

氢氧化物盐插层材料的制备和表征

刘洁翔^{*1} 张永清¹ 张晓光^{*2} 王建龙¹ 赵凌峰¹ 杨 津¹ 王 瑞¹

(¹ 河北工业大学化工学院, 天津 300130)

(² 南开大学化学学院, 天津 300071)

摘要: 以层状氢氧化锌硝酸盐(Zn-LHS)和氢氧化镍锌硝酸盐(NiZn-LHS)为主体, 采用共沉淀和离子交换法制备十二烷基苯磺酸钠根离子(DBS)和磺丁基醚- β -环糊精(SBE- β -CD)插层氢氧化物盐(Zn-LHS-DBS 和 NiZn-LHS-SBE- β -CD), 系统考察客体阴离子浓度和 pH 值等因素对插层材料超分子结构的影响, 并用 XRD、FT-IR、TG-DTA 和 SEM 对其结构、热稳定性和形貌等进行表征。结果表明, 采用共沉淀法在 DBS 浓度为 0.19~0.38 mol·L⁻¹, pH=6.0~7.0, 水热温度 60~100 °C 条件下合成晶型单一且结构完整 Zn-LHS-DBS; 采用离子交换法可合成结构完整 NiZn-LHS-SBE- β -CD; 无论离子交换还是共沉淀法都不能合成单一晶型 Zn-LHS-SBE- β -CD, 这可能与 SBE- β -CD 分子结构以及 Zn-LHS 水热稳定性差有关。此外, 由于氢氧化物盐层板和客体间存在超分子作用而导致 DBS 和 SBE- β -CD 在层间具有较高热稳定性。

关键词: 氢氧化锌硝酸盐; 氢氧化镍锌硝酸盐; 十二烷基苯磺酸钠; 磺丁基醚- β -环糊精; 热稳定性

中图分类号: O641.81³; O641.24¹ **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2014)04-0837-08

DOI: 10.11862/CJIC.2014.129

Preparation and Characterization of Intercalation Materials with Layered Hydroxide Salts (LHS)

LIU Jie-Xiang^{*1} ZHANG Yong-Qing¹ ZHANG Xiao-Guang^{*2} WANG Jian-Long¹

ZHAO Ling-Feng¹ YANG Jin¹ WANG Rui¹

(¹School of Chemical Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

(²College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: Intercalation of dodecyl benzene sulphonate (DBS) and sulfobutyl ether β -cyclodextrin (SBE- β -CD) into layered zinc hydroxide nitrate (Zn-LHS) and nickel/zinc hydroxide nitrate (NiZn-LHS) was synthesized by coprecipitation and ion-exchanged methods. The effect of anion concentration and pH value on preparation was systematically investigated and compared. The products were characterized by X-ray powder diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), and thermogravimetry and differential thermal analysis (TG-DTA), and scanning electron microscope (SEM). The results showed that Zn-LHS-DBS with pure phase and good crystallinity was obtained at DBS concentration of 0.19~0.38 mol·L⁻¹, pH=6.0~7.0, temperature of hydrothermal treatment of 60~100 °C by coprecipitation method. The NiZn-LHS-SBE- β -CD with good structure was prepared by ion-exchanged method. Zn-LHS-SBE- β -CD with pure phase was not successfully prepared by both coprecipitation and ion-exchanged method due to the particular structure of SBE- β -CD and poor hydrothermal

收稿日期: 2013-09-15。收修改稿日期: 2013-11-18。

河北省自然科学基金(No.B2011202118)、山东大学胶体与界面化学教育部重点实验室开放课题(No.201202)、河北省高等学校科学技术研究项目(No.QN20131050)、“大学生创新创业训练计划”国家级项目(No.201310080018)资助项目。

^{*}通讯联系人。E-mail: jxliu@hebut.edu.cn, xgzhang@nankai.edu.cn; Tel: 022-60204997

stability of Zn-LHS. Furthermore, TG-DTA data indicated that stability of SBE- β -CD and DBS improved distinctly in the interlayer due to the strong supra-molecular interaction existed between anions and hostlayer of LHS.

