

己二酸柱撑水滑石的制备及表征

孙幼松 矫庆泽 赵 芸 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)

关键词: 水滑石 柱撑水滑石 己二酸 制备 表征

分类号: O614.2 O614.3

水滑石(Layered Double Hydroxides, 简称 LDHs)是一类具有层状结构的阴离子型粘土^[1]。水滑石的一个重要性质是层间阴离子具有可交换性, 引入不同的阴离子, 能够得到不同结构和功能的柱撑水滑石, 因而阴离子插层是水滑石研究的一个重要方向。各类阴离子如有机和无机阴离子、同多和杂多阴离子以及金属配合物阴离子的柱撑水滑石在文献中都有报道^[2-5]。其中有机阴离子由于在结构和性质上的多样性, 使有机阴离子柱撑水滑石具有巨大的应用开发潜力, 已经引起了人们的广泛关注^[6-12]。

有机阴离子柱撑水滑石的合成主要有三种方法: 共沉淀法^[6-8]、焙烧/复原法^[9, 10]和离子交换法^[11, 12]。其中共沉淀法只适用于部分有机阴离子柱撑水滑石的合成, 而对于很多直链羧酸和 α, ω -二元羧酸的插层, 用共沉淀法往往得不到具有理想晶相结构的柱撑水滑石; 焙烧/复原法虽被认为是一种普遍适用的插层方法, 但由于需要对水滑石前体进行 450 ~ 500℃ 高温焙烧以及后续阶段中严格的 N_2 保护等苛刻的反应条件, 限制了其应用和推广; 离子交换法是合成柱撑水滑石的重要方法, 通过控制离子交换的反应条件, 不仅可以保持水滑石原有的晶体结构, 还可以对层间阴离子的种类和数量进行设计和组装, 因而值得深入研究。

目前, 离子交换法主要以 Cl^- 、 NO_3^- 、 OH^- 型水滑石为交换前体, 以 CO_3^{2-} 型水滑石为前体的离子交换却很少有报道, 因为人们普遍认为层间阴离子易于被交换的次序为 $OH^- > F^- > Cl^- > Br^- > NO_3^- > I^- > CO_3^{2-}$ ^[13]。但与其他类型的水滑石相比, CO_3^{2-} 型水滑石的合成更为简单, 且国内已投入工业化生产^[14], 因而以 CO_3^{2-} 型水滑石为交换前体的研究开发具有非常重要的意义。

本文首次以 CO_3^{2-} 型水滑石为前体, 用离子交换法成功地制备了己二酸柱撑水滑石, 并对其结构进行了研究。

1 实验部分

1.1 $Mg_3Al_2(OH)_4CO_3 \cdot 4H_2O$ 水滑石的制备

在本实验中, 水滑石的制备采用成核/晶化隔离法^[14]: 称取一定量 NaOH 和无水 Na_2CO_3 , 加入去离子水配成碱溶液; 另取一定量的 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 和 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 及去离子水配成

收稿日期: 2000-11-20。收修改稿日期: 2001-01-08。

中国石油化工集团公司资助项目(No. X599012)。

* 通讯联系人。

第一作者: 孙幼松, 男, 30 岁, 硕士研究生; 研究方向: 无机功能材料。

盐溶液。将两种溶液迅速混合并剧烈搅拌 2~3min, 在 100℃ 下回流 6hr, 水洗至 pH 值小于 8, 过滤得水滑石滤饼(滤饼中 $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 含量 27%)。

1.2 $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}[\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2]$ 柱撑水滑石的制备

称取水滑石滤饼 40g(0.022mol) 置于 120mL 水中充分分散; 另称取己二酸 3.2g(0.022mol) 溶于 80mL 水中。将二者混合, 置于三口烧瓶中, 在剧烈搅拌下加热回流 1hr, 然后过滤水洗三次, 所得滤饼在 70℃ 下干燥 24hr, 所得样品记为样品 1。

改变离子交换时间为 3hr, 重复上述实验, 所得样品记为样品 2。

改变己二酸用量为 6.5g(0.044mol), 离子交换时间为 1hr, 重复上述实验, 所得样品记为样品 3。

1.3 $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}[\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2]$ 柱撑水滑石的表征

用日本理学 Rigaku D/Max-3B 型 X 射线粉末衍射仪(Cu , $K\alpha$ 射线, $\lambda = 1.5418\text{\AA}$, 仪器误差为 0.02°)表征样品的晶体结构。

用 NICOLET 60SXB FTIR 型红外光谱仪对样品结构进行定性分析。

用 PCT-DIA 型差热天平分析样品的热稳定性能。

2 结果与讨论

2.1 柱撑水滑石的合成与晶相结构

图 1 是水滑石前体和不同交换条件下合成的柱撑水滑石 XRD 谱图。由图中可以看出, 与水滑石前体相比, 样品 1、2、3 中均在 $2\theta = 6.30^\circ$ 左右出现了新的(003)衍射峰, 对应于柱撑水滑石的层间距 $d_{003} = 1.40\text{nm}$, 扣除层板厚度 0.48nm, 层间空间高度为 0.92nm, 此值与己二酸的分子直径相近, 表明己二酸已插入层间。这与 E. D. Dimetakis 等^[10]用焙烧/复原法得到的实验数据非常吻合。

