

水滑石类化合物的研究进展

周良芹,付大友,袁东

(四川理工学院材料与化学工程学院,四川 自贡 643000)

摘要:水滑石类化合物是一种重要的无机材料,包括水滑石和类水滑石的层状化合物,其应用领域广阔。综述了水滑石类化合物的结构、性质及制备方法;介绍了水滑石类化合物在催化和吸附等方面的应用;对水滑石类化合物的发展进行了展望。

关键词:水滑石类化合物;制备方法;催化

中图分类号:TU375

文献标志码:A

水滑石(Hydrotalcite, HT)和类水滑石化合物(Hydrotalcite-Like Compounds, HTLCs)统称为层状双羟基复合金属氧化物(Layered Double Hydroxide, LDH),由这些化合物插层组装的一系列超分子材料称为水滑石类插层材料(LDHs)。LDHs是由带正电荷的主体层板和层间阴离子通过非共价键的相互作用组装而成的化合物,它的结构类似于水镁石 $Mg(OH)_2$ 。1842年前后, Hochstetter 在瑞典首先在片岩矿层中发现了天然的水滑石矿物^[1],到二十世纪初,人们由于发现了 LDH 对氢加成反应具有催化作用而开始对其结构进行研究,直到二十一世纪,随着现代分析技术的测试手段的广泛应用,人们才开始对 LDH 的结构和性能有了深入的认识和了解。

1 水滑石类化合物的结构特征

水滑石类化合物是由带正电荷的金属离子层板和带负电荷的层间阴离子通过非共价键的相互作用组装而成的化合物,外观呈正八面体。其结构通式为 $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$,其中 M^{2+} 为二价金属阳离子, M^{3+} 为三价金属阳离子, x 为 $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$ 的摩尔比, A^{n-} 为层间阴离子, m 为层间水分子的数量。

1.1 层板金属离子

层板上金属离子种类的不同决定 LDHs 种类的不同,只要二价金属离子和三价金属离子的半径与 Mg^{2+} 相近就能形成 LDHs,常见的 M^{2+} 有 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Fe^{2+} 等, M^{3+} 三价金属阳离子,可以是 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{3+} 、 V^{3+} 等,可以是二元,也可以是三元四元等。已有关于 Mg-Al-Fe、Zn-Mg-Al、Ni(II)-Ti(IV)、Co-Al 和 Ca-Mg-Al 类水滑石^[2-6]等的文献报道。

1.2 层间阴离子

层板上的 Al^{3+} 或者是其它三价金属离子同晶取代 Mg^{2+} 使得层板带正电荷,因此必须有层间离子存在并于层板上的正电荷相平衡,使得 LDHs 呈现电中性。层间阴离子可以是无机阴离子,如 X^- ($X = F, Cl, Br, I$)、 ClO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} ;有机阴离子如:乙酸根、十二烷基硫酸根、柠檬酸根等;也可以是金属络合阴离子如 $(V_{10}O_{28})^{6-}$ 等^[7]。一般阴离子的体积及数量决定 LDHs 的层间距离^[8]。

2 水滑石类化合物的性质特征

2.1 酸碱性

LDHs 最基本的性质是碱性,是由于其层板及棱边

收稿日期:2013-06-04

基金项目:四川理工学院科研项目(2012PY02);四川省教育厅项目(12ZA096)

作者简介:周良芹(1988-),女,四川广汉人,硕士生,主要从事色谱分析方面的研究,(E-mail)zhouliangqin@yeah.net

上有大量的 OH^- , 而不同的 LDHs 的碱性强弱与层板上二价金属的氢氧化物的碱性基本一致, 故在制备目标 LDHs 时应使体系 pH 值最低不能低于层板上二价金属的氢氧化物的 pH 值。由于其表面积较小, 故碱性较弱, 而其煅烧产物具有较高的比表面积, 且结构中心充分暴露, 使其具有较 LDHs 更强的碱性^[9]。

LDHs 的酸性与层板上金属离子的酸性和层间阴离子有关, 不同的 LDHs 的酸性强弱与层板上三价金属的氢氧化物的酸性和二价金属的氢氧化物的碱性强弱有关, 而层间阴离子的电荷分布影响着层板酸碱性的变化。

2.2 层间阴离子的可交换性

LDHs 的结构特点使其层间阴离子可与各种阴离子进行交换, 包括无机阴离子、有机阴离子、配位化合物离子等。利用 LDHs 这种层间阴离子可交换的性质特征, 可制备不同类型的 LDHs, 赋予其不同的性质从而得到具有不同功能的新型材料。

2.3 记忆效应

LDHs 的记忆效应表现在将其置于一定温度下煅烧一段时间后, 得到的产物具有原 LDHs 同样或者是更强的碱性。另外, 将煅烧产物置于含有某种阴离子的溶液当中, 可很好地恢复到原来 LDHs 的层状结构。利用这一特点, 可以某种 LDHs 作为前躯体煅烧后, 置于待引入的阴离子溶液当中达到合成目标产物的目的。

2.4 热稳定性

由于 LDHs 具有层状结构, 且层内存在强烈的共价键作用、静电引力及氢键等, 因此具有一定的热稳定性。一般低于 200 °C 时, 仅失去结晶水而依然保持层状结构; 250–450 °C 时层板及棱边羟基缩水并脱去 CO_2 ; 高于 450 °C 时, 形成较稳定的金属氢氧化物, 且可在一定的条件下重新吸收水和阴离子而恢复原来的层状结构^[9]。

