

癸二酸根插层水滑石的组装及其结构表征

蒋 维^{*1} 农兰平¹ 曾和平²

(¹ 茂名学院应用化学系, 茂名 525000)

(² 华南师范大学化学系, 广州 510631)

关键词: 癸二酸根插层水滑石 组装 表征

分类号: O614.22 O614.3[†]

有机物柱撑水滑石类化合物的基础和应用研究是水滑石层柱材料研究领域较为活跃的一个分支。近年来,化学家和材料学家较为系统、深入地研究了有机物在水滑石层板间的插层组装方法、插层驱动力、主-客体间的超分子作用、插层产物的结构表征、性能和应用^[1],制备出了许多具有特殊功能或结构新颖的有机物插层水滑石材料^[2-12]。脂肪族羧酸根插层水滑石是一类重要的有机物层柱水滑石材料^[1](organic anion pillared layered double hydroxides, 缩写为 organo-LDHs)。由于其层间距可随插入其层板间的羧酸根脂肪链上碳原子数的变化而变化,因而容易通过选择不同碳链长度的脂肪酸根插层来调控其层间距^[13]。在酸性条件下,水滑石层板间的脂肪酸根易被体积与其相当的其他阴离子交换出层板间,因而它可用作制备一些特殊的,尤其是体积较大的阴离子(如杂多酸根阴离子)插层水滑石的前驱体^[14-16]。通过脂肪酸根在水滑石层板间的插层组装对极性的氢氧化物层板进行非极性修饰后,可将一些非极性基团引入水滑石层板间,以制备一些具有特殊性能的功能材料。因此,研究脂肪族羧酸根在水滑石层板间的插层组装方法和技术、插层组装产物的性能及其应用对制备一些具有光、电、磁、催化、吸附、离子交换等特殊性能的新型水滑石层柱材料具有重要意义。

笔者以镁铝水滑石(Mg-AlLDHs)为插层主体、癸二酸根离子(sebacate ion, 缩写为 SI)为插层客体,分别用离子交换法、一步合成法和焙烧复原法制

备了癸二酸根插层镁铝水滑石(简记为 MgAl-SI)并用 FT-IR、XRD 和 TEM 对其结构进行了表征。实验结果表明,用这三种方法制备的 MgAl-SI 都具有良好的结晶度和规整的层状结构,但组装方法和反应条件对产物的层间距有一定的影响,SI 垂直插层后的特征衍射峰(003)的层间距 d_{003} 在 1.67~1.77 nm 之间。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

样品的 XRD 谱测试用日本理学公司 RigakuD/Max-3A X 射线(粉末)衍射仪($\text{CuK}\alpha$, $\lambda=0.15418$ nm, 350 kV, 30 mA);IR 谱测试用德国 Bruker 公司 EQUINOX 55 型 FT-IR 红外光谱仪(KBr 压片,测定波数范围为 4000~400 cm^{-1});TEM 照片拍摄用日本电子公司 JEM-100SX 透射电镜(加速电压:80 kV, 电镜放大倍数:5.0 $\times 10^4$,洗像放大倍数 3.8)。

实验所用试剂均为分析纯试剂。

1.2 水滑石 $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (简记为 MgAl- CO_3^{2-}) 的制备^[17]

将 51.20 g (0.20 mol) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 37.50 g (0.10 mol) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于 140 mL 蒸馏水中配制成混合溶液 A;将 56 g 50% (0.625 mol) NaOH 溶液和 20 g (0.1886 mol) Na_2CO_3 加入到 200 mL 蒸馏水中配制成溶液 B;在 308 K 温度和剧烈搅拌下,将 A 溶液缓慢滴加到 B 溶液中(4 h 内滴加完毕),所得浆液继续在搅拌下于 338 ± 5 K 加热晶化 18 h,然后

