

[Article]

www.chem.pku.edu.cn/whxb

阳离子掺杂水滑石的制备及其性质研究

张国强¹ 李集伟² 杨乐夫^{2*} 李 锋³ 方荣谦² 郭德波² 蔡俊修²(¹厦门大学化学工程与生物工程系; ²厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建厦门 361005; ³中国石化西安石化分公司, 西安 710086)

摘要 研究了掺杂阳离子水滑石的制备及阳离子对水滑石性质的影响. 分别制备了掺杂 Zn²⁺、Ni²⁺、Fe³⁺型的水滑石, 考察了掺杂阳离子对水滑石晶相结构、层间距、层间阴离子含量、水滑石表面形态、水滑石碱性的影响, 结果表明, 由于阳离子的引入, 导致水滑石层间距减小及层间阴离子结合量降低, 且使水滑石焙烧产物电负性提高, 并最终降低其碱性. 以上述水滑石焙烧产物作为固体碱催化剂促进苯甲醛和丙醛缩合, 合成 α -甲基肉桂醛, 关联了水滑石焙烧产物碱性与反应活性的关系.

关键词: 水滑石, 阳离子, 碱性, 醛醛缩合

中图分类号: O643

Studies of the Mg-Al and Cation-Incorporated Hydrotalcites

ZHANG, Guo-Qiang¹ LI, Ji-Wei² YANG, Le-Fu^{2*} LI, Feng³ FANG, Rong-Qian²
GUO, De-Bo² CAI, Jun-Xiu²

(¹Department of Chemical and Biochemical Engineering; ²Department of Chemistry, State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface, Xiamen University, Fujian Xiamen 361005, P. R. China; ³Xi'an Petrochemical Company, Sinopec Corp, Xi'an 710086, P. R. China)

Abstract Mg-Al and cation-incorporated(containing Zn²⁺, Ni²⁺, Fe³⁺) hydrotalcites were synthesized and characterized. A detailed comparative analysis of structure and composition was made. Different cations influenced strongly textural parameters of hydrotalcites and the basicity of the obtained Mg-Al oxides after calcinations. With the cation incorporation, the distance of the brucite and the mount of CO₃²⁻ as the compensating anion changed. Meanwhile the CO₂-TPD was used to determine the basicity of the samples. The results showed that the basicity of the calcined hydrotalcites reduced. Finally, the activated hydrotalcite catalysts may efficiently replace homogeneous catalysts in Claisen-Schmidt condensation reaction of the benzaldehyde and propanal. And it was noteworthy that the calcined cation-type(containing Zn²⁺, Fe³⁺) hydrotalcites as catalysts did not show significant activity, in agreement with their low basicity.

Keywords: Hydrotalcite, Cation, Basicity, Claisen-Schmidt condensation

水滑石及水滑石类化合物是一类具有层状结构的双金属氢氧化物, 又称为阴离子粘土, 因具有特殊的层状结构及物理化学性质, 在吸附、催化领域中占有重要位置, 对它的研究也越来越多^[1-5]. 水滑石的理想分子式为 Mg₃Al₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O, 它的

基本结构是由 Mg(OH)₂ 八面体共用棱形成单元层, 其中 Mg²⁺被 Al³⁺部分取代. 水滑石单元层上的 Mg²⁺、Al³⁺还可被其它同价离子置换形成一种水滑石类化合物, 其分子式是 [M_{1-x}²⁺M_x³⁺(OH)₂]^{x+}(A_{x/n}ⁿ⁻)·mH₂O^[6], 简称为 M_{1-x/x}²⁺M³⁺A. 式中 M²⁺可以是 Mg²⁺、Ni²⁺、Zn²⁺、

Received: July 21, 2005; Revised: September 15, 2005. *Correspondent, E-mail: lfyang@xmu.edu.cn; Tel: 0592-2185944.

国家自然科学基金(20203014)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

...; M^{3+} 则代表了 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ga^{3+} 、... 水滑石经高温培烧后所得复合氧化物具有较强的碱性, 它作为环境友好型固体碱催化剂已得到许多关注^[13,5], 但用作催化剂催化苯甲醛和丙醛的缩合反应却鲜有报道. 苯甲醛和丙醛在液碱催化剂($NaOH$ 或 KOH)作用下进行 Claisen-Schmidt 缩合制得的 α -氨基肉桂醛, 是合成糖尿病治疗新药依帕司他(Epalrestat)的重要中间体^[7], 同时也是用途广泛的香料, 但该反应工艺处理烦琐, 液碱催化剂的排放对环境也不利, 本文的水滑石催化剂就避免了这些缺点.