Key words: zinc hydroxide nitrate; nickel/zinc hydroxide nitrate; dodecyl benzene sulphonate; sulfobutyl ether β -cyclodextrin; thermostability

0 引言

层状氢氧化物盐 (layered hydroxide salts, LHS) 和层状双氢氧化物 (layered double hydroxides, LDH) 是两种典型层状阴离子材料, 它们均能提供一个高度灵活的二维层间, 可容纳各种生物和有机分子等形成有机-无机功能杂化材料。这种杂化材料具有优良的协同效应, 在保持主体和客体各自独特性质的同时, 无机主体层板对客体分子还起稳定作用。氢氧化物盐(LHS)通式为: $M^{2+}_{1-x}Me^{2+}_x(OH)_{2-x}(A^{m-})_{x/m} \cdot nH_2O$ (M^{2+} 和 Me^{2+} 为二价金属离子如 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 和 Cu^{2+} 等, A^{m-} 为阴离子如 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 CH_3COO^- 等。LHS结构与LDH相似, 它 also 具有良好的晶内反应、离子交换及催化性能等。然而, 通过文献检索发现关于LHS合成、结构表征及其应用等方面的研究远少于LDH。虽然LHS层间阴离子的交换能力早为人熟知, 但关于LHS插层化学近年来才引起人们广泛关注^[1-8]。

与LDH相比, LHS(如氢氧化锌盐[Zn-LHS])合成方法相对简单、具有高的离子交换能力和高的电荷密度等特点^[2], LHS容纳客体分子的能力更大, 基于LHS插层材料的热稳定性、缓释性能等更优。如冬氨酸在Zn-LHS中热稳定性明显高于ZnAl-LDH^[1]; 4-氯苯甲酸根离子和4-氯苯磺酸根离子在Zn-LHS和Zn-Cr-LDH中作用强度顺序正好相反^[3]。韩国Choy课题组^[4,6]将3-吡啶乙酸(IAA)、*p*-香豆酸(pCA)和咖啡酸(CA)插层到Zn-LHS制得纳米杂化材料。相比ZnAl-LDH-IAA, IAA在Zn-LHS-IAA中释放速率更慢, 这是由于IAA分子中羧基和LHS晶格中未饱和Zn(OH)₃单元配位成键以及高的层板电荷密度共同作用所导致。杂化材料中pCA显现出更高抗氧化活性, Zn-LHS-CA杂化材料的紫外屏蔽能力明显提高。另外, 药物布洛芬和双氯芬酸及农药2,4,5-三氯苯氧基乙酸(2,4,5-T)^[7]、4-(2,4-二氯苯氧基)丁酸(DPBA)^[8]插层Zn-LHS的杂化材料显著提高了缓释效果。

阴离子作为插层客体较易插入LHS层间。然

而, 如何将中性分子引入LHS层间制备杂化材料呢? 目前常采用两种方法: 一种是利用阴离子型表面活性剂如十二烷基苯磺酸钠(DBS)和十二烷基硫酸钠(SDS)等首先柱撑LDH, 然后将中性分子引入层间^[9]; 另一种是利用环糊精(CD)疏水性空腔包结十二烷基苯(DDB)^[10]、药物分子5-氟尿嘧啶(5-FU)、哌啶嗪^[11]等中性分子然后插层LDH。然而有关CD和DBS插层LHS制备杂化材料的系统研究甚少^[12]。本文选择磺丁基醚- β -环糊精(SBE- β -CD)和DBS为客体, 以层状氢氧化锌硝酸盐(Zn-LHS)和氢氧化镍锌硝酸盐(NiZn-LHS)为主体, 采用共沉淀法和离子交换法合成Zn-LHS和NiZn-LHS插层材料, 系统考察客体阴离子浓度、pH值、反应物浓度、晶化温度和时间等因素对杂化材料结构的影响, 优化合成条件, 并对其晶体结构、热稳定和形貌进行表征。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

硝酸锌(AR)和硝酸镍(AR), 天津市科密欧化学试剂有限公司; 氢氧化钠(AR), 天津市北方天医化学试剂厂; 磺丁基醚- β -环糊精(SBE- β -CD), 山东滨州智源生物科技有限公司; 十二烷基苯磺酸钠(DBS)(AR), 中国医药集团上海化学试剂公司。采用D8 Foucas型X-射线衍射仪对样品进行物相分析, Cu K α ($\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$), 管电压40.0 kV, 管电流40.0 mA, 扫描速率为 $6^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 2θ 范围为 $2^\circ \sim 80^\circ$; 用德国Bruker公司Temsom 27型傅立叶变换红外光谱仪测定样品的红外光谱, KBr压片法(样品与KBr质量比为1:100), 测检范围 $4\ 000 \sim 400\ \text{cm}^{-1}$; 用美国IA公司SDT Q600同步热分析仪测定样品的热分解行为, 空气气氛下, 升温速率为 $10\ ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 温度范围为 $20 \sim 800\ ^\circ\text{C}$; 用日本日立公司S-4800型扫描电子显微镜(SEM)上观察样品的形貌尺寸大小分布。