收稿日期:2004-03-12。收修改稿日期:2004-07-08。

* 通讯联系人。E-mail: CJF1123@126.com

第一作者:蒋 维,男,46 岁,副教授,博士生;研究方向:配位化学与层柱材料。

将浆液冷却至室温,抽滤,洗涤至滤液 pH=7~8,取部分滤饼在 343 K 温度下干燥 18 h,研细后得白色粉末状 MgAl-CO_3^{2-} **1**[#] 样品,其余湿滤饼密封于烧杯中备用。

1.3 $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{C}_8\text{H}_{16}(\text{COO})_2$ (简记为 MgAl-SI) 的制备

1.3.1 离子交换法^[18]

称取 10.0 g MgAl-CO_3^{2-} 湿滤饼 (约含纯 MgAl-CO_3^{2-} 23%) 和 2.5 g (0.012 mol) 癸二酸在剧烈搅拌下分别均匀分散在 60 mL 乙二醇中得悬浊液 A、B,然后将 A 和 B 在三口瓶中混合,在 343 K 温度下剧烈搅拌 2 h (反应过程中,体系 pH<6),趁热抽滤,边抽滤边用沸腾蒸馏水洗涤滤饼至滤液呈中性,在 343 K 温度下干燥 18 h,得 MgAl-SI **2**[#] 样品。分别在 373 K、403 K、433 K 温度下重复上述实验 (干燥样品的温度均为 343 K),得 **3**[#]、**4**[#]、**5**[#] 样品。用蒸馏水代替乙二醇,用 NaOH 溶液调节溶液 pH $\approx$ 10,在 373 K 温度下重复上述实验,得 **6**[#] 样品(* MgAl-CO_3^{2-})。

1.3.2 一步合成法

将 10.13 g (0.05 mol) 癸二酸和 18 g (0.45 mol) NaOH 溶于 100 mL 新煮沸的蒸馏水(除去 CO_2)中,使癸二酸完全溶解得溶液 C(pH=13);将 25.6 g (0.1 mol) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 18.75 g (0.05 mol) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 80 mL 新煮沸的蒸馏水中得溶液 D;在 N_2 气氛中,343 K 温度和剧烈搅拌下,将 D 缓慢滴入 C 中(3 h 内滴加完毕,此时反应体系 pH=9~10),所得浆液在 343 K 温度下继续加热搅拌陈化 18 h,趁热抽滤,边抽滤边用沸腾蒸馏水洗涤滤饼至滤液呈中性和无 NO_3^- 为止,滤饼在 343 K 温度下干燥 18 h,研细后得 MgAl-SI 白色粉末 **7**[#] 样品,置于真空干燥器中备用。在无 N_2 气保护下,重复上述实验得 **8**[#] 样品(* MgAl-SI)。

1.3.3 焙烧复原法^[19]

将湿滤饼在空气气氛中置于马弗炉中,在 723 ± 10 K 温度下焙烧 18 h,冷却至室温,研细得白色粉末状镁铝复合氧化物(记为 MgAlO),置于真空干燥器中备用。称取 1 g MgAlO 粉末加入到 100 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 癸二酸热溶液(pH=3)中,在 100°C 水浴中剧烈搅拌 1.5 h (此时反应体系 pH=5~6),边抽滤边用沸腾蒸馏水洗涤滤饼至滤液呈中性,在 343 K 温度下干燥 18 h,研细得白色粉末 MgAl-SI **9**[#] 样品,置于真空干燥器中备用。

2 结果与讨论

2.1 插层组装方法对 MgAl-SI 晶体结构的影响

图 1 是 MgAl-CO_3^{2-} 前体和用不同方法在不同条件下制备的 MgAl-SI 的 XRD 谱图。

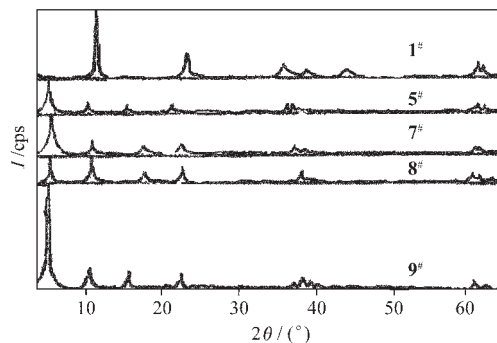


图 1 MgAl-CO_3^{2-} 前体和用不同方法合成的癸二酸根插层水滑石 MgAl-SI 的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of the precursor and sebacate-intercalated hydrotalcites by different methods

