

层板剥离水滑石的制备及影响因素

席欢 何静* 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)

采用阴离子表面活性剂 N-月桂酰基谷氨酸(LG)为插层分子,研究了烷烃-LG-水(O/W)微乳液中烷烃量的变化对插层水滑石层间距的影响,同时研究了烷烃分子大小和水滑石层板阳离子不同对水滑石剥离难易程度的影响。实验表明,随着微乳液中烷烃含量的增加,制备得到了由插层到层板剥离的水滑石,并且烷烃的链长越长,水滑石的剥离越容易实现。层板化学组成对剥离难易程度也有影响,难易程度依次是 Mg/Al-LDH, Zn/Al-LDH 和 Ni/Al-LDH。

关键词: 水滑石 剥离 微乳液
分类号: O612.3+1 O614.22 O614.24+1 O614.81+3

0 引言

水滑石(LDH)是一种具有层状结构的双金属氧化物。骨架为阳离子,层间为阴离子。化学组成为: $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2] \cdot A_{x/n}^{n-} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 。其中 M^{2+} , M^{3+} 分别代表二价和三价金属阳离子,下标 x 指金属元素的含量变化, $x = M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$ (mol/mol), A^{n-} 代表层间可交换阴离子。这种材料是由相互平行的层板组成,层板带有永久正电荷;层间具有可交换的阴离子以维持电荷平衡。通过离子交换可在层间组装不同的基团,制备许多功能材料,被广泛用作催化剂、吸附剂及油田化学品等,已引起人们的关注^[1]。而将功能性基团引进层间的最有效方法就是在有功能性客体存在的环境下使得剥离了的水滑石层板浓缩,进而得到功能材料。

而由于水滑石层板电荷密度很高,因此若想实现其层板的剥离是比较困难的。最早报道剥离水滑石制备的是 Mariko Adachi-Pagaon 等人^[2,3],他们发现在 120 °C 回流状态下,每升丁醇可以剥离 1.5 g 的 $\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4)$ 。此后, Toshiyuki Hibino 等人^[4]和 Shane O'Leary 等人^[5]也分别在不同的极性溶剂中观察到了层板剥离水滑石的存在。

但前人都是在液态条件下实现水滑石层板的剥离,没有得到层板剥离水滑石的固态形式。本文采用微乳液方法,在 O/W 型微乳液中,通过调节其中油

相比例,使得微乳液中微球体积变大,从而导致在阴离子表面活性剂与水界面上成核晶化的水滑石层板之间距离增大,来实现水滑石的层板剥离。

1 实验部分

1.1 微乳液制备层板剥离水滑石

1.1.1 胶束法制备水滑石

在 N-月桂酰基谷氨酸 (LG)-水胶束溶液中制备 Mg:Al=2、LG:Al=2(molar ratio)的插层水滑石是采用胶束法合成的。具体步骤是在一个四口烧瓶中置入 20 g LG(wt%=30±5%)溶液和 64 mL H_2O 溶液,用 1 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液调节溶液 pH 值到 10。用 Mg:Al=2 的盐溶液(5.125 g (0.02 mol) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 3.75 g (0.01 mol) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ + 60 mL H_2O)进行滴定,同时用 1 mol·L⁻¹ 的 NaOH 控制溶液 pH≈10,升温到 85 °C 晶化 24 h,水洗,真空干燥 24 h 得到白色粉末。

1.1.2 微乳液法制备水滑石

在辛烷-N-月桂酰基谷氨酸-水(O/W)微乳液中制备水滑石,具体步骤是在一个四口烧瓶中置入 20 g LG(wt%=30±5%)溶液,64 mL H_2O 溶液和 12 g 辛烷,用 1 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液调节溶液 pH 值到 10。用 Mg:Al=2 盐溶液(5.125 g (0.02mol) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 3.75 g (0.01 mol) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ + 60 mL H_2O)

收稿日期:2004-08-10。收修改稿日期:2004-08-30。

国家自然科学基金资助项目(No.59973004)。

* 通讯联系人。E-mail:jinghe@263.net.cn,Tel:010-64434897

第一作者:席欢,男,24岁,硕士研究生;研究方向:无机层状材料-水滑石制备及性能研究。

进行滴定,同时用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 控制溶液 $\text{pH} \approx 10$,升温到 85°C 晶化 24 h,水洗,真空干燥 24 h 得到 $\text{Mg}:\text{Al}=2$ 、 $\text{LG}:\text{Al}=2$ (molar ratio)、辛烷: $\text{LG}=2$ (w/w) 白色水滑石粉末。

