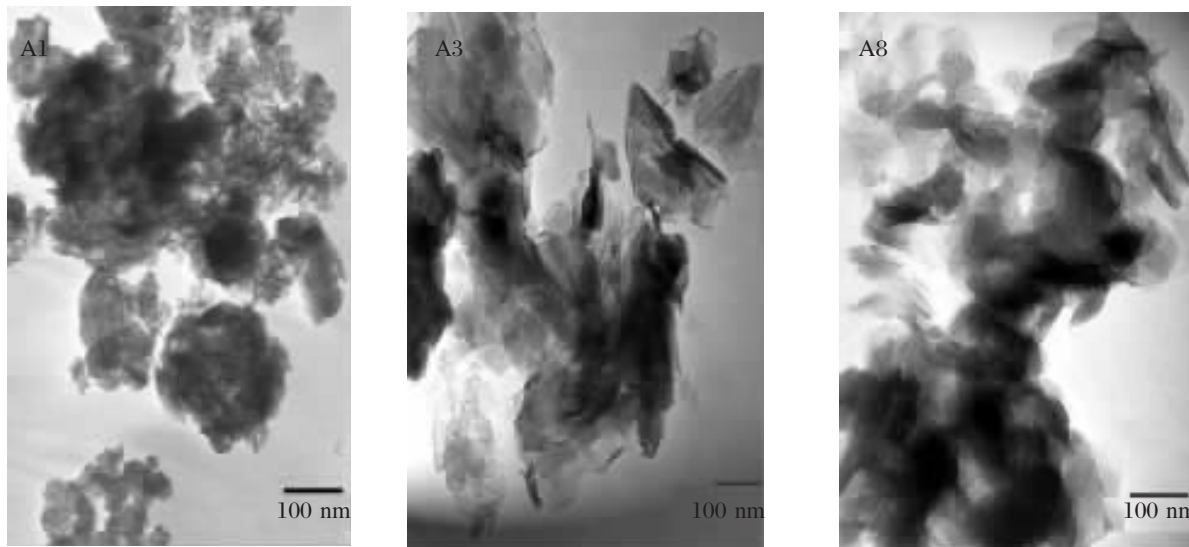
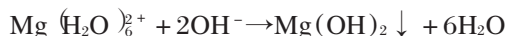


图8 不同反应进程 LDH-Cl 粒子的 TEM 形貌

Fig. 8 TEM images of LDH-Cl samples produced from different reaction course



(3) 混合氢氧化物间脱水复合<sup>[6]</sup>



(4) 以部分复合产物为基础, 晶化阶段复合物中相邻羟基间进一步脱水缩合直到所有的阳离子正八面体配位基团均以共用桥式羟基形成紧密堆积的网络结构; 溶液中的金属离子分别以  $\text{Mg}(\text{OH})_6^{2-}$  和  $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$  生长基元形式不断向复合物表面迁移、吸附和缔合, 从而实现粒子尺寸的增长。

通常人们将水滑石看成铝对水镁石 (brucite- $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) 中部分镁离子类质同象置换的产物<sup>[10]</sup>, 但从机理上讲它应该是两种不同氢氧化物的复合或共生产物。从矿物晶体学看, 水镁石为三方晶系, 晶胞参数  $a = 0.3125 \text{ nm}$ ,  $c = 0.4720 \text{ nm}$ , 晶体结构系层状, 氢氧离子呈六方最紧密堆积, 镁离子填充于邻接的两层氢氧离子之间的全部八面体空隙组成八面体结构层, 其层状结构决定了它的片状形态和极完全的  $\{0001\}$  解理; 三水铝石 (Gibbsite) 为单斜晶系, 晶胞参数  $a = 0.8620 \text{ nm}$ ,  $b = 0.5060 \text{ nm}$ ,  $c = 0.9700 \text{ nm}$ , 也属层状晶体结构, 氢氧离子呈六方最紧密堆积, 铝离子填充于邻接的两层氢氧离子之间的  $2/3$  八面体空隙组成八面体结构层, 具有片状形态和  $\{001\}$  解理。而水滑石 (Meixnerit) 为六方晶