1[#]: MgAl-CO_3^{2-} ; **5**[#]: MgAl-SI (ion exchange method, 433 K); **7**[#]: MgAl-SI (one-step synthesis method, in N_2); **8**[#]: * MgAl-SI (one-step synthesis method, in air); **9**[#]: MgAl-SI (calcination-rehydration method)

图 2 是 MgAl-CO_3^{2-} 前体和在不同温度下用离子交换法制备的 MgAl-SI 的 XRD 谱图。

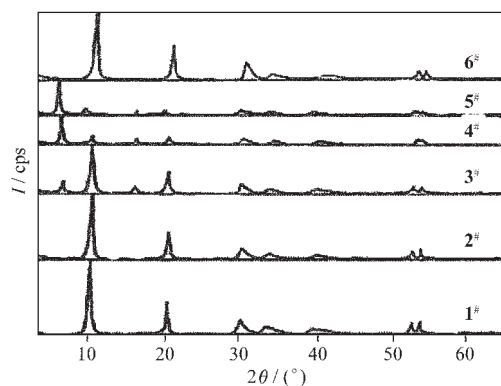


图 2 MgAl-CO_3^{2-} 前体和在不同温度下合成的癸二酸根插层水滑石 MgAl-SI 的 XRD 谱图

Fig.2 XRD patterns of the precursor and sebacate-intercalated hydrotalcites by different temperatures

(exchange medium: ethylene glycol)

1[#]: MgAl-CO_3^{2-} ; **2**[#]: MgAl-CO_3^{2-} (ion exchange method, 343 K); **3**[#]: MgAl-SI (ion exchange method, 373 K); **4**[#]: MgAl-SI (ion exchange method, 403 K); **5**[#]: MgAl-SI (ion exchange method, 433 K); **6**[#]: * MgAl-CO_3^{2-} (after exchange in NaOH(aq) , 373 K).

由图 1、图 2 可见,6[#]样品(图 2,6[#]癸二酸根在 NaOH 水溶液中与 MgAl-CO₃²⁻交换后的产物)与 1[#]样品(图 1,1[#]MgAl-CO₃²⁻)的 XRD 和 FT-IR 谱图基本相同,说明以水作交换介质时,癸二酸根离子难以置换 CO₃²⁻而插层组装到水滑石的层板间。这主要是因为碳链较长的癸二酸疏水性强,只能部分溶于碱性水溶液而形成癸二酸根,但在碱性溶液中 CO₃²⁻很难分解而脱离水滑石的层板间,故不易被癸二酸根离子交换。与 1[#]样品(图 1,1[#]MgAl-CO₃²⁻)相比,5[#]样品(图 1,5[#]MgAl-SI)的主要衍射峰向小角度方向移动,(003)衍射峰 2θ 由 11.5° 移至 5.0°,层间距 d_{003} 则由 0.76 nm 增加到 1.77 nm,扣除水滑石层板厚度 0.47 nm^[20],层板间通道高度为 1.30 nm,与癸二酸根离子的长度(1.32 nm)相近,这表明在热的乙二醇(433 K)中癸二酸根离子容易取代 MgAl-CO₃²⁻层板间的 CO₃²⁻,而且插入层板间的癸二酸根离子的碳链是垂直于层板的。