改变辛烷: $\text{LG}=1, 5, 10, 15$ (w/w),按上述方法分别得到 $\text{Mg}:\text{Al}=2$ 、 $\text{LG}:\text{Al}=2$ (molar ratio),辛烷: LG (w/w) 不同的白色水滑石粉末。

1.1.3 胶束及微乳液方法制备水滑石的 CO_3^{2-} 恢复实验

为了证明上述制备得到样品是水滑石结构,将胶束法和微乳液方法制备得到的水滑石在过量的 Na_2CO_3 溶液中进行 CO_3^{2-} 交换, 30°C 下搅拌 2 d,经洗涤干燥后分别得到白色粉末。

1.2 微乳液中油相链长对水滑石剥离的影响

分别在辛烷-N-月桂酰基谷氨酸-水(O/W)微乳液和十六烷-N-月桂酰基谷氨酸-水(O/W)微乳液中制备层板剥离水滑石。具体步骤是在一个四口烧瓶中置入 20 g LG ($\text{wt}\%=30 \pm 5\%$) 溶液, 64 mL H_2O 溶液和一定量的辛烷或十六烷,用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液调节溶液 pH 值到 10。用 $\text{Mg}:\text{Al}=2$ 盐溶液 (5.125 g (0.02 mol) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 3.75 \text{ g}$ (0.01 mol) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 60 \text{ mL H}_2\text{O}$) 进行滴定,同时用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 控制溶液 $\text{pH} \approx 10$,升温到 85°C 晶化 24 h,水洗,真空干燥 24 h 得到一系列白色粉末。

1.3 层板化学组成对水滑石剥离的影响

在十六烷-N-月桂酰基谷氨酸-水(O/W)微乳液中制备了 Mg/Al 、 Zn/Al 和 Ni/Al 层板剥离水滑石。具体步骤是在一个四口烧瓶中置入 20 g LG ($\text{wt}\%=30 \pm 5\%$) 溶液, 64 mL H_2O 溶液和一定量的辛烷或十六烷,用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液调节溶液 pH 值到 10。用 $\text{Mg}:\text{Al}=2$ 盐溶液 (5.125 g (0.02 mol) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 3.75 \text{ g}$ (0.01 mol) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 60 \text{ mL H}_2\text{O}$), 或 $\text{Ni}:\text{Al}=2$ 盐溶液 (5.816 g (0.02 mol) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 3.75 \text{ g}$ (0.01 mol) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 60 \text{ mL H}_2\text{O}$) 进行滴定,同时用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 控制溶液 $\text{pH} \approx 10$,升温到 85°C 晶化 24 h,水洗,真空干燥 24 h 得到一系列白色粉末。

Zn/Al 层板剥离水滑石是在 $\text{pH}=8$ 的条件下制备的,采用的盐溶液是 $\text{Zn}:\text{Al}=2$ 盐溶液 (7.188 g (0.02 mol) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 3.75 \text{ g}$ (0.01 mol) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 60 \text{ mL H}_2\text{O}$),其它步骤与 Mg/Al 和 Ni/Al 水滑石相似。

1.4 表征方法

水滑石的晶体结构以 XRD 谱图表征。在日本岛津公司生产的 XRD-6000 型 X-射线衍射仪上测定, $\text{CuK}\alpha$ 射线, $\lambda=0.15406 \text{ nm}$,扫描范围 $2^\circ \sim 70^\circ$,扫描速度 $5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。

水滑石的骨架结构以 IR 谱图表征。在德国布鲁克公司 Vector-22 型傅立叶变换红外光谱仪上测定, KBr 压片,记录 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 范围吸收谱图。

水滑石的比表面积及孔径分布由低温 N_2 吸附表征。由吸附曲线以 BET 模型计算比表面积,由脱附曲线以 BJH 模型计算孔径分布。AS-1C-VP 型比表面-孔径分布测定仪,美国康塔公司,比表面精确范围 $\geq 0.005 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,孔体积精确度 $0.0001 \text{ cc} \cdot \text{g}^{-1}$,孔径测量范围 $0.35 \sim 500 \text{ nm}$,分辨率 0.000025% ,He 为载气,样品在测量前进行脱气处理,脱气温度 80°C ,脱气时间 3 h。