比较图中 3 个己二酸柱撑水滑石样品可知, 由于交换条件不同, 离子交换的程度有所不同: 样品 1 在 $3 \sim 10^\circ$ 出现了 $[\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2]^{2-}$ 的特征衍射峰, 但峰强度很弱, CO_3^{2-} 的特征衍射峰强度仍较强, 说明只有少量的 CO_3^{2-} 被 $[\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2]^{2-}$ 取代; 样品 2 中 $[\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2]^{2-}$ 的特征衍射峰强度显著增强, 而 CO_3^{2-} 特征峰却变得比较微弱, 说明增加离子交换时间有利于 $[\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2]^{2-}$ 交换进入层间; 样品 3 中只存在 $[\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2]^{2-}$ 的特征衍射峰, CO_3^{2-} 特征峰已经消失, 表明己二酸已全部取代了原水滑石层间的 CO_3^{2-} , 因此增大己二酸与水滑石的摩尔比, 有利于己二酸的完全交换。

从样品 3 的 XRD 曲线可以看出, 己二酸柱撑水滑石呈现出层状结构所特有的规则衍射峰, 峰形高且尖锐; 此外, 从表 1(样品 3 的 XRD 衍射峰数据)可以看出, (003) 衍射峰与各高级衍射峰所对应的 d 值之间具有良好的倍数关系, 表明柱撑水滑石晶相结构良好。这说明可以

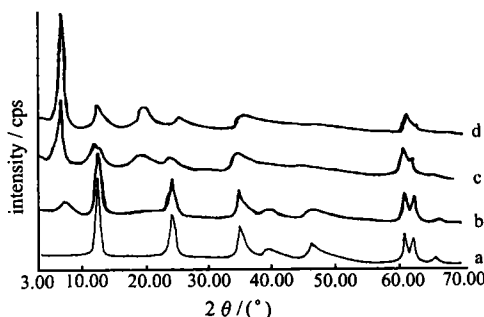


图 1 水滑石前体和不同条件下合成的己二酸柱撑水滑石的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of LDH precursor and adipate-pillared LDHs synthesized under different conditions

a: LDH precursor; b: sample 1 (1:1, 1hr);

c: sample 2 (1:1, 3hr); d: sample 3 (2:1, 1hr)

表 1 样品 3 的 XRD 衍射峰数据

Table 1 XRD Data of Diffraction Peaks of Sample 3

diffraction peak	$2\theta/(\circ)$	d/nm
003	6.30	1.40
006	12.50	0.71
009	19.00	0.47
0012	24.88	0.36

用 CO_3^{2-} 型水滑石作为前体, 用离子交换法制备出具有良好晶相结构的己二酸柱撑水滑石。

2.2 FT-IR 光谱分析

图 2 是水滑石前体与己二酸柱撑水滑石样品的 FT-IR 谱图。从图中可以看出, 随着离子交换时间的延长和摩尔比的增大, 水滑石中原有的 1360cm^{-1} 处的 CO_3^{2-} 的特征振动峰逐渐减弱并消失, 同时在 1560cm^{-1} 、 1401cm^{-1} 的 $[\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2]^{2-}$ 特征振动峰逐渐增强, 表明层间的 $[\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2]^{2-}$ 逐渐增加, 即交换逐渐趋于完全。这与 XRD 的结果是相一致的。同时也表明, 通过控制离子交换条件, 可以组装具有不同比例的 CO_3^{2-} 和 $[\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2]^{2-}$ 的柱撑水滑石。

2.3 柱撑水滑石的热稳定性分析

图 3 是水滑石前体和己二酸柱撑水滑石样品的 DTA 曲线。从图中可见, 柱撑水滑石样品在 390°C 左右均有一个强的放热峰 (如图中曲线 b、c、d 所示), 对应于层间 $[\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2]^{2-}$ 的氧化分解。通常情况下, 水滑石在 400°C 左右脱除 CO_3^{2-} 和层板羟基而产生吸热峰 (如图中曲线 a 所示), 而对于己二酸柱撑水滑石, 由于 CO_3^{2-} 和羟基脱除的温度恰好对应于 $[\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2]^{2-}$ 的氧化分解温度, 其吸热效应被 $[\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2]^{2-}$ 的氧化分解的放热效应所掩盖, 因而在 390°C 左右只出现了放热峰。此外, 随着柱撑水滑石层间 $[\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2]^{2-}$ 含量的增加, 放热峰的面积亦逐渐增大, 对应于柱撑水滑石的反应热焓逐渐增加, 其中样品 1、2、3 的反应热焓计算值分别为 $3.04\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $3.27\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $3.78\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