本文利用双流共沉淀法制备了纯水滑石及掺杂 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 和 Zn^{2+} 等不同阳离子的水滑石, 并对其性质进行了研究和比较, 发现由于这些阳离子的引入, 水滑石的层间距、层间阴离子含量、水滑石表面形态及水滑石培烧产物的碱性等均发生了变化. 同时在苯甲醛和丙醛的缩合反应中, 由于该阳离子的掺杂, 造成了催化剂碱性不同程度的降低且最终引起催化活性的下降.

1 实验部分

1.1 水滑石的合成

采用双流共沉淀法^[6], 将按 Mg/Al (摩尔比)为 3 配制成的 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 溶液, 和 $NaOH$ 、 Na_2CO_3 配制成的溶液, 并流滴加到一定量的去离子水中, 约两小时完毕, 恒温 338 K, 强烈搅拌并保持 pH 值在 9~10 之间, 继续在 338 K 下老化 15 h, 然后过滤洗涤至 pH 为 7, 于 353 K 下干燥, 制得水滑石样品, 记为 HT(Mg-Al).

阳离子掺杂水滑石的制备: 按 $Mg/M/Al$ 摩尔比为(2 1 1)配置成的溶液(M 分别为 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Fe^{3+})和碱液并流滴加, 具体操作方法同上. 制得样品分别记为 HT(Mg-Al-Zn)、HT(Mg-Al-Ni)、HT(Mg-Al-Fe).

水滑石催化剂的活化: 取一定量水滑石样品在氮气气氛下, 以 $2 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升温至 823 K, 并且在此温度恒温 6 h 进行培烧, 制得水滑石的复合氧化物记为 HTc.

1.2 样品表征

固体粉末 XRD 衍射用荷兰 Panalytic 分析仪器公司多晶粉末 X 射线衍射仪 Panalytic Xpert 测定分析, 主要测试条件, 扫描范围: $5^\circ \sim 80^\circ$; 扫描速率: $6^\circ \cdot \text{min}^{-1}$; Cu K 靶($\lambda = 0.15064 \text{ nm}$), 电压 40 kV, 电流 30 mA.

TG-DSC 热重分析采用德国 NETZSCH STA

449C 同步热分析仪, 在氮气气氛下以 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升温至 973 K.

水滑石热分解释放 CO_2 过程: 取待测水滑石样品 50 mg, 在氩气气氛下吹扫至基线平稳, 然后自室温以 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升温至 973 K, 用 BALZERS OMNISTAR QMS200 四极质谱仪跟踪 CO_2 信号, 得到水滑石热分解释放 CO_2 曲线.

CO_2 -TPD 在自建的设备上利用瑞士产 BALZERS OMNISTAR QMS200 四极质谱仪进行测定. 在进行 TPD 实验之前, 取待测水滑石样品 HTc (50 mg), 在氩气气氛下($20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)于 823 K 干燥 15 min, 然后降至室温吸附 CO_2 ($10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)1 h; CO_2 脱附是在氩气气氛下($20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)以 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升温, 记录 $m/z=44$ 的信号, 得脱附曲线^[9].

表面形态采用 LEO1530 型扫描电子显微镜(SEM)分析.

苯甲醛和丙醛的缩合反应在 100 mL 不锈钢高压釜中进行, 反应温度 403 K, 氮气压力 0.4 MPa, 丙醛/苯甲醛摩尔比为 4, 溶剂为 70 mL 正丙醇, 且苯甲醛浓度 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 催化剂用量 5%(w, 相对于苯甲醛)^[10].