水滑石的形态以 TEM 表征。TEM 是在日立 H800 型透射电子显微镜和日本电子 J1M-2010 型高分辨电子显微镜上观察。

2 结果与讨论

2.1 微乳液组成对水滑石剥离程度的影响

2.1.1 微乳液中油相含量对水滑石剥离程度的影响

在辛烷-N-月桂酰基谷氨酸-水(O/W)微乳液制备层板剥离水滑石。图 1 为胶束法和微乳液法制备得到水滑石的 XRD 谱图,表 1 给出了不同的辛烷:LG 量对应的低角度衍射峰的 d 值。

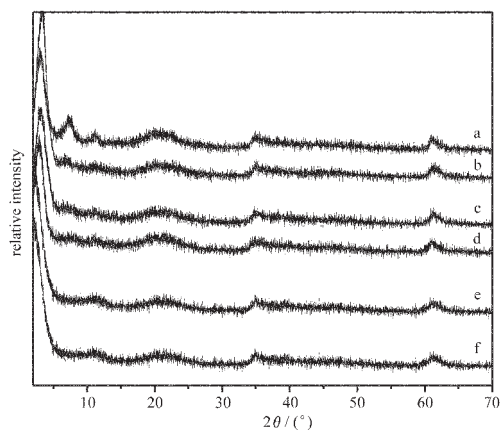


图 1 辛烷-N-月桂酰基谷氨酸-水微乳液制备水滑石的 XRD 衍射谱图

Fig.1 XRD patterns of LDH prepared in the microemulsion octane: LG (w/w) a.0, b.1, c.2, d.5, e.10, f.15

表 1 辛烷-N-月桂酰基谷氨酸-水微乳液制备水滑石的 XRD 数据

Table 1 XRD Parameters of LDH Prepared in the Microemulsion Composed of octane, LG and Water

octane / LG (wt. ratio)	(003) reflection ($2\theta / (^{\circ})$)	d_{003} / nm
0	3.278 7	2.692 6
2	3.228 3	2.734 6
5	2.976 6	2.965 8
10	a	b
15	a	b

a: delamination of LDHs layers, no (003) peaks exists

b: delamination of layers, d -val cannot be calculated

从图 1 和表 1 中可以看出, 在小于 3.5° 的低角度范围内, 辛烷:LG 小于 10 的水滑石均给出了较强的衍射峰, 并且随着微乳液中油相量的增加, 此衍射峰向着低角度方向移动, 直到辛烷:LG 值增加到 10 时, 此衍射峰消失。低角度衍射峰可能来源于 LG 插层或体相 LG, 而造成此峰消失的原因可能是生成了无定形或是层板剥离的水滑石。

为了阐明上述问题, 我们对上述得到的水滑石进行了碳酸根交换实验, 图 2 给出了部分水滑石的碳酸根交换后得到的样品的相应 XRD 谱图, 表 2 给出了相关数据。从图 2 和表 2 中可以看出, 经过碳酸根恢复后的水滑石给出了标准的碳酸根水滑石的衍射峰, 分别在 11° 、 23° 、 34° 附近给出了碳酸根水滑石的 (003)、(006) 和 (009) 特征衍射峰, 说明了在辛烷:LG 比小于 10 时得到的水滑石是 LG 分子插层的水滑石, 同时也排除了在辛烷:LG 为 10 时制备得到的水滑石是无定形的可能性, 从而证明了在辛烷-N-月桂酰基谷氨酸-水(O/W)微乳液中制备得到的是层板剥离水滑石。

图 3 是胶束法和微乳液法制备的水滑石及其碳酸根交换后的 FT-IR 谱图。在谱图中, $3\,000\text{ cm}^{-1}$ 以上的峰归属于羟基或是水中的 O-H 振动, 而在 800