系, 晶胞参数  $a = 0.3070 \text{ nm}$ ,  $c = 2.323 \text{ nm}$ , 在两个复合金属氢氧化物的层板之间有阴离子和水分子存在。可见三者的层状结构有质的差别, 但金属阳离子的配位结构相似, 在晶系过渡上与水镁石较为接近。从成矿原因看, 水镁石是蛇纹岩或白云岩中的典型低温热液蚀变矿物, 三水铝石主要是长石分解和水解的产物, 形成于热带风化作用过程, 也有部分属低温热液成因。由此可推测水滑石的成因与蛇纹岩与含铝矿物的混生及热液蚀变和接触变质有关。这与共沉淀法合成类水滑石具有相似的反应环境, 因此对类水滑石共沉淀法合成机理的探索也有助于揭示天然水滑石的成矿机制和对人工水滑石合成条件的控制。

### 3 结 论

研究表明, LDH-Cl 的共沉淀过程符合多核层表面反应动力学模型; LDH-Cl 的形成经历了  $\text{Al}^{3+}$  沉淀、 $\text{Mg}^{2+}$  诱导沉淀、混合氢氧化物复合和基元表面缔合型晶粒成长等不同阶段。随反应进程, 产物 LDH 的晶胞尺寸收缩, 晶粒尺寸及纵横比增大, 层状特征趋强, 层间离子及层板热稳定性升高, 显示了 LDH 层状结构趋于完善、产物结晶度逐步升高的过程。

### References

- 1 Reichle, W. T. *Chem. J.*, **1986**, **58**: 63
- 2 Hu, C. W.; Liu, Y. Y.; Wang, Z. P.; Zhang, J. Y.; Wang, E. B. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **1995**, **11**(9): 769 [胡长文, 刘彦

- 勇, 王作屏, 张继余, 王恩波. 物理化学学报 (*Wuli Huaxue Xuebao*), **1995**, **11**(9): 769]
- 3 Reichle, W. T. Catalysts for aldol condensations. U. S. Patent 4, 458, 026, 1984
- 4 Gao, S. Y.; Chen, X. A.; Xia, S. P. *Acta Chim. Sin.*, **1990**, **48**: 1049 [高世扬, 陈学安, 夏树屏. 化学学报 (*Huaxue Xuebao*), **1990**, **48**: 1049]
- 5 Packter, A. *Crystal Res. Technol.*, **1985**, **20**(3): 329
- 6 Shi, X. B.; Li, C. G.; Wang, D. X. *Chin. J. Appl. Chem.*, **2002**, **19**(4): 398 [石晓波, 李春根, 汪德先. 应用化学 (*Yingyong Huaxue*), **2002**, **19**(4): 398]
- 7 Li, W. J.; Shi, E. W.; Yin, Z. W. *J. Syni. Cryst.*, **1999**, **28**(4): 368 [李文军, 施尔畏, 殷之文. 人工晶体学报 (*Rengong Jingti Xuebao*), **1999**, **28**(4): 268]
- 8 Jiang, P.; Hou, W. G.; Han, S. H. *Chem. J. Chin. Univ.*, **2002**, **23**(1): 78 [姜鹏, 侯万国, 韩书华. 高等学校化学学报 (*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **2002**, **23**(1): 78]
- 9 Constantino, V. R.; Pinnavaia, T. J. *Inorg. Chem.*, **1995**, **34**: 883
- 10 Allmann, R. *Acta Cryst.*, **1968**, **B24**: 972

## Kinetics of Synthetic of $\text{Cl}^-$ Type Hydrotalcitelike with Coprecipitation Reaction\*

Gou Guo-Jing<sup>1,2</sup>      Ma Pei-Hua<sup>1</sup>      Chu Min-Xiong<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>*Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008;* <sup>2</sup>*Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)*

**Abstract** The dynamics feature and mechanism of preparation of layered double hydroxides pillared by  $\text{Cl}^-$  anion(LDH-Cl) with coprecipitation reaction had been investigated, based on the result of monitoring concentrations during reaction course, and on the result of EDS, IR, XRD, TEM and TG-DTA characterization for samples produced from different reaction course. The results testified that the generating of LDH-Cl was controlled by polynuclear layer surface reaction mechanism. It was also found that the lattice parameter  $c$  decreased from 2.421 nm to 2.399 nm, and  $h$  from 0.3321 nm to 0.3228 nm, with grain size increasing of  $D_a$  from 6.40 nm to 15.16 nm,  $D_c$  from 7.43 nm to 10.93 nm, and increasing of aspect ratio from 0.86 to 1.39 during the whole reaction course, in addition, the strength of interaction between sheet and anions and the structure stability of sheet enhancing with reaction course as showed by IR and TG-DTA characterization.

**Keywords:** Layered double hydroxides pillared by  $\text{Cl}^-$  (LDH-Cl), Coprecipitation, Reaction course