2.5 阻燃性能

LDHs 在受热时, 层间离子以 H_2O 和 CO_2 的形式脱出, 起到降低燃烧气体浓度, 阻隔 O_2 的阻燃作用; LDHs 插层中的水分子、层板羟基以及层间离子在不同的温度内脱离层板, 从而可在较低的范围(200~800 °C)释放阻燃物质。在阻燃过程中, 吸热量大, 有利于降低燃烧时产生的高温^[10], 可以作为无卤高抑烟阻燃剂, 广泛应用于塑料、橡胶、涂料等领域。

2.6 红外吸收和紫外阻隔性能

LDHs 在 1370 cm^{-1} 附近出现层间 CO_3^{2-} 的特征吸收峰, 在 $1000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ 范围内有层板上 M–O 及层间阴离子的特征吸收峰, 且其红外吸收范围可通过调整组成而加以改变。可在 LDHs 层间插入有机紫外吸收剂基

团, 可选择性提高 LDHs 的紫外吸收性能, 从而提高对光的稳定性。

3 水滑石类化合物的制备

随着水滑石化合物材料应用领域的不断扩展, LDH 的制备方法研究也得到了迅速的发展。除了最初多采用的共沉淀法和水热法外, 还出现了成核/晶化隔离法、离子交换法、焙烧复原法、氮气保护法、微波晶化法等。

3.1 共沉淀法

共沉淀合成法是合成 LDHs 最常用的方法, 也是最受欢迎的方法。此方法首先要使待合成的 LDHs 化合物中层板的 M^{2+} 、 M^{3+} 金属离子的氢氧化物共同沉淀, 然后将其在一定的条件下晶化生成目标产物。共沉淀的基本条件是达到过饱和状态, 一般是通过调节反应液的 pH 值和温度来满足。根据条件不同有低饱和共沉淀和高饱和共沉淀。

3.1.1 高过饱和共沉淀法

高过饱和共沉淀法即晶化前的混合反应液达到高过饱和的状态, 一般是先把碱混合液和盐混合液预热到反应所需温度后, 再同时快速地倒入与该溶液具有相同温度的水中, 同时剧烈搅拌一段时间, 再在一定的温度下晶化一段时间; 或者是将混合盐溶液慢慢滴加到剧烈搅拌的碱溶液当中, 再将其置于一定温度下进行晶化。由于沉淀速度远远大于搅拌的速度, 故常伴有其它难溶盐等杂质生成, 导致合成的化合物产品纯度降低。欧阳欣^[11]采用该法合成了 MgAl-LDH , 考察了晶化时间和晶化温度对制备材料的影响, 结果表明, 晶化时间较长、晶化温度较低时对 MgAl-CO_3^{2-} LDH 晶型的形成和生长有利。

3.1.2 低过饱和共沉淀法

低过饱和共沉淀法一般是将碱溶液与混合盐溶液同时缓慢滴加到一定温度的水中同时加以搅拌, 通过调节碱溶液的滴加速度控制反应体系的 pH 值, 同时通过控制混合盐溶液的浓度和滴加速度使得 LDHs 的生长过程处于低过饱和的状态。亦可用尿素溶液作为反应的碱溶液, 该方法利用尿素在常温下为中性, 可与金属离子形成均匀体系的特点, 其在一定温度下缓慢分解生成的碳酸氨使溶液为碱性, 反应体系达到过低饱和状态, 从而保证了 LDHs 的生长, 该法比高过饱和共沉淀法合成的 LDHs 纯度更高。易师^[12]等人采用该方法制备了镁铝水滑石, 并对制备方法和热稳定性进行了研究, 结果表明, 水热条件合成的水滑石较双滴定法合成的水滑石更加完整, 而后者表现出更好的热稳定性。

3.2 水热合成法

水热合成法是将碱溶液和混合盐溶液缓慢滴加在一起后,将其转移至高压反应釜中,在一定的温度条件下反应釜产生的压力促进了 LDHs 的晶化过程。王永在^[13]报道了水热法合成纳米晶 Mg-Al 水滑石的研究,表明在 Mg/Al = 2, 140 °C 反应 4-10 h 时,可制备出高结晶度的单相纳米晶镁铝水滑石。郑建华^[14]等人研究了采用水热共沉淀法合成了含有铜离子的碳酸根型三元水滑石,通过 XRD 及 IR 表征,研究表明以恒定 pH 的水热高过饱和沉淀法,控制其沉淀和老化温度为 65 °C、洗涤温度为室温, pH 为 10-11.5, 老化时间为 8 h, $\text{In}^{3+}/\text{M}^{3+}$ 在 0.1-0.8 之间可以得到纯度高和结晶的铜镁铝类水滑石(In-Mg-Al-HTlc)。

3.3 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是合成纳米材料最常用的方法,是将易水解的金属烷氧基化合物或者金属有机配合物经过水解、缩聚,在溶液中形成稳定的透明溶胶体系,溶胶再经胶粒间缓慢聚合形成凝胶,最后凝胶经过干燥、烧结制得目标产物。该法适用于制备 LDHs。Lopez^[15]等人将醇镁溶解到盐酸-醇溶液中,于 80 °C 下搅拌加入三仲丁醇铝的乙醇溶液,调节 pH = 10,再缓慢加入一定量的水得到凝胶,70 °C 下干燥 24 h,热处理得到水滑石。Didier Tichit^[16]等人采用溶胶凝胶法合成了 Zn-Al 和 Pt-Zn-Al 水滑石,并进行了 XRD、TG 和比表面积分析,其比表面积达到了 110-120 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,具有非常强的催化活性。

3.4 模板法

模板法是以主体构型去控制、影响和修饰材料的形貌、控制尺寸以及材料性质等的一种合成方法。徐庆红^[17]首先采用共沉淀法制备得到 MgAl-LDHs,再以 SiO_2 为模板,通过模板表面羟基与 MgAl-LDHs 层板及棱角上的羟基氢键作用,原位生长 MgAl-LDHs 壳层;并以高电荷、磺酸根改性的聚苯乙烯为模板,原位生长 MgAl-LDHs 壳层。