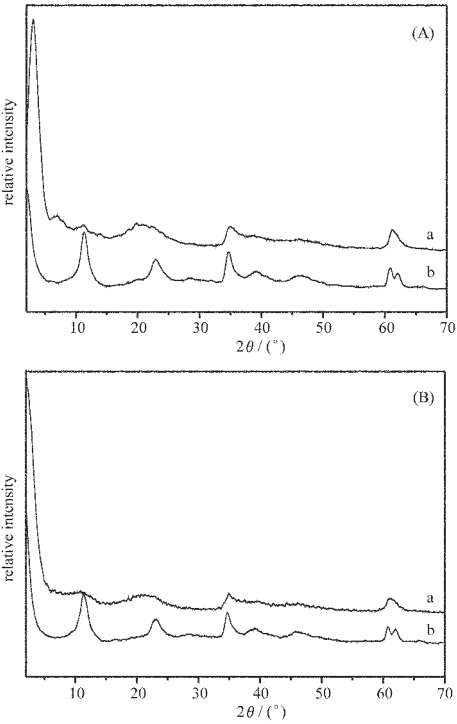


图 2 碳酸根交换前后水滑石 XRD 衍射谱图

Fig.2 XRD patterns of LDH recovered with carbonate

(A) intercalated LDH and (B) delaminated LDH
a: before recovery, b: after recovery

cm^{-1} 以下的振动峰被认为是水滑石中金属和氧之间的作用引起的。在图 3 中, $2\,850\sim 2\,920\text{ cm}^{-1}$ 的峰是由 LG 分子中的 C-H 振动引起的, $1\,580\text{ cm}^{-1}$ 处的中强峰则是由 LG 中的仲酰胺 RCONH- 的变形振动所引起的, 而 $1\,650\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,400\text{ cm}^{-1}$ 附近的峰是由 LG 分子的羧基中 C-O 伸缩振动引起的。

2.1.2 微乳液油相链长对水滑石剥离程度的影响

通过改变微乳液中油相的种类, 分别在水-N-月桂酰基谷氨酸-辛烷(octane)微乳液和水-N-月桂酰基谷氨酸-十六烷微乳液中进行了 Mg/Al 水滑石的制备。

表 2 碳酸根交换后水滑石 XRD 数据

Table 2 XRD Parameters of LDH Recovered with Carbonate

	intercalated LDH recovered with carbonate	delaminated LDH recovered with carbonate	$\text{LDHs-CO}_3^{[9]}$
d_{003} / nm	0.776 5	0.774 6	0.778 5
lattice parameter* c / nm	2.329 5	2.323 7	2.336 0
d_{110} / nm	0.152 1	0.152 3	0.153 2
lattice parameter* a / nm	0.304 2	0.304 6	0.306 4

*: $c=3d_{003}$, $a=2d_{110}$

XRD谱图对比(图4)说明了,在采用大分子的烷烃作为油相的微乳液中进行水滑石的剥离,是容易

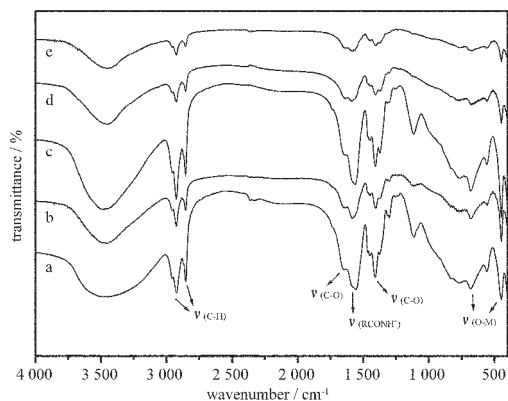


图3 辛烷-N-月桂酰基谷氨酸-水微乳液制备水滑石的FT-IR谱图

Fig.3 FTIR spectra of LDH prepared in the microemulsion octane: LG (w/w) a. 0, b. 1, c. 2, d. 5, e. 10, f. 15