2 结果与讨论

2.1 水滑石晶相分析

图 1 给出了 Mg-Al 水滑石及其掺杂阳离子后的 XRD 谱图, 表明合成的样品均具备水滑石特有的层状衍射特征^[11]. 一般情况下 XRD 峰的峰形和其衍射强度可以反映样品结晶度的大小^[12-13], 从图 1 可以看出, 当 Mg-Al 水滑石掺杂 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Fe^{3+} 时, XRD 谱图不出现其它杂峰, 可见 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Fe^{3+} 离子

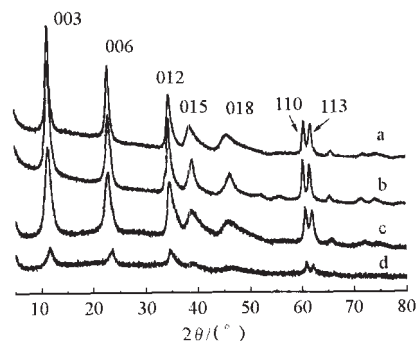


图 1 水滑石 XRD 谱图

Fig.1 X-ray diffraction patterns of hydrotalcite samples

(a) HT(Mg-Al); (b) HT(Mg-Al-Zn); (c) HT(Mg-Al-Ni); (d) HT(Mg-Al-Fe)

表 1 Mg-Al 水滑石及其掺杂阳离子 XRD 测试结果
Table 1 Result of Mg-Al hydrotalcite and cation-incorporated hydrotalcites

Sample	d(003) / nm	a / nm	c / nm	Gallery heights (nm)
HT(Mg-Al)	0.7839	0.3068	2.3517	0.3039
HT(Mg-Al-Zn)	0.7716	0.3074	2.3148	0.2916
HT(Mg-Al-Ni)	0.7751	0.3054	2.3253	0.2951
HT(Mg-Al-Fe)	0.7593	0.3052	2.2779	0.2793

分别替代了部分 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 离子进入晶格, 其衍射强度则表明 HT(Mg-Al-Fe) 的结晶度较小. 通常利用 (110) 面来计算晶格参数 a , 再由 (003) 和 (006) 衍射峰确定参数 c 的数值. 由于水滑石具有六方晶系的对称性^[14], 且符合 R-3m(166) 空间群从而可以计算得 a 、 c 值. 研究结果指出, 水滑石的层间距对应于 (003) 面的 d 值, 一般认为水滑石的层板厚度约为 0.48 nm^[15], 由测得的 d 值减去层板厚度即为层内空间的大小, 相关结果列于表 1. 由表 1 看出, 由于相关阳离子的引入, 水滑石的层间距变小, 可以推断当部分 Mg^{2+} (离子半径 65 pm) 分别被 Ni^{2+} (70 pm)、 Zn^{2+} (74 pm) 取代时, 因离子半径的增大致使 M^{3+} 取代量变小, 水滑石正电荷密度降低, 从而柱层阴离子引入量降低, 最终减小了所得水滑石的层间距; 同理, 当 Al^{3+} (50 pm) 部分被 Fe^{3+} (60 pm) 取代时, 其层间距亦相应变小. 图 2 是水滑石培烧后 XRD 谱图. 证实经高温处理后, 水滑石脱去层间阴离子形成的复合氧化物具备 MgO 晶相结构^[16]; 当掺杂 Ni^{2+} 、 Fe^{3+} 时, 它们溶于 MgO 相中, 无新物相生成; 而当掺杂阳离子

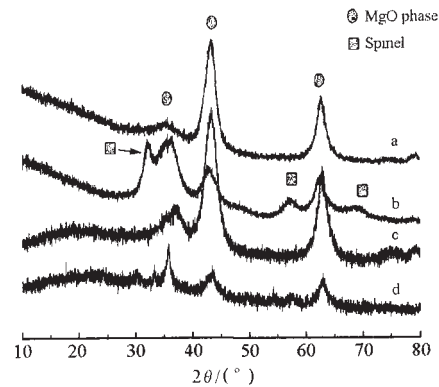


图 2 高温培烧后水滑石的 XRD 谱图

Fig.2 X-ray diffraction patterns of calcined hydrotalcite samples

(a) HTc(Mg-Al); (b) HTc(Mg-Al-Zn); (c) HTc(Mg-Al-Ni); (d) HTc(Mg-Al-Fe)

为 Zn^{2+} 时, 在形成镁锌铝复合氧化物的同时, 还生成镁铝尖晶石新物相, 见图 2.