3.5 机械力化学法

机械力化学法也称高能球磨法,是利用机械能来诱发化学反应、诱导材料的组织结构和性能发生改变,以此来达到制备出目标材料的目的。于洪波^[18]等人以 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 NaHCO_3 作为起始反应物,用机械力化学法制备出离子平均晶粒度约为 20 nm 的单相纳米晶 Mg-Al 类水滑石,用 XRD、SEM、TEM 及 EDS 对合成产物进行了表征,结果表明产物 Mg/Al 物质的量比随水洗温度的升高而增大,水洗 4 h 后停止变化,由不同

Mg/Al 投料比所制备的产物的 Mg/Al 物质的量比均低于投料比。Mg-Al-HTlc 晶体形成经历了机械活化和扩散两个过程。高宏^[19]等人以 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 作为原材料,外加 NaHCO_3 ,采用机械化学法成功制备了镁铝水滑石,并用 XRD、SEM 等对产物进行了表征,表明随 Mg-Al 比的增加、球料比变大晶体结构趋于完整,晶粒尺寸增大。

3.6 离子交换法

离子交换法是将给定的 LDHs 的前驱体置于含有待合成 LDHs 的层间阴离子溶液当中,两阴离子进行交换制得目标化合物的方法。一般是先用大体积有机阴离子把层间撑开,然后用无机阴离子交换制得样品。庞海霞^[20]等人以水热法合成的结晶度较好的 CO_3^{2-} 型镁铝水滑石为前驱体,分别采用焙烧复原法和离子交换法成功的组装得到荧光黄-水滑石功能材料,结果表明,采用离子交换法在 pH 值为 4 时得到的水滑石组装效果较焙烧复原法更好。申延明^[21]等人以镁铝型水滑石为前驱体,由离子交换法合成了 EDTA 柱撑的 MgAl-EDTA 水滑石材料,MgAl-EDTA 柱撑水滑石通过层间 EDTA 对 Cu^{2+} 的螯合作用,可以在较短的时间内吸附溶液中的 Cu^{2+} ,溶液中 Cu^{2+} 的去除率在 96% 以上。Boyapati M Choudary^[22]等人利用不对称烯烃的不同亲和性,采用离子交换法制备得到含四氧化铁的水滑石。

3.7 焙烧复原法

焙烧复原法是将 LDHs 的前驱体于一定温度下焙烧以去除其层间阴离子,然后将获得的层状金属氧化物加到含有待引入的阴离子溶液中,从而获得目标 LDHs 化合物。蒋维^[23]等人以共沉淀法制备得到的 Zn-Mg 和 Mg-Al 水滑石作为前驱体,于 $723 \pm 10 \text{ K}$ 下焙烧 18 h,将得到的锌铝复合氧化物和镁铝复合氧化物分别置于十八酸和十四酸的水溶液中重新煮沸过滤烘干,得到有机酸根插层组装双氢氧化物 ZnAl-14A、ZnAl-18A、MgAl-14A 和 MgAl-18A。叶瑛^[24]等人以共沉淀法合成的锌铝碳酸根型水滑石为前驱体,将其焙烧产物置于十二烷基磺酸钠和山梨酸的水溶液中 90 °C 恒温,经过滤、洗涤、干燥得到 ZnAl-DDS-LDH 和 ZnAl-SBA-LDH 类水滑石,DDS 和 SBA 柱撑占据了原先由碳酸根所占有的层间位置。

4 水滑石类化合物的应用

4.1 催化剂方面应用

4.1.1 碱催化剂

LDHs 及其焙烧产物金属复合氧化物均含有碱中

心,因而可作为固体碱催化剂代替传统的液体碱催化剂,并广泛应用于烷基化、亲核卤代、醇醛缩合、烯炔异构化、烯炔氧化聚合和烯炔环氧化等反应^[25]。娇庆泽^[26]等人研究了异丁烷-丁烯在磷钨酸柱撑水滑石上的烷基化反应,研究表明:不同层板元素的杂多阴离子柱撑水滑石酸性高低关系为: $Zn^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+} > Mg^{2+}$;反应活性顺序为: $Zn_2Al - PW_{12} > Co_2Al - PW_{12} > Ni_2Al - PW_{12} > Mg_2Al - PW_{12}$ 。Tichit^[27]等以经过不同条件处理的水滑石($Mg/Al = 3$)为催化剂,在乙醛和庚醛缩合反应中,研究水滑石的酸碱性与反应活性和选择性的关系。

4.1.2 氧化还原催化剂

LDHs层板上的二价或三价金属离子可用一些稀有金属元素和贵金属元素来同晶取代,望制备得到比表面积更高的催化剂,已有文献报道多种水滑石化合物应用于苯酚羟化反应、苯酚的烷基化反应以及其他一些醇醛酮的烷基化反应和其他烷烃的氧化反应等^[28]。白华等^[29]以 $Mg-Co-Al$ 类水滑石为催化剂, H_2O_2 为氧化剂,研究了苯甲醛的氧化,在一定条件下,苯甲醛的转化率达到86.31%,苯甲酸的选择性接近100%。