1.2 氢氧化物盐及其插层材料的制备

1.2.1 共沉淀法

Zn-LHS和NiZn-LHS合成: N_2 保护下, 将0.5

$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液滴加到 20 mL $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硝酸锌或 10 mL $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硝酸锌和 10 mL $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硝酸镍混合溶液中,剧烈搅拌,调节 $\text{pH}=6.5$,滴加结束后继续搅拌 0.5 h,之后将浆液转入反应釜于 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 晶化 3 h,产物经过抽滤、洗涤,于烘箱 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥 12 h,样品分别记作 Zn-LHS 和 NiZn-LHS。

Zn-LHS-DBS 合成: N_2 保护下,将 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液和 20 mL $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硝酸锌溶液同时滴加到浓度为 $0.096\sim 0.38\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ DBS 水溶液中,剧烈搅拌,调节 $\text{pH}=6.5$,滴加完毕后继续搅拌 0.5 h,之后将浆液转入反应釜于 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 晶化 3 h,产物经过抽滤、洗涤,于烘箱中 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥 12 h,样品记作 Zn-LHS-DBS。

Zn-LHS-SBE- β -CD 和 NiZn-LHS-SBE- β -CD 合成: N_2 保护下,将分别含 0.2、0.5、0.75 和 1.0 g SBE- β -CD 水溶液和 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液同时滴加到 20 mL $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硝酸锌或 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硝酸锌和 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硝酸镍混合溶液中,剧烈搅拌,控制 $\text{pH}=6.5$,滴加完毕后继续搅拌 0.5 h,之后将浆液转入反应釜于 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 晶化 3 h,产物经过抽滤、洗涤,于烘箱中 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥 12 h,样品分别记作 Zn-LHS-SBE- β -CD 和 NiZn-LHS-SBE- β -CD。

1.2.1 离子交换法

取 0.5 g Zn-LHS 与 1.5 g DBS 在 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 或取 0.5 g NiZn-LHS 与 0.5 g SBE- β -CD 在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 进行交换反应 48 h,控制 $\text{pH}=6.5$,强烈搅拌, N_2 保护,产物经过滤、洗涤,于烘箱中 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥 24 h。

2 结果与讨论

2.1 Zn-LHS-DBS 制备及其超分子结构

首先在 $\text{pH}=6.5$ 、晶化温度 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和时间 3 h 条件下,采用共沉淀法制备一系列不同 DBS 浓度的 Zn-LHS-DBS 插层产物,其 XRD 结果见图 1。由图可知,当 DBS 浓度为 0 时,样品具有典型 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Zn-LHS)层状结构(PDF No.24-1460),其对应的层间距为 0.95 nm。当 DBS 浓度为 $0.019\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,样品仍具有典型单一 Zn-LHS 层状结构,但衍射峰强度明显降低,其层间距略有增大;DBS 浓度为 $0.096\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,样品出现 Zn-LHS-DBS 层状结构,3 个特征衍射峰分别出现在 2θ 为 2.8° 、 5.5° 和 8.4° 附近,对应层间距为 3.15 nm,表明 DBS 离子成功插层;当 DBS 浓度为 0.19、0.23、0.30 和 $0.38\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,样品具有典型单一 Zn-LHS-DBS

结构,但随着 DBS 浓度增大,样品外观呈明显胶状,这可能与过多 DBS 离子在表面被吸附有关。因此,本文选择 DBS 最佳浓度为 $0.23\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

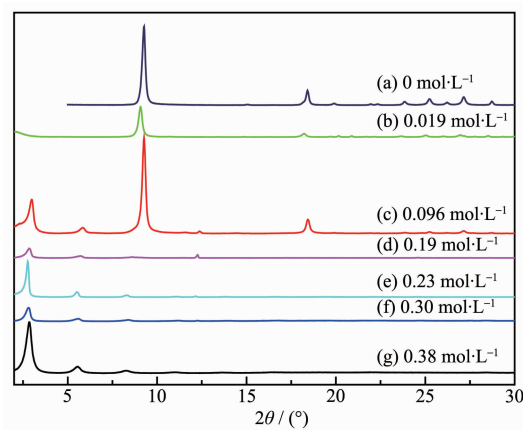


图1 不同 DBS 浓度合成 Zn-LHS-DBS 的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of Zn-LHS-DBS prepared at different concentrations of DBS

其次,选择 DBS 浓度为 $0.23\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,考察不同 pH 值和晶化温度对合成 Zn-LHS-DBS 插层产物结构的影响。由于 pH 值大于 8.0 时,产物将会伴有 ZnO 的生成^[13],因此本实验在晶化温度 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下考察 $\text{pH}=6.0$ 、6.5 和 7.0 对合成产物的影响。结果表明,样品在所研究 pH 值条件下均具有典型单一 Zn-LHS-DBS 结构,但 $\text{pH}=6.5$ 时合成的样品结晶度最好(图未给出)。另外,控制 $\text{pH}=6.5$,在所研究的晶化温度 $60\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围,样品都具有典型单一 Zn-LHS-DBS 层状结构(图未给出)。