2.2 水滑石热分解过程

图 3 是水滑石热重分解曲线, 其失重结果及 DSC 吸热最大值时的温度见表 2; 图 3 表示水滑石的热分解过程有两个明显的失重台阶, 303-473 K 左右为水滑石层间结晶水的脱附, 同时伴随着少量 CO_2 的析出, 这一推测可从水滑石的热分解释放 CO_2 过程得到验证, 本阶段失重约 14%; 473-723 K 区间对应着层间 CO_3^{2-} 和层板上 OH^- 的分解过程^[17]. 从失重数据看出, 这些阳离子的引入, 导致水滑石的热分解失重量相应降低, 其中掺杂 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 的水滑石失重量降低显著, Ni^{2+} 的引入降低不明显, 由此推

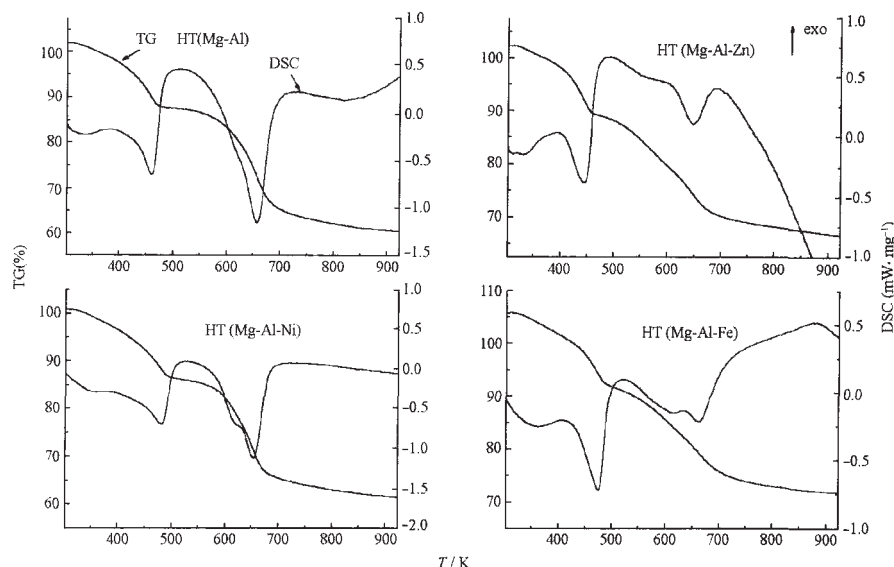


图 3 水滑石 TG-DSC 曲线

Fig.3 TG-DSC curves of hydrotalcites

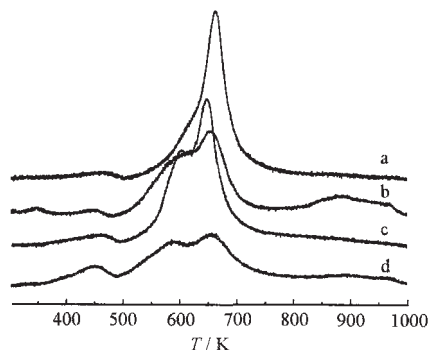
图4 不同温度下水滑石 CO_2 分解过程

Fig.4 Decarbonation behavior of hydrotalcite at various temperatures.

(a) HT(Mg-Al); (b) HT(Mg-Al-Zn); (c) HT(Mg-Al-Ni);
(d) HT(Mg-Al-Fe)

断因有关阳离子的导入降低了水滑石层间阴离子结合量, 这结论与 XRD 数据相吻合; 同时由于 Zn^{2+} 的加入, DSC 吸热最大值对应温度亦相应降低, 而掺杂 Ni^{2+} 、 Fe^{3+} 的水滑石的变化较小, 这一结果表明, 阳离子 Zn^{2+} 的掺杂明显降低了水滑石的热稳定性。

为了更好地研究水滑石的热分解性能, 又利用质谱跟踪水滑石热分解释放 CO_2 过程, 得到的水滑

表 2 水滑石的 TG-DSC 数据

Table 2 Thermal analysis of hydrotalcites

Sample	T / K	DSC maximum(K)	Mass loss(%)
HT(Mg-Al)	303-493	463	14.33
	493-723	661	23.45
HT(Mg-Al-Zn)	303-473	448	13.24
	473-723	648	19.58
HT(Mg-Al-Ni)	303-513	483	14.56
	513-723	653	21.47
HT(Mg-Al-Fe)	303-493	473	14.14
	493-773	668	18.23