4.1.3 催化剂载体

由于LDHs本身的层状结构且具有较大的比表面积,除了直接作为催化剂外,还可作为其他催化剂的负载体,阻止一些纳米级的催化组分聚集得到分散从而提高催化效率,已有大量此类文献报道。吴雁^[30]等人研究了以水滑石作为载体,负载钾盐作为酯交换合成生物柴油的催化剂,研究表明, K_2CO_3 负载量为20%,450℃焙烧4h得到的复合型催化剂有最高的活性,生物柴油转化率达98.5%。刘媛^[31]等人采用共沉淀法合成了镁铝水滑石样品,焙烧5h后加入到 $SbCl_3$ 甲醇溶液中,搅拌回流24h,过滤烘干焙烧,最后得到负载铈的水滑石,研究表明 $Mg:Al$ 为3, Sb 含量为1.5%,焙烧温度为450℃时,所制得的负载型水滑石催化活性最高。苏小龙^[32]利用微波结晶法合成铜镁铝水滑石,负载二氧化钛得到的复合型材料在一定条件下对苯酚的转化率为89%。另外,还有关于水滑石负载金、锡、钨、钼、钨、的研究报道^[33-36]。

4.2 其它方面应用

4.2.1 离子交换剂和吸附研究

水滑石的层间阴离子具有可交换性,故可作为阴离子交换剂,一方面用于制备一些插层阴离子体积过大而无法直接合成的水滑石,另一方面在治理工业污水及其他有机污染物时,其焙烧产物在受污染的水体中可重新

吸收阴离子恢复原来的层状结构,从而达到治理环境的目的。研究表明,水滑石类化合物对有机染料及高价金属络合阴离子具有很好的吸附作用,且经焙烧过的水滑石吸附作用较未经焙烧的前驱体更强。Toraiishi^[37]等研究了 $Mg-Al-LDH$ 对含氧阴离子如 IO_3^- 和 CrO_4^{2-} 的吸附,研究认为 IO_3^- 在该材料上的吸附是由外表面吸附和离子交换作用共同引起的。

4.2.2 阻燃剂和PVC

水滑石在受热分解时,吸收大量的热量并释放出一定的 H_2O 和 CO_2 ,一方面降低了体系的温度,另一方面 CO_2 的释放阻隔了与空气的接触,从而起到了阻止燃烧的作用。另外,水滑石层板及棱边上的 OH^- 能很好地吸收聚氯乙烯(PVC)受热分解产生的HCl,从而很好地抑制了PVC的分解,由于其无毒、具绝缘性及成本低,在应用上克服了传统热稳定剂如无机铅盐及有机锡等的缺点,受到广泛的好评。王荣涛^[38]等人采用液相沉淀法制备得到镁铝水滑石微粉,并经硅烷偶联剂KH550表面改性后,填充到聚醚多元醇组合料中,得到镁铝水滑石/软质聚氨酯纳米复合材料,结果表明此种材料的阻燃效果优于氢氧化铝阻燃剂。

4.2.3 医药

水滑石层板上的 OH^- 使其具有碱性,故常用于治疗由胃酸过多引起的疾病,如胃溃疡、胃炎、十二指肠溃疡等。通过酸碱中和作用调节胃液的pH值,药效显著,正逐步取代传统的氢氧化铝类抗酸药。水滑石的层状结构,可将药物分子引进层间形成药物分子,是新型的缓释剂。

4.2.4 功能性高分子材料

可将有机紫外吸收剂引入LDHs的插层中间,所得的复合材料对紫外线能起到吸收和屏蔽的双重作用。

另外,研究表明,LDHs材料具有红外吸收的能力且其吸收范围较宽,还可以通过改变其组成来达到理想的吸收范围。

5 展望

LDHs其结构及成分具特殊性而具有许多功能,可作为催化材料、分离与吸附材料、生物医药材料和光电磁功能材料等,因其低毒且制备简单,随着工业化生产和新领域的开发研究的逐步实现,定将带来巨大的经济效益。其制备与应用已成为国内外的研究热点,但是仍有许多急需解决的问题,如LDHs的稳定性与组成的关系等。

参考文献:

- [1] 张永,张延武,朱艳青,等.水滑石类化合物的研究进展[J].河南化工,2007,12(24):9-13.
- [2] 赵毅,朱洪涛,牛向楠,等.Mg-Al-Fe 类水滑石及其焙烧产物对酸性橙 II 脱色性能的实验研究[J].华北电力大学学报,2011,38(1):107-112.
- [3] 姜鹏,侯万国,韩书华,等.Zn-Mg-Al 型类水滑石纳米颗粒制备及晶体结构[J].高等学校化学学报,2002,23(1):78-82.
- [4] Zhang W H,Guo X D,He J.Preparation of Ni(II)/Ti(IV) layered double hydroxide at high supersaturation [J]. Journal of the European Ceramic Society,2008,28(8): 1623-1629.
- [5] Bai Zhimin,Wang Zhenyu,Zhang Tianguang.Characterization and friction performances of Co-Al-Layered double-metal hydroxides synthesized in the presence of dodecyl-sulfate[J].Applied Clay Science,2003,75-76(5):22-27.
- [6] Ji Zhizhou, Zhi Pingxu, Shi zhangqiao. Triphosphate removal processes over ternary CaMgAl-layered double hydroxides[J].Applied Clay Science.2011,54(3-4):196-201.
- [7] 吕志,段雪.阴离子层状材料的可控制备[J].催化学报,2008,29(9):839.
- [8] 李博.阴离子型层状材料水滑石的制备与晶体形貌控制研究[D].北京:北京化工大学,2008.
- [9] 杜已波,孙鹏.阴离子型层状材料研究进展[J].化学通报,2000,63(5):20.
- [10] 朱小燕,严春杰.矿物在高分子材料中的阻燃机理及其研究进展[J].化工矿物与加工,2007(11):7.
- [11] 欧阳欣.十二烷基硫酸根插层 Mg-Al 水滑石的制备[D].哈尔滨:哈尔滨理工大学,2008.
- [12] 易师,杨占红,迟伟伟,等.不同铝源和制备方法对镁铝水滑石合成的影响[J].塑料助剂,2008(6):25-28.
- [13] 王永在.纳米晶 Mg-Al 水滑石的水热合成及合成机理[J].无机材料学报,2008,23(1):93-98.
- [14] 郑建华,刘鹏,庞海霞,等.InMgAl-CO₃ 型三元水滑石的水热合成[J].石油化工,2003,32(Z):424-426.
- [15] Lopez T,Bosh P,Ramos E.Synthesis and characterization of Sol-Gel hydrotalcites structure and texture[J].Langmuir,1996,12(1):189-192.
- [16] Didier T,Olivier L,Bernard C.Synthesis and characterization of Zn/Al and Pt/ Zn/Al layered double hydroxides obtained by the sol-gel method [J].Microporous and Mesoporous Materials,2005,80(1-3):2013-2020.
- [17] 徐庆红,纪雪梅,马吉山.硬模板法合成钴铁氧体微米磁管及磁性纳米粒子[J].功能材料,2009,40(1): 13-17.
- [18] 于洪波,徐冰,边令喜,等.机械力化学法合成 Mg-Al 类水滑石研究[J].人工晶体学报,2010,39(5):1292-1297.
- [19] 高宏,边令喜,于洪波.机械化学法制备 Mg-Al 水滑石[J].大连交通大学学报,2011,32(4):257-261.
- [20] 庞海霞,刘恒胜,刘长珍,等.荧光黄阴离子插层镁铝水滑石的合成、表征及光学性能研究[J].非金属矿,2011,34(4):12-15.
- [21] 申延明,刘东斌,李长龙,等.MgAl-EDTA 柱撑水滑石的制备及其应用[J].化学通报.2010,73(10):905-909.
- [22] Boyapati M C,Naidu S C,Karangula J.Heterogeneous catalytic asymmetric aminohydroxylation of olefins using LDH-supported OsO₄ [J]. Journal of Molecular Catalysis A:Chemical,2003,196(1-2):151-156.
- [23] 蒋维,农兰平,赖闻玲,等.用焙烧复原法插层组装有机层柱双氢氧化物[J].化学研究与应用,2004,16(6):828-830.
- [24] 叶瑛,陈志飞,季珊珊,等.焙烧复原法制备的柱撑水滑石及其结构表征[J].浙江大学学报,2006,33(5):595-600.
- [25] 段雪,张法智.插层组装与功能材料[M].北京:化学工业出版社,2006.
- [26] 矫庆泽,郭军,蒋大振,等.异丁烷-丁烯在磷钨酸柱撑水滑石上的烷基化反应[J].应用化学,2001,18(2):137-139.
- [27] Tiehit D,Jutie I D,Coq B,et al.The aldol condensation of acetaldehyde and heptanal on hydrotalcite-type catalysts[J].Journal of Catalysis,2003,219(1):167-175.
- [28] Jui I Y, Shin Yi Shiau, Annan K. Cross aldolization between benzaldehyde and n-heptaldehyde to α -peutylin namaldehyde over calcined Mg-Al hydrotalcites[J]. React Kinet Catal Lett,2001,172(2):365-372.
- [29] 白华,吴旭,权变利,等.MgCoAl 类水滑石的合成、表征及催化性能研究[J].太原理工大学学报,2009,40(3):256-259.
- [30] 吴雁,王豪,钟婷,等.水滑石负载钾盐催化酯交换反应合成生物柴油[J].化学研究与应用,2011,23(8):1042-1047.

- [31] 刘媛,陈长林,徐南平.负载负载铈的水滑石催化环己酮 Baeyer-Villiger 氧化制 ϵ -己内酯[J].催化学报, 2004,25(10):801-804.
- [32] 苏小龙.水滑石负载二氧化钛催化剂及其对苯酚羟化反应的活性[D].长春:长春工业大学,2010.
- [33] 苏秦.类水滑石材料的制备及其负载纳米金颗粒的催化氧化性能研究[D].上海:华东师范大学, 2012.
- [34] 刘媛,潘文群,陆敏,等.负载锡的水滑石类化合物催化合成碳酸丙烯酯[J].化学试剂,2011,33(7):667-669.
- [35] 金荣荣,李丽芳,徐雪峰,等.水滑石负载的钨纳米粒子对水合肼的电催化氧化[J].物理化学学报,2012, 28(8):1929-1935.
- [36] 周春晖,谢华丽,杜泽学,等.钼、钨类水滑石材料的合成、结构及催化环氧化性能[J].高校化学工程学报,2009,23(3):517-523.
- [37] Takashi T, Shinya N, Satoru T. Adsorption behavior of IO_3^- by CO_3^{2-} and NO_3^- hydrotalcite[J]. Appl Clay Sci, 2002,22(1-2):17-23.
- [38] 王荣涛,梁小平,王小会,等.纳米镁铝水滑石的制备及其对聚氨酯阻燃性能的影响[J].功能材料,2009, 40(12):2119-2122.

Research Progress on Hydrotalcite-Like Compounds

ZHOU Liang-qin, FU Da-you, YUAN Dong

(School of Material and Chemical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

Abstract: Layered double hydroxides (LDHs) are a kind of important inorganic material which include hydrotalcite and hydrotalcite-like compounds with wide application fields. The structure, properties and preparation methods of LDHs are reviewed, then the application of LDHs in catalytic and adsorption are introduced. The development of LDHs is prospected.