图 3 是 1[#]、2[#]、5[#]、8[#]样品的 IR 谱图。与 1[#]样品相比,5[#]样品的 IR 谱中 1366.2 cm⁻¹ 处的 CO₃²⁻特征吸收峰消失,在 1560 cm⁻¹、1380 cm⁻¹、2854.4 cm⁻¹ 和 2927.6 cm⁻¹ 处出现了癸二酸根的特征吸收峰,分别对应于 -COO- 的反对称伸缩振动 $\nu(\text{as})$ 和对称伸缩振动 $\nu(\text{s})$ 、-(CH₂)₈- 的反对称伸缩振动 $\nu(\text{as})$ 和对称伸缩振动 $\nu(\text{s})$,也证明癸二酸根离子已经完全取代了水滑石 MgAl-CO₃²⁻层板间的 CO₃²⁻而插入层间。这主要是因为癸二酸在热的乙二醇中易溶,也易电离出癸二酸根离子,而且在酸性条件下加热时,MgAl-CO₃²⁻层板间的 CO₃²⁻易转变为 H₂CO₃ 而分解,这有利于癸二酸根取代 CO₃²⁻而插入层板间。5[#]样品的几个主要衍射峰相对强度较大,谱峰较尖锐,说明在乙二醇中和 433 K 温度下,癸二酸根插入水滑石层板间所形成的 MgAl-SI 样品的晶相结构规整,结晶度良好,癸二酸根插层较完全。TEM 照片也显示出了样品 5[#] 具有层状结构特征(见图 4)。7[#](图 1,7[#])和 9[#](图 1,9[#])样品的 XRD 谱图与 5[#]样品的相似,说明用一步合成法(N₂气氛)和焙烧复原法也能制备出插层交换较完全、晶相结构规整、结晶度良好的癸二酸根插层组装水滑石 MgAl-SI。但采用一步合成法插层组装时,如无 N₂ 气保护,则空气中的 CO₂ 气体溶于水溶液中形成 CO₃²⁻会与癸二酸根离子形成插层竞争,致使部分 CO₃²⁻插入层板间,因而 8[#]样品(图 1,8[#],空气气氛中制备的 *MgAl-SI)(003)衍射峰

相对强度明显弱于 7[#]样品(N₂气氛中制备的 MgAl-SI)(003)衍射峰相对强度。8[#]样品的 IR 谱中同时出现了 CO₃²⁻和癸二酸根离子的特征吸收峰,进一步证明了其层板间同时插入了这两种酸根离子。不同的插层组装方法对 MgAl-SI 样品特征衍射峰相对强度、层间距等有一定影响。

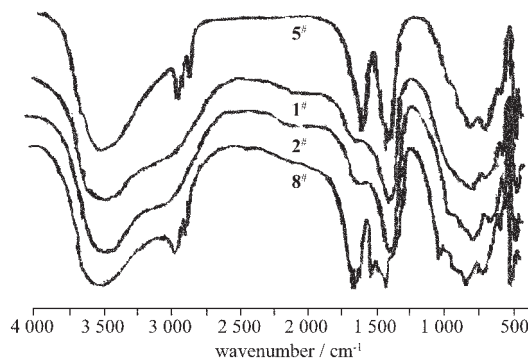


图 3 样品的 IR 谱图

Fig.3 IR spectra of the samples

1[#]: MgAl-CO; 2[#]: *MgAl-CO(ion exchange method, 343 K);

5[#]: MgAl-SI (ion exchange method, 433 K);

8[#]: *MgAl-SI(one-step synthesis method, in air)



图 4 5[#]样品(MgAl-SI)的 TEM 照片

Fig.4 TEM image of 5[#] sample (MgAl-SI, ion exchange method, 433 K)

从表 1 所列数据可知,在 5[#]样品(在乙二醇介质中和 433 K 温度下的离子交换法)、7[#]样品(N₂气氛中一步合成法)和 9[#]样品(焙烧复原法)的 XRD 谱图中,(003)衍射峰的 2θ 角相近,5[#]和 9[#]样品的 d_{003} 相近,而 7[#]样品的 d_{003} 最小,9[#]样品的(003)衍射峰强度(2317)较 5[#](975)和 7[#](1222)要大许多。从图 1 可见,9[#]样品(图 1,9[#])的(003)衍射峰的峰形也比 5[#]样品(图 1,5[#])和 7[#]样品(图 1,7[#])的(003)衍射峰的峰形更窄、更尖锐,表明用焙烧复原法制备的 MgAl-