石释放 CO_2 曲线见图 4. 图中 CO_2 的析出过程分为两个阶段, 373-503 K 的低温段有少量 CO_2 分解, 而 533-713 K 高温段水滑石层间 CO_3^{2-} 大量分解. 可见水滑石加热释放 CO_2 开始于 373 K 左右的低温段, 证实了 Klopogge 等人^[14]认为层间阴离子 CO_3^{2-} 即使在低温阶段亦可分解的推测; 图 4 同样表示当水滑石引入阳离子后, CO_2 的分解量减少, 说明阳离子的引入降低了水滑石层间 CO_3^{2-} 结合量; 另外, 较之于 Ni^{2+} 离子, 导入 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 离子对水滑石层间阴离子含量的影响更为显著; 图 4 高温段 593 K 附近出现一

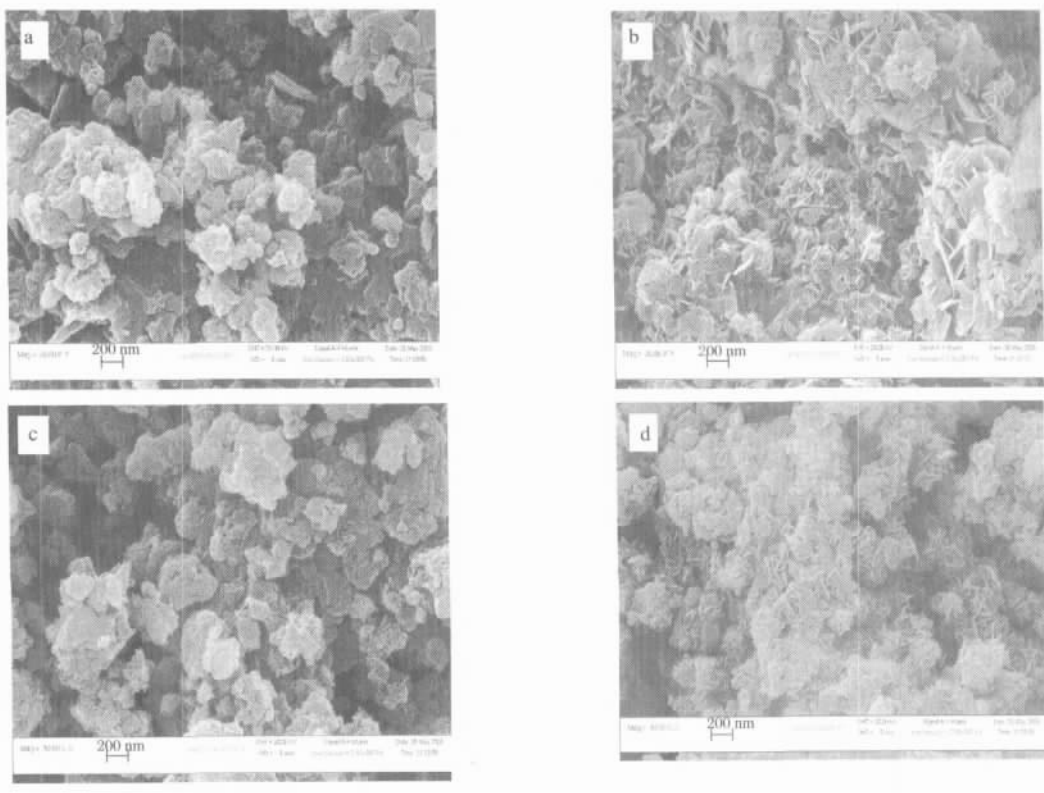


图 5 掺杂不同阳离子与未掺杂阳离子水滑石的扫描电镜(SEM)图

Fig.5 SEM micrographs of hydrotalcite and cation incorporated hydrotalcites

(a) HT(Mg-Al); (b) HT(Mg-Al-Zn); (c) HT(Mg-Al-Ni); (d) HT(Mg-Al-Fe)

伴峰,表明掺杂有关阳离子后,出现水滑石 CO_3^{2-} 离子与层板间结合的新形式,降低了它们之间的结合能,影响了水滑石的热稳定性.