Key words: hydrotalcite-like compounds; preparation method; catalytic

硫酸钙晶须制备方法及应用进展

付凌杰, 崔益顺, 李国勇

(四川理工学院材料与化学工程学院, 四川 自贡 643000)

摘 要:硫酸钙晶须是一种性能优良、价格低廉的新型非金属环保材料。其制备方法主要有两种——水压热法和常压酸化法。目前制备硫酸钙晶须的原料主要是生石膏,由于我国工业副产石膏比较丰富,可以使用工业副产石膏作为原料制备硫酸钙晶须,另外,还可以使用工业含钙废液为原料制备硫酸钙晶须,这不仅可以降低成本,还可以提高资源的利用率、保护环境。硫酸钙晶须的应用很广泛,可以用于摩擦材料、增强组元、环境工程、造纸,还可以用于提高沥青软化温度等,是一种具有广阔发展前景的新材料。

关键词:硫酸钙晶须;制备;应用

中图分类号:TB34

文献标志码:A

晶须是指在人工控制条件下以单晶形式生长成的一种纤维,其直径非常小(微米数量级),不含有通常材料中存在的缺陷(晶界、位错、空穴等),其原子排列高度有序,因而其强度接近于完整晶体的理论值,具有很好的理化性能。晶须主要用作复合材料的增强体,用于制造高强度复合材料。目前已发现有 100 多种材料可制成晶须,主要是金属、氧化物、碳化物、卤化物、氮化物、石墨和高分子化合物。

硫酸钙晶须又称石膏晶须,是一种白色疏松针状物,长径比在 30~80,平均长度 30~150 μm ,平均直径 1~4 μm 。硫酸钙晶须有无水、半水和二水三种类型,其中,二水硫酸钙晶须的强度、耐热性和硬度均较差,在 110 $^{\circ}\text{C}$ 左右脱水变成无定形硫酸钙粉末,起不到增强作用;半水硫酸钙晶须的长度、直径、强度、硬度、耐热性介于无水和二水硫酸钙晶须之间,在 160 $^{\circ}\text{C}$ 左右脱水变成无定形硫酸钙粉末,起不到增强作用^[1]。硫酸钙晶须是一种性能优良、价格低廉的新型功能材料,可用于树脂、橡胶、涂料、造纸等作增强剂或功能型填料,也可用于摩擦材料、建筑材料、密封材料、保温及阻燃材料等^[2],是

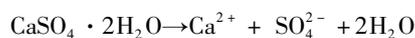
一种具有良好发展前景的无机非金属材料。

20 世纪 70 年代中期,硫酸钙晶须的研究最早始于日本,然后美国和德国也开始着手研究,并在 20 世纪 80 年代开始逐步应用。我国石膏矿资源丰富,在国外研究的基础上,我国于 20 世纪 80 年代末期开始大力展开对硫酸钙晶须的研究,并在 21 世纪初期进行了工业化生产。国内最早将硫酸钙晶须的生产实现工业化的是沈阳昂新材料有限公司,目前,我国生产硫酸钙晶须的厂家较多,比较有代表性的是洛阳亮东非金属材料科技开发有限公司和郑州博凯利生态工程有限公司,其中,洛阳亮东非金属材料科技开发有限公司是目前国内生产硫酸钙晶须产量最大的企业。

1 硫酸钙晶须的制备方法

结晶理论认为,制备硫酸钙晶须的过程实质上就是颗粒状的二水硫酸钙失去结晶水,变成半水或无水硫酸钙的过程,即:溶解→结晶→脱水的过程,反应式如下:

(1) $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶解:

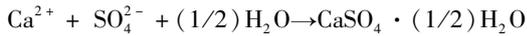


收稿日期:2013-04-14

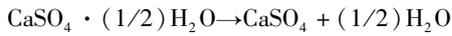
基金项目:自贡市科技局项目(2011G052);四川省教育厅重点科研项目(13ZA0127)

作者简介:付凌杰(1988-),女,河南新乡人,硕士生,主要从事化工工艺方面的研究,(E-mail)963014131@qq.com

(2) $\text{CaSO}_4 \cdot (1/2)\text{H}_2\text{O}$ 结晶:



(3) $\text{CaSO}_4 \cdot (1/2)\text{H}_2\text{O}$ 脱水:



1.1 制备方法

目前制备硫酸钙晶须的方法主要有两种——水压热法和常压酸化法。

水压热法是将一定质量分数的二水石膏悬浮液加到水压热器中处理,在饱和蒸汽压下,二水石膏变为细小针状的半水石膏,再经晶形稳定化处理,得到半水硫酸钙晶须,但该方法需要高温高压,生产成本高,应用受到限制。常压酸化法是指在一定温度下,高浓度二水石膏悬浮液在酸性溶液中可以转变成针状或纤维状半水硫酸钙晶须。从理论上说,常压酸化法不需要高温高压的反应条件,成本较低,因此更易于工业化生产,但是常压酸化法还有很多弊端,例如硫酸钙在酸性溶液中的溶解度大于在水中的溶解度,不利于过饱和溶液的形成,产品的收率和质量都会降低;母液的酸性较大,对设备及管道有腐蚀性,不利于后续工作的进行;常压酸化法制备硫酸钙晶须所需的陈化时间也较长等等^[3]。

除此之外,还有微乳法、离子交换法等。微乳法是将反应物分别配制为一定浓度的溶液,通过控制浓度、加入表面活性剂等催化剂作用,在一定条件下将几种溶液混合得到晶须产品^[4],周海成^[5]等在 W/O 微乳体系中制备了硫酸钙纳米棒,该方法反应条件较简捷,但成本较高。离子交换法具有设备简单,耗能低,所得产品无需洗涤,离子交换树脂模板可循环使用等优点,大连交通大学的王莹^[6]等以离子交换树脂为模版,硫酸盐为致沉淀剂,制得形貌规整均一的半水硫酸钙晶须。

1.2 生产原料

制备硫酸钙晶须生产原料主要有:

(1) 石膏为原料

石膏是单斜晶系矿物,主要成分是硫酸钙(CaSO_4)。我国石膏矿资源丰富,分布广泛,已发现矿产地 600 多处,全国 23 个省(区)均有石膏矿产出。天然二水石膏又称生石膏,主要成分是二水硫酸钙 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,是合成硫酸钙晶须的主要原料。生石膏在不同加热条件下,会失去结晶水,成为半水石膏和无水石膏。