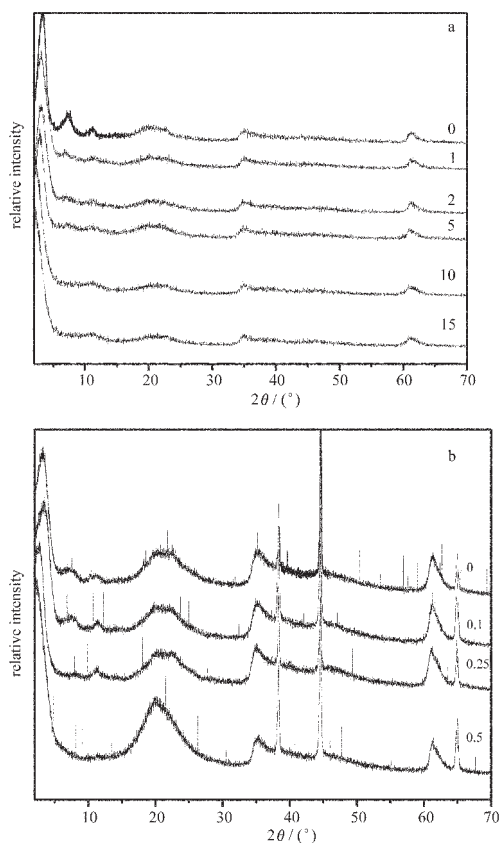


图4 含不同油相微乳液微乳液中制备水滑石XRD衍射谱图

Fig.4 XRD patterns of LDH prepared in different microemulsions

a. octane-LG-H₂O, b. cetane-LG-H₂O

(datum in figures represent the wt. ratio of alkyl to LG)

实现的。也就是说,在水-LG-十六烷(cetane)微乳液中制备层板剥离水滑石所用的油相的量要远远小于在水-LG-辛烷微乳液中制备层板剥离水滑石所需的油相的量。

2.2 水滑石层板组成对水滑石剥离程度的影响

在水-LG-十六烷微乳液中,分别制备了三个系列的Mg/Al, Zn/Al和Ni/Al水滑石。XRD(图5)结果表明,在同样的微乳液中制备不同层板阳离子的水滑石,难易程度各不相同。在水-LG-十六烷微乳液中,剥离由易到难顺序依次是Ni/Al, Zn/Al, Mg/Al。

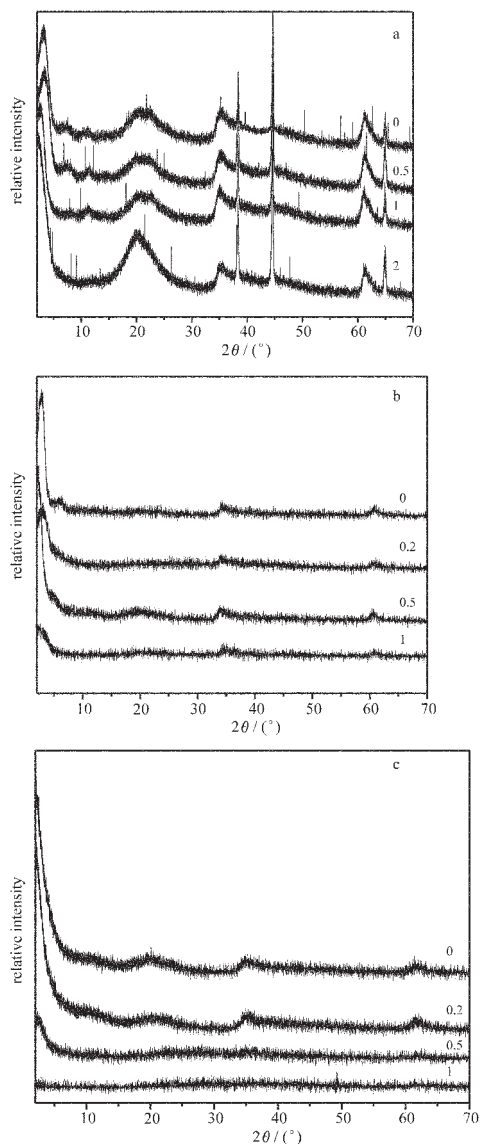


图5 十六烷-LG-水微乳液制备不同层板阳离子水滑石XRD衍射谱图

Fig.5 XRD patterns of LDH with different elements of layers

a. Mg/Al-LDH, b. Zn/Al-LDH, c. Ni/Al-LDH

(datum in figures represent the wt. ratio of cetane to LG)