2.3 水滑石表面形态分析

图5为系列水滑石电镜图,表明所得水滑石均具备层片状形态,所不同的是,当掺杂 Ni^{2+} 时(图5c),表面规整度和Mg-Al水滑石(图5a)相比均较规整,片状表面形态明显;而当掺杂 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 时,表面规整度明显变差,层片状表面形态亦有所改变,而且掺杂 Fe^{3+} 时有团簇化的倾向.

2.4 水滑石复合氧化物碱性

CO_2 吸附脱附法常作为研究氧化物碱性的一种手段,可有效地确定固体碱的碱性位分布.同时,通过脱附 CO_2 量的测定还能够得到碱性位的数目^[19].图6为水滑石经活化后的 CO_2 -TPD曲线.图中表示Mg-Al水滑石经高温培烧后所得的复合氧化物脱附 CO_2 量较多(图6a),脱附峰的范围较宽,主脱附峰位于403 K附近;而当水滑石导入 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Fe^{3+} 等阳离子后, CO_2 脱附量均减少(图b,c,d),所对应的主脱附峰亦向低温段偏移到378 K附近.证明这些阳离子的置换降低了水滑石培烧产物(HTc)的碱强度,且不同阳离子对HTc碱性的影响也不相同,掺杂 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 的水滑石在较高温度范围已无 CO_2 脱附,表明引入 Zn^{2+} 或 Fe^{3+} 离子导致原来水滑石强碱性位的丧失; Ni^{2+} 的掺杂也存在一样的规律,但影响没有 Zn^{2+} 或 Fe^{3+} 显著.传统的酸碱理论认为,氧化物的碱性主要取决于氧所带负电荷的多少,氧带的负电荷愈多,氧化物的碱性愈强,而氧化物中氧带负电荷的

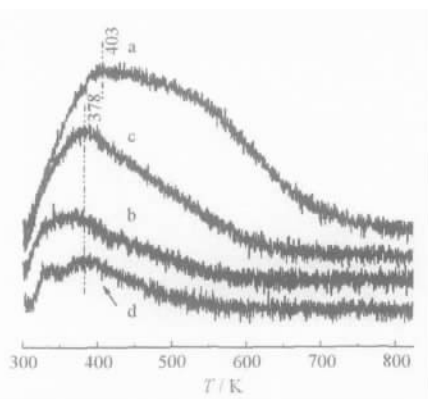


图6 CO_2 程序升温脱附曲线

Fig.6 CO_2 -TPD curves of calcined hydrotalcite at various temperatures

(a) HTc(Mg-Al); (b) HTc(Mg-Al-Zn); (c) HTc(Mg-Al-Ni); (d) HTc(Mg-Al-Fe)

表3 苯甲醛和丙醛缩合反应的产率

Table 3 The yield of condensation of benzaldehyde and propanal

Catalysts	Yield of -methyl-cinnamaldehyde(%)
HTc(Mg-Al)	37
HTc(Mg-Al-Zn)	4
HTc(Mg-Al-Ni)	32
HTc(Mg-Al-Fe)	3

多少,决定于元素的电负性. Sanderson 电负性均衡原理^[19]指出,具有较低 Sanderson 电负性的氧化物的碱强度较高.上述不同阳离子(氧化物电负性值^[19], MgO: 2.2, NiO: 2.26, ZnO: 2.53, Fe_2O_3 : 2.46)的导入造成了水滑石培烧产物电负性提高,从而降低了复合氧化物的碱性.图2水滑石经高温培烧后的XRD图同样表示,因HTc(Mg-Al-Zn)有新的物相产生及HTc(Mg-Al-Fe)峰强较弱,亦可推断它们的碱性弱于HTc(Mg-Al-Ni)及HTc(Mg-Al).可见通过调节不同阳离子的掺杂,可实现对水滑石培烧产物碱性的调变,这对需要不同碱强度的反应来讲无疑是十分重要的.

表3列出了苯甲醛和丙醛反应的数据.说明以掺杂 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 阳离子之水滑石为前体的催化剂,缩合反应活性明显低于未掺杂的催化剂,即随着催化剂碱性的降低,其缩合反应活性亦显著下降.