目前,用石膏制备硫酸钙晶须的研究比较多。东北大学的袁致涛、王泽红^[7]等以二水石膏为原料,用水热法合成了平均直径为 $0.19 \mu\text{m}$ 、长径比为 98 的超细硫酸钙晶须。武汉科技大学的风晓华^[8]等以半水石膏为原料,用水热法制备了硫酸钙晶须,并通过正交试验得出

了优化的工艺条件,即浓度 10% 的悬浮液在 $115 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 2.0 MPa 的温度和压力条件下以 150 r/min 的搅拌速度搅拌 2.5 h ,可制得形貌最佳的硫酸钙晶须。

虽然我国石膏矿产资源丰富,但是开发利用率低,深加工技术与国外相差甚远,因此,研究用石膏制备硫酸钙晶须技术对我国石膏工业的发展有很大的意义。

(2) 工业副产石膏为原料

由于石膏矿是不可再生资源,为了降低成本、节约资源、提高石膏矿的利用率,越来越多的人开始研究用工业副产石膏作为硫酸钙晶须的生产原料,这将会提高资源的利用率。

工业副产石膏的种类很多,有柠檬酸石膏、脱硫石膏、盐石膏和磷石膏等,并且工业副产石膏的来源也很广泛。例如,我国柠檬酸生产厂家近 120 个,柠檬酸石膏总产量高达近 10 万吨;电厂脱硫石膏的每年排量达千万吨,全国累计堆量已过亿吨^[9];每生产 1 吨磷酸,可产生 $4.5 \sim 5.0$ 吨磷石膏,据统计,2007 年我国磷石膏排放量约为 3000 万吨^[10];这些废渣大多未经处理便被任意排放,严重污染了环境,其危害极大。因此,如果能将这些废渣都利用起来,不仅提高了资源的利用率,降低了硫酸钙晶须的生产成本,而且保护了环境,减少了污染。

目前,关于用工业副产石膏制备硫酸钙晶须的研究有很多。南京工业大学的厉伟光^[11]等以某厂柠檬酸废渣为原料,用水热合成法成功制备了平均长径比约为 50 的硫酸钙晶须,其转化率超过 90%;马天玲^[12]以脱硫石膏为原料,用水热法合成了平均长度在 $60 \sim 80 \mu\text{m}$ 之间,长径比 70 左右的硫酸钙晶须,并研究了实验过程中反应温度、反应时间、pH、料浆浓度等对晶须形貌的影响;还有吕钢^[13]等人用电石渣制备硫酸钙晶须等。

但是硫酸钙晶须的质量与生产原料的纯度有很大关系,而工业副产石膏含有的杂质较多,用工业副产石膏制备硫酸钙晶须需要除杂又将会提高生产成本,因此,用工业副产石膏制备硫酸钙晶须的研究任重道远。

(3) 工业废液为原料

目前有很多关于用含钙离子和硫酸根离子的工业废液制备硫酸钙晶须的研究,徐贵义和吴芳^[14]研究了利用氨碱厂废液与卤水制造硫酸钙晶须,并申请了专利。该方法是将氨碱厂蒸氨废液与制盐卤水按比例在结晶器中生成二水硫酸钙,再在反应釜中常压条件下, $105 \sim 110 \text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下反应半小时,即可制得半水硫酸钙晶须。以工业废液为原料制备的硫酸钙晶须同样也面对着纯度不够的问题,需要先将工业废液除去杂质,但是能将这些工业废液再利用,不仅保护了水体环境,也实现了

变废为宝。

2 硫酸钙晶须的应用

硫酸钙晶须是一种绿色环保、无毒无害的新型晶须材料,因此可以在很多领域进行应用,例如塑料、橡胶、造纸和涂料等。

2.1 硫酸钙晶须可用于摩擦材料

目前工业上通常使用石棉作为摩擦材料添加剂,但是石棉对人体健康危害很大,长期吸入一定量的石棉纤维或元纤维能引起石棉肺、肺癌、胸膜间皮瘤、腹膜间皮瘤和胃肠癌等。目前,许多发达国家已经禁止一切石棉产品的使用,并且越来越多的国家开始限制石棉的使用。由于硫酸钙晶须具有高强度、高韧性、耐磨耗、耐高温、耐酸碱等优点,而且无毒无污染并且价格便宜,因此是代替石棉的理想材料之一。用硫酸钙晶须代替石棉生产出的摩擦材料不仅摩擦系数在 100 ~ 200 °C 变化不大,磨耗率低,而且绿色环保,特别适合生产轿车的摩擦片。

硫酸钙晶须还可以添加到摩擦材料中用来改善摩擦材料的性能。河南科技大学的张军凯、王鹏超^[15]等人研究了硫酸钙晶须对聚四氟乙烯的摩擦性能的影响。实验表明,填充硫酸钙晶须可以提高聚四氟乙烯的硬度,而且随着硫酸钙晶须填充量的增加,该材料的硬度逐渐增加;填充硫酸钙晶须还可以提高聚四氟乙烯的耐磨损性能,当硫酸钙晶须的填充量为 10% 时,该材料的磨损量最小。

2.2 硫酸钙晶须可用作增强组元

硫酸钙晶须可以作为塑料、橡胶、金属及陶瓷等材料的增强组元。将硫酸钙晶须添加到尼龙中,尼龙的抗拉强度、挠曲强度以及热畸变温度均可得到很大的提高^[16]。聚丙烯是世界上使用最广泛的通用塑料之一,周健^[17]等人对聚丙烯/硫酸钙晶须复合材料进行了研究,实验表明,硫酸钙晶须的质量分数为 5% 时,聚丙烯/硫酸钙晶须复合材料的拉伸强度和热变形温度均得到明显提高,但是,随着硫酸钙晶须含量的增加,复合材料的脆性会增加,导致其冲击强度下降。