表 1 MgAl-CO₃²⁻和 MgAl-SI 的晶体结构参数
Table 1 Crystal Structure Parameters of MgAl-CO₃²⁻ and MgAl-SI

sample	temperature / °C	(003) 2θ / (°)	intensity / cps	d ₀₀₃ / nm
1 [#]	100	11.54	2 213	0.766
2 [#]	70	11.54	1 919	0.766
3 [#]	100	7.08	419	1.25
4 [#]	130	5.52	923	1.59
5 [#]	160	5.00	975	1.77
6 [#]	100	11.50	2 192	0.769
7 [#]	100	5.28	1 222	1.67
8 [#]	100	5.50	656	1.60
9 [#]	100	5.04	2 317	1.75

Sample: 2[#]~5[#] reaction medium: ethylene glycol

Sample: 16[#]~9[#] reaction medium: water

SI样品的结晶度比用乙二醇介质中的离子交换法和用 N₂ 气氛中一步合成法所制备的 MgAl-SI 样品的结晶度更高。另外,笔者用 MgAlO 在癸二酸水溶液中的复原插层反应时间(1.5 h)比文献^[19]所用时间(40 min)长,相应地,所得 MgAl-SI 样品的层间距 d₀₀₃(1.76 nm)较文献^[19]MgAl-SI d₀₀₃(1.63 nm)明显增大,这说明复原插层反应时间对 d₀₀₃ 有一定的影响。

2.2 交换温度和 pH 值对 MgAl-SI 晶体结构的影响

由图 2 和表 1 可以看出,在乙二醇介质中用离子交换法所制备的 2[#]、3[#]、4[#]、5[#] 样品(003)衍射峰的 2θ 角随交换温度升高而减小,而相对强度、层间距 d₀₀₃ 随交换温度升高而增大。343 K 时的交换产物 2[#] 样品的(图 2, 2[#] MgAl-CO₃²⁻)的 XRD 谱与 1[#] 样品(图 2, 1[#] MgAl-CO₃²⁻水滑石)的 XRD 谱很相似,两者的 IR(图 3, 1[#]、2[#])谱无明显差异,说明 343 K 时在乙二醇中癸二酸根离子(SI)难以插层交换 CO₃²⁻ 离子; 373 K 时,样品在 2θ=7.08°处出现了 SI 插层特征衍射峰,但其相对强度较小, d₀₀₃=1.25 nm,层间通道高度=1.25-0.47=0.78 nm,远小于 SI 长度,这说明在此温度下仅有少量 SI 倾斜插入层板间; 403 K 时, 4[#] 样品(003)衍射峰相对强度大大增强, d₀₀₃=1.59 nm,层间通道高度=1.12 nm,较接近 SI 的长度,说明此温度下 SI 插层交换 CO₃²⁻ 离子较完全,且插入层间后, SI 碳链接近垂直于层板; 在 433 K 时, 5[#] 样品(003) 衍射峰相对强度进一步增大, d₀₀₃ 达到 1.77 nm,层间通道高度达 1.30 nm,与 SI 的长度很接近,因此可推断,此温度下 SI 插层交换更完全且基本以垂直于层板的方向位于层间。这主要是因为两方面

原因:一是癸二酸的乙二醇溶液的 pH 值随着液温升高而减小,即溶液的酸性随液温升高而增强(343 K、373 K、403 K、433 K 温度下溶液的 pH 值分别为 6、4、3.5、3),因此随液温升高,水滑石层板间的 CO₃²⁻ 离子更易转变为 H₂CO₃; 二是液温越高 H₂CO₃ 分子越易分解为 CO₂ 和 H₂O 而脱离水滑石层板间。用酸碱滴定的方法可测定在 343 K、373 K、403 K 和 433 K 温度下交换反应后,乙二醇溶液中剩余 SI 的物质的量依次为 0.011 3 mol(仅被 MgAl-CO₃²⁻ 吸附了一部分)、0.009 0 mol、0.008 2 mol、0.007 8 mol (4 种温度下 SI 的起始浓度均为 0.012 mol)。因此 SI 的插层交换率随交换温度升高而增大。液温升高也有利于 SI 从垂直于层板的方向插入水滑石层板间。