3 结论

利用双流共沉淀法合成了Mg-Al水滑石及阳离子掺杂型水滑石,所得样品均具备水滑石的典型层片状结构,由于 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Fe^{3+} 阳离子的引入造成了水滑石层间距减小;水滑石的热重分析结果表明,阳离子的掺杂,降低了层间阴离子结合量,同时导致水滑石培烧产物电负性提高,以及复合氧化物碱性下降; CO_2 -TPD测试进一步比较了这些阳离子对水滑石碱性的影响,指出它们的引入致使其碱性下降和强碱性位丧失,其中掺杂 Zn^{2+} 和 Fe^{3+} 的水滑石的培烧产物碱性较弱,而 Ni^{2+} 对碱性的影响没有 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 显著,可见通过调节不同阳离子的掺杂,可以实现对水滑石培烧产物碱性的调变;将水滑石培烧产物作为苯甲醛和丙醛缩合的碱催化剂,发现这几个阳离子的掺杂,致使缩合催化活性下降,且 Zn^{2+} 或 Fe^{3+} 的引入对缩合反应活性影响更为明显,这与其具有较低的碱性相对应.

References

- 1 Cavani, F.; Trifiro, F.; Vaccari, A. *Catal. Today*, 1991, 11(2): 173
- 2 Davis, R. J.; Derouane, E. G. *J. Catal.*, 1991, 132(2): 269
- 3 Corma, A.; Martinaranda, R. M. *Appl. Catal. A*, 1993, 105(2): 271
- 4 Du, Y. B.; Li, F.; He, J.; Evans, D. G.; Duan, X. *J. Fuel Chem. And Tech.*, 1997, 25(5): 449 [杜以波, 李峰, 何静, Evans, D. G.; 段雪. *燃料化学学报(Ranliao Huaxue Xuebao)*, 1997, 25(5): 449]
- 5 Didier, T.; Bernard, C. *Cat. Tech.*, 2003, 7(6): 206
- 6 Andrea, T.; Annabella, S.; Annick, G.; Didier, T.; Jacquers, W. *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106(47): 12291
- 7 Zuo, H.; Zhao, B. X.; Wang, D. W. *J. Fine Chem. Intermediates*, 2003, 33(6): 36 [左华, 赵宝祥, 王大威. *精细化工中间体 (Jingxi Huagong Zhongjianti)*, 2003, 33(6): 36]
- 8 Didier, T.; Doina, L.; Bernard, C.; Robert, B.; Remy, T. *J. Catal.*, 2003, 219(1): 167
- 9 Plotr, K.; Lucjan, C.; Ewa, B.; Murad, S.; Frank, R. *Mater. Res. Bull.*, 2004, 39(2): 263
- 10 Didier, T.; Bernard, C.; Sophie, C.; Robert, B. *Catal. Today*, 2002, 75(2): 197
- 11 JCPDS X-ray Powder Diffraction File, No.35-0965, 1986
- 12 Kannan, S.; Narayanan, A.; Swamy, C. S. *J. Mater. Sci.*, 1996, 31(2): 253
- 13 Costantino, U.; Mamottini, F.; Nocchetti, M.; Vivani, R. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1998(10): 1439
- 14 Klopogge, J. T.; Frost, R. L. *Appl. Catal. A*, 1999, 184(1): 61
- 15 Yang, P. P.; Su, M. P.; Yang, X. W. *Chin. J. Inorg. Chem.*, 2003, 19(5): 485 [杨飘萍, 宿美平, 杨霄微. *无机化学学报(Wuji Huaxue Xuebao)*, 2003, 19(5): 485]
- 16 Rao, K. K.; Gravelle, M.; Valente, J. S.; Francois, F. *J. Catal.*, 1998, 173(1): 115
- 17 Frost, R. L.; Martens, W.; Klopogge, J. T. *J. Therm. Anal. Cal.*, 2003, 71(2): 429.
- 18 Jiang, D. E.; Zhao, B. Y.; Xie, Y. C. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, 2000, 16(2): 105 [江德恩, 赵壁英, 谢有畅. *物理化学学报(Wuli Huaxue Xuebao)*, 2000, 16(2): 105]
- 19 Huheey, J. E. *Inorganic chemistry: principles of structure and reactivity*, 3rd ed. New York: Harper&Row, 1983: 162