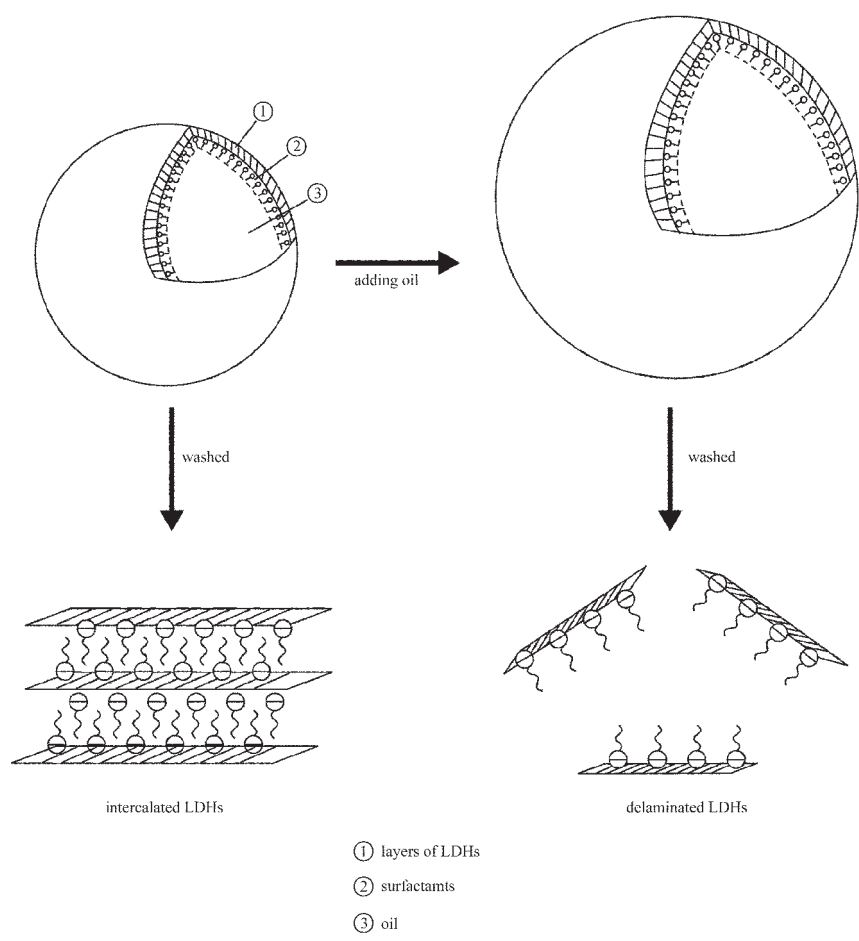


图 6 微乳液制备层板剥离水滑石过程示意图

Fig.6 Possible pathways for formation of intercalated or delaminated LDHs in a microemulsion

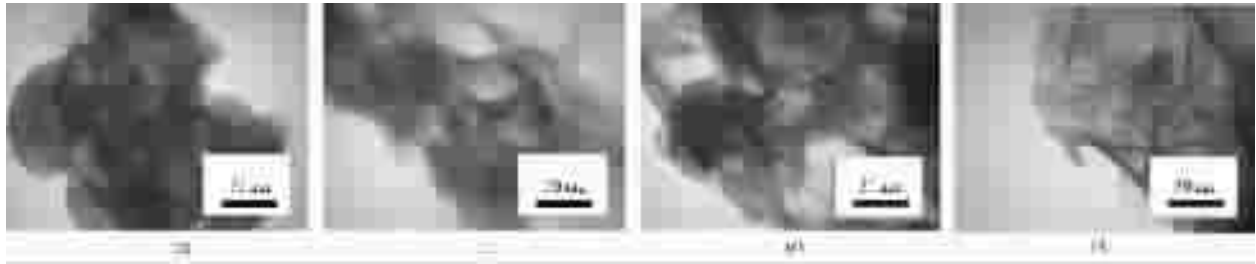


图 7 在水-LG-十六烷微乳液中制备的一系列 Zn/Al 水滑石 TEM 照片

Fig.7 TEM micrograph of Zn/Al-LDH prepared in cetane-LG-water microemulsion
cetane to LG(w/w) (a) 0; (b) 0.2; (c) 0.5; (d) 1

2.3 剥离机理探讨

图 6 给出了水滑石成核晶化过程中，在微乳液中实现层板的剥离可能的机理。在水中加入表面活性剂，表面活性剂会自发地形成胶束。表面活性剂的亲水端指向水相，而疏水端背离水相形成胶束。当有烷烃(油相)加入时，烷烃就会进入到由表面活性剂构建的胶束中央，从而将胶束撑大。