参 考 文 献

- [1] MENG Jin-Hong(孟锦宏), ZHANG Hui(张 慧), WANG Zhi-Qiang(王治强), Evans D. G., DUAN Xue(段 雪) *Huaxue Tongbao(Chemistry Bulletin)*, **2003**, 66, 85.
- [2] Costantino U., Coletti N., Nocchetti M. *Langmuir*, **2000**, 16 (10), 351.
- [3] Millange F., Walton R. I., Lei L., Hare D. O. *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 1990.
- [4] Prévot V., Forano C., Besse J. P. *Appl. Clay. Sci.*, **2001**, 18, (1~2), 3.
- [5] Khan A. I., Lei L. X., Norquist A. J. *Chem. Commun.*, **2001**, 22, 2342.
- [6] SUN You-Song(孙幼松), JIAO Qing-Ze(矫庆泽), ZHAO Yun (赵 芸), Evans D. G., DUAN Xue(段 雪) *Wuji Huaxue Xuebo(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2001**, 17(3) 414.

- [7] Prévot V., Casal B., Ruiz-Hitzky J. *Mater. Chem.*, **2001**,**11** (2),554
- [8] YANG Zhen(杨 贞), GUO Zi-Jian (郭子建) *Wuji Huaxue Xuebo(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2003**,**19**(7),672.
- [9] Csogor Z., Nacken M., Sameti M. *Materials Sci. and Engineering C*, **2003**,**39**,4042.
- [10] MENG Jin-Hong(孟锦宏), ZHANG Hui(张 慧), Evans D. G., DUAN Xue (段 雪) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chinese Chem. J. Chin. Univ.)*, **2003**,**24**(7),1315.
- [11] Vayssé C., Guerlou-Demourgus L., Duguet E., Delmas C. *Inorg. Chem.*, **2003**,**42**(15),4559.
- [12] Gareth R. W., Alexander J. N., Dermot O. *Chem. Mater.*, **2004**,**16**(6),975.
- [13] Meyn M., Beneke K., Lagaly G. *Inorg. Chem.*, **1990**,**29**,5201.
- [14] Drezdson M. A. *Inorg. Chem.*, **1988**,**27**,4628.
- [15] HU Chang-Wen(胡长文), LI Dan-Feng(李丹峰), GUO Yi-Xing(郭伊苻), WANG En-Bo(王恩波) *Kexue Tongbao(Science Bulletin)*, **2001**,**46**,359.
- [16] Robins D. S., Dutta P. K. *Langmuir*, **1996**,**12**,402.
- [17] Reichle W. T., Kang S. Y. *J. Catal*, **1986**,**101**,352.
- [18] SUN You-Song(孙幼松), JIAO Qing-Ze(矫庆泽), ZHAO Yun(赵 芸), Evans D. G., DUAN Xue(段 雪) *Yingyong Huaxue Xuebao (Chinese Journal of Applied Chemistry)*, **2001**,**18**,781.
- [19] Chibwe K., Jones W. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1989**, **12-14**,926.
- [20] Kown T., Pinnavaia T. *J. Chem. of Miner*, **1989**,**1**,381.

Assembly and Structural Characterization of Sebacate-intercalated Hydrotalcites

JIANG Wei^{*,1} NONG Lan-Ping¹ ZENG He Ping²

(¹Department of Applied Chemistry, Maoming College, Maoming 525000)

(²Department of Chemistry, South China Normal University, Guangzhou 510631)

Sebacate-intercalated hydrotalcite was prepared using Mg-Al layered double hydroxides (Mg-Al LDHs) as intercalation hosts and sebacate ion as intercalation guest by methods of ion exchange, one-step synthesis and calcinations-rehydration and characterized by IR, XRD and TEM.

The sebacate-pillared Mg-Al hydrotalcite with good crystallinity could be prepared by any one of the above mentioned methods. The interlayer distance for the pillared species varied slightly with synthetic method and reaction conditions.

Keywords: sebacate-intercalated hydrotalcite assembly characterization