2.3 硫酸钙晶须可用于环境工程

硫酸钙晶须具有很大的比表面积和表面自由能,吸附性能较好,可以用来过滤饮料、药品等,还可以帮助过滤材料除去废水废气中的有害杂质,去除废水中的乳化油。刘玲^[18]等通过研究发现硫酸钙晶须具有较好的破乳除油效果,而且用量少,不产生二次污染,最佳反应温度为 30 °C,能耗低,成本少,具有很高的应用价值。由

于硫酸钙晶须的熔点较高,可达到 1450 °C,因此可以在 1000 °C 下长期使用,并且可以直接净化某些高温气体、液体,不需要冷却^[19],这给工业生产带来了很多方便之处。

2.4 其它方面

硫酸钙晶须的应用还有很多,例如可以作为保温材料 and 耐火隔热材料、可以用于提高沥青的软化温度、可以改善涂料和油漆的性能等,还可以在纸张中加入硫酸钙晶须,改善纸张的不透明性、阻燃性、可塑性、印刷性等。总之,硫酸钙晶须是一种发展前景广阔的无机非金属材料。

3 展望

因为硫酸钙晶须具备高强度、耐热、耐磨、绝缘和阻燃等优点,在未来的几年,其在高分子、涂料和工程塑料等方面的研究和应用会越来越多,是一种有着极为广阔发展前景的非金属绿色环保材料。目前制备硫酸钙晶须的原料以生石膏为主,但是由于生石膏是不可再生资源,因此,以工业副产石膏和工业废液为原料制备硫酸钙晶须的研究和应用也会越来越多,这不仅是社会经济发展的需要,而且将提高资源的利用率,变废为宝、保护环境,也会为社会的和谐发展贡献一份力量。

参考文献:

- [1] 李子东.硫酸钙晶须增强增韧[J].粘接,2010(1):36.
- [2] 毛常明,陈学奎.石膏晶须制备的研究进展[J].化工矿物与加工,2005(12):34-36.
- [3] 宫海燕,李彩虹,王佩佩,等.硫酸钙晶须的制备现状[J].无机盐工业,2010,42(10):1-4.
- [4] 吴学东,钟辉,辜晓芸.硫酸钙晶须制备工艺及应用研究[J].当代化工,2012,41(1):75-77.
- [5] 周海成,徐建,徐晨,等.CaSO₄ 纳米棒(线)的微乳法制备与表征[J].无机化学学报,2002,8(8):815-817.
- [6] 王莹,李准,李彦生.离子交换法制备硫酸钙晶须及其表征[J].大连交通大学学报,2010,31(2):51-55.
- [7] 袁致涛,王泽红,韩跃新,等.用石膏合成超细硫酸钙晶须的研究[J].中国矿业,2005,14(11):30-33.
- [8] 凤晓华,梁文懂,管晶,等.硫酸钙晶须的制备工艺研究[J].应用化工,2007,36(2):134-139.
- [9] 薛福连.硫酸钙废渣制石膏的技术方法[J].中国物资再生,1999(3):17-18.
- [10] 杨荣华,宋锡高.磷石膏的净化处理及制备硫酸钙晶须的研究[J].无机盐工业,2012,44(4):31-34.

- [11] 厉伟光,徐玲玲,戴俊.柠檬酸废渣制备硫酸钙晶须的研究[J].人体晶体学报,2005,34(2):323-327.
- [12] 马天玲.利用脱硫石膏制备硫酸钙晶须的研究[D].沈阳:东北大学,2008.
- [13] 吕钢,李珺玮,邱杨率,等.电石渣制备石膏晶须关键因素研究[J].非金属矿,2008,31(6):19-21.
- [14] 徐贵义,吴芳.氨碱厂废液与卤水制造纤维硫酸钙的方法[P].中国专利:CN1038071,1989,12-20.
- [15] 张军凯,王鹏超,王亮,等.硫酸钙晶须填充 PTFE 复合材料的摩擦学性能研究[J].润滑与密封,2011,36(10):13-15.
- [16] 王泽红,韩跃新,袁致涛,等. CaSO_4 晶须制备技术及应用研究[J].矿冶,2005,14(2):38-41.
- [17] 周健,唐己琴,孟海兵,等.聚丙烯/硫酸钙晶须复合材料的研究[J].工程塑料应用,2008,36(11):19-22.
- [18] 刘玲,杨双春,张洪林.硫酸钙晶须去除废水中乳化油的研究[J].工业水处理,2005,25(11):34-36.
- [19] 师存杰,张兴儒,郭祖鹏,等.硫酸钙晶须的制备及其应用进展[J].当代化工,2010,39(4):436-438.

Preparation for Calcium Sulfate Whisker and Its Application Process

FU Ling-jie, CUI Yi-shun, LI Guo-yong

(School of Material and Chemical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

Abstract: Calcium sulfate whisker is a new non-metallic environmental material that has excellent properties and low price. It has two main methods of preparing: hydrothermal method and atmospheric acidification method. The main preparation material is gypsum. Our country is rich in industrial by-product gypsum, so the industrial by-products and industrial waste liquids can also be used to make calcium sulfate whisker, which can not only reduce costs but also improve resource utilization and protect environment. Calcium sulfate whisker can be used in many fields, such as friction materials, enhancing component, environmental engineering, papermaking, and also be used to improve asphalt softening temperature, etc. It's a new material that has broad development prospect.

Key words: calcium sulfate whisker; preparation; application