本文采用阴离子表面活性剂 LG，水和烷烃形成

微乳液，如图 7 所示，水滑石的成核晶化就是在阴离子表面活性剂 LG 和水相的两相界面上发生，烷烃的加入使得由 LG 形成的胶束直径变大，导致水滑石在晶化后层板间距离加大，从而难以叠加成多层结构，直至实现层板的剥离。

2.4 层板剥离水滑石性质及形态研究

以在水-LG-十六烷微乳液中制备的一系列 Zn/Al 水滑石为例，对其进行性能表征。

表 3 在水-LG-十六烷微乳液中制备的一系列 Zn/Al 水滑石孔结构参数

Table 3 Pore Volume and Surface Area of Zn/Al-LDH

C ₁₆ :LG in microemulsion (wt. ratio)	total pore volume / (cm ³ ·g ⁻¹)	surface area / (m ² ·g ⁻¹)	pore diameter / nm
0	0.054 5	2.66	2.72
0.2	0.186	22.1	3.76
0.5	0.207	26.2	3.90
1	0.215	31.1	4.05

2.4.1 孔径分布研究

对在水-LG-十六烷微乳液中制备的一系列 Zn/Al 水滑石进行了 BET 表征。表 3 给出了微乳液中不同含量油相制备得到的水滑石孔结构相关参数。从表 3 中可以看出,随着微乳液中油相含量的增加,制备得到的水滑石由插层结构过渡到层板剥离结构,水滑石的孔容,比表面积和最可几孔径均随十六烷的加量而变大。

2.4.2 形态研究

对在水-LG-十六烷微乳液中制备的一系列 Zn/Al 水滑石进行了 TEM 表征,直观的观察到了水滑石层间距的变化。

图 7 给出了插层水滑石和层板剥离水滑石的不同电镜照片,从图中可以清晰看出,剥离水滑石则是单个层板的分散的,而插层水滑石层板堆积很多,看到的层板也很厚。

3 结 论

本文采用微乳液方法,在 O/W 型微乳液中,通

过调节其中油相比例,制备得到了层板剥离的水滑石,并且油相烷烃链长越长,越容易实现水滑石层板的剥离。同时水滑石层板化学组成对水滑石剥离程度也有影响,Mg/Al,Zn/Al 和 Ni/Al 水滑石的剥离由难到易顺序是:Mg/Al,Zn/Al 和 Ni/Al。

参 考 文 献

- [1] Cavani F., Trifiro F., Vaccari A. *Catal. Today*, **1991**,**11**,173.
- [2] Mariko A., Claude F., Jean-Pierre B. *Chem. Commun.*, **2000**, 91.
- [3] Fabrice L., Mariko A., Mourad I., Samuel C., Claude F., Jean-Pierre B. *J. Mater. Chem.*, **2001**,**11**,105.
- [4] Toshiyuki H., William J. *J. Mater. Chem.*, **2001**,**11**,1321
- [5] Shane O., Dermot O., Gordon S. *Chem. Commun.*, **2002**, 1506.
- [6] LI Rui(李 蕾), ZHANG Chun-Ying(张春英), QIAO Qing-Zhe(矫庆泽), DUAN Xue(段 雪) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2001**,**17**(1),113.

Delamination of Layered Double Hydroxides in Microemulsion

XI Huan HE Jing Evans D. G. DUAN Xue*

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

The delamination of layered double hydroxides (LDH) is supposed to achieve in a microemulsion composed of alkyl/N-Lauroyl-glutamate/water. The diffraction peaks at low angle characteristic of LDH disappeared when the amount of alkyl reached a proper degree in the microemulsion, indicating that LDH layers might be delaminated. The delamination of LDH layers is proved by further carbonate-exchanged experiment. The delaminated LDH gives a larger pore volume, surface area and pore diameter than the intercalated counterpart.

The length of alkyl groups affects the delamination of LDH. The longer is the length of alkyl group, the easier is the delamination of LDH achieved. The delaminated feasibility of LDH varies also with the chemical composition of the layers. Ni/Al-LDH is delaminated more easily than Zn/Al-LDH, and Zn/Al-LDH more easily than Mg/Al-LDH.

Keywords: layered double hydroxides delamination microemulsion