同时, 随着柱撑水滑石层间 $[\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2]^{2-}$ 含量的增加, 层间水的热稳定性亦有所变化: 随着层间 $[\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2]^{2-}$ 的增加, 图中 $200^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ 对应于脱出层间水的吸热峰面积逐渐减小并消失, 同时峰值温度逐渐降低, 其中水滑石和柱撑水滑石样品 1、样品 2 的峰值温度分别为 249°C 、 238°C 、 232°C 。这可能是因为 $[\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2]^{2-}$ 极性较低, 与层间水产生排斥

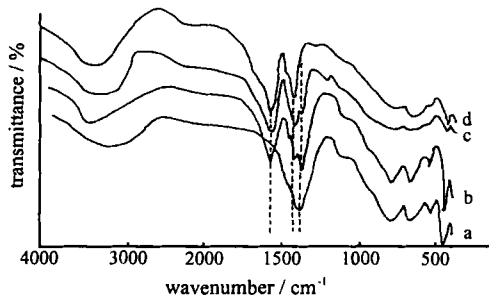


图 2 水滑石前体与柱撑水滑石的 FT-IR 谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of LDH precursor and adipate-pillared LDHs synthesized under different conditions

a: LDH precursor; b: sample 1 (1:1, 1hr);

c: sample 2 (1:1, 3hr); d: sample 3 (2:1, 1hr)

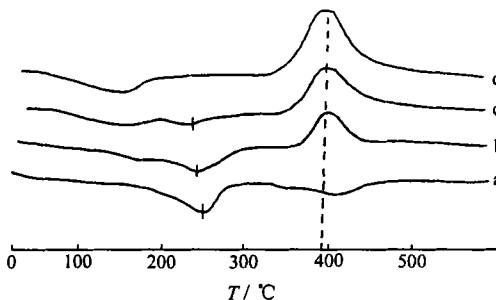


图 3 水滑石前体和己二酸柱撑水滑石的 DTA 曲线

Fig. 3 DTA curves of LDH precursor and adipate-pillared LDHs synthesized under different conditions

a: LDH precursor; b: sample 1 (1:1, 1hr);

c: sample 2 (1:1, 3hr); d: sample 3 (2:1, 1hr)

作用,导致层间水的热稳定性降低。

3 结 论

(1) 本文以水滑石 $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为前体,用离子交换法制备了己二酸柱撑水滑石 $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}[\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,柱撑水滑石具有较好的晶相结构。

(2) 通过控制反应物的摩尔比和离子交换时间,可以控制 $[\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2]^{2-}$ 的交换量。

(3) 随着水滑石层间 $[\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2]^{2-}$ 的增加,层间水的热稳定性降低;层间 $[\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2]^{2-}$ 在 390°C 左右氧化分解。

参 考 文 献

- [1] Allmann R. *Acta. Cryst.*, **1968**, **B24**, 972.
- [2] Kwon T., Tsigdinos G. A., Pinnavaia T. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, **110**, 3653.
- [3] Dimotakis E. D., Pinnavaia T. J. *Inorg. Chem.*, **1990**, **29**, 2393.
- [4] Narita E., Kaviratna P., Pinnavaia T. J. *Chem. Lett.*, **1991**, 805.
- [5] Chibwe K., Jones W. *J. Chem. Soc. Commun.*, **1989**, 926.
- [6] Miyata S., Kumura T. *Chem. Lett.*, **1973**, 843.
- [7] Drezdson M. A. *Inorg. Chem.*, **1988**, **27**, 4628.
- [8] Kwon T., Pinnavaia T. J. *Chem. Mater.*, **1989**, **1**, 381.
- [9] Chibwe K., Jones W. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1989**, 926.
- [10] Dimetakis E. D., Pinnavaia T. J. *Inorg. Chem.*, **1990**, **29**(13).
- [11] Boehm H. P., Steinle J., Vienger C. *Angew. Chem.*, **1997**, **89**, 259.
- [12] Kopka H., Beneke K., Lagaly G. *J. Colloid Interface Sci.*, **1988**, **123**, 427.
- [13] Reichle W. T. *Solid State Ionics*, **1986**, **22**, 135.
- [14] DUAN Xue(段 雪), JIAO Qing-Ze(矫庆泽), LI Lei(李 蕾) CN99119385.7.

Synthesis and Characterization of Adipate-pillared LDHs

SUN You-Song JIAO Qing-Ze ZHAO Yun Evans D. G. DUAN Xue

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

Layered double hydroxides (LDHs) or hydrotalcite-like materials of the type $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2(\text{X}^{n-})_{x/n} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ are most readily prepared when X^{n-} is the carbonate ion. Although many other LDHs undergo facile ion-exchange reactions, the carbonate ion in LDHs is known to be very difficult to replace by conventional ion-exchange. We have developed a simple synthesis of adipate-pillared LDHs of the type $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}[\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ by direct reaction of free adipic acid with an LDH carbonate precursor. The materials obtained have been characterized by XRD, FT-IR and DTA. It is shown that by appropriate choice of reaction conditions, the carbonate ions in the precursor can be completely replaced by adipate ions. The adipate-pillared LDHs retain a layered structure with an interlayer distance of 1.40 nm. The interlayer adipate ions are lost on heating the material to 390°C.

Keywords: hydrotalcite pillared hydrotalcite adipic acid synthesis
characterization