此外,采用离子交换法在 30 和 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 制备 Zn-LHS-DBS 插层材料。XRD 结果表明,30 $^{\circ}\text{C}$ 制备样品出现 Zn-LHS-DBS 结构,3 个特征衍射峰分别出现在 2θ 为 2.6° 、 5.1° 和 7.6° 附近,对应层间距为 3.53 nm。此外,样品仍出现 Zn-LHS(见图 2),表明该条件下 Zn-LHS 中 NO_3^- 不能完全被 DBS 离子交换,这与橙 II 在 Zn-LHS 中情况类似^[14],这可能由于 DBS 与 Zn-LHS 晶体边界的层板存在强的相互作用而阻止 DBS 迁移进入层间。当反应温度为 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,体系生成一种半透明的乳状液,这可能是 Zn-LHS 结构破坏生成的 ZnO 分散在 DBS 溶液中。另外,离子交换制备 Zn-LHS-DBS 的层间距要高于共沉淀制备,这可能与 DBS 在层间的排布方式不同有关^[15]。此外,值得指出的是,本文所制备 Zn-LHS-DBS 插层材料的层间距大于 DBS 插层 LDH(2.68 nm)^[9],这与 Zn-LHS 结构中存在四配位锌有关^[16]。通过以上结果可

推断 Zn-LHS-DBS 超分子结构模型。DBS 的长轴方向尺寸约为 1.90 nm^[17], 层板厚度 0.48 nm, 每个锌四面体为 0.26 nm^[14], Zn-LHS-DBS 的通道高度约为 2.15 nm, 因此 DBS 可能以单层(共沉淀合成样品)或双层在 Zn-LHS 层间排列, 长烷基链在层间有一个重叠区域(离子交换法合成样品)(见图 3)。

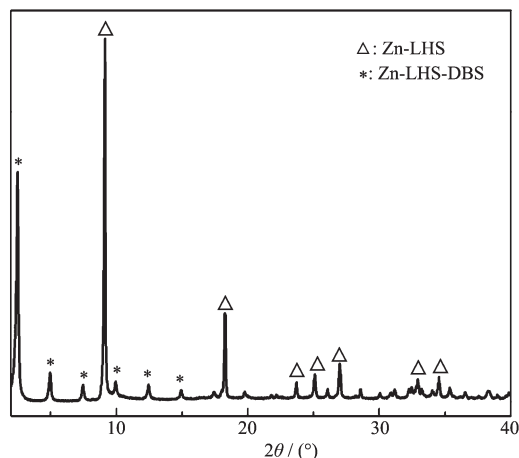


图2 离子交换法合成 Zn-LHS-DBS 的 XRD 谱图

Fig.2 XRD patterns of Zn-LHS-DBS prepared by ion-exchanged method

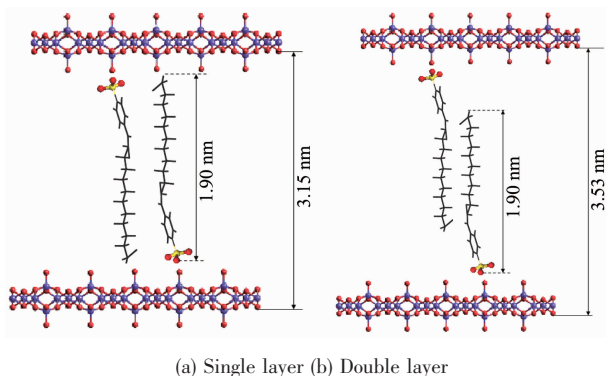


图3 DBS 在 Zn-LHS 层间的排布方式

Fig.3 Arrangement of DBS intercalated into the interlayers of Zn-LHS

2.2 Zn-LHS-SBE- β -CD 制备

首先采用离子交换法将 1.0 g Zn-LHS 和 1.5 g SBE- β -CD 溶于 30 mL 水中, 分别在 30 和 60 °C 进行反应, 制备 SBE- β -CD 插层 Zn-LHS 样品。结果表明, 30 °C 时合成样品在 $2\theta=3.1^\circ$ 附近出现 Zn-LHS-SBE- β -CD 插层材料的特征衍射峰(类似图 2), 但衍射峰强度很弱, 其层间距为 2.85 nm, 这表明有少量 SBE- β -CD 插入层间。但 60 °C 合成样品呈现典型 ZnO 晶型, 这可能与 Zn-LHS 水热稳定性差有关。

由于离子交换法不能将 SBE- β -CD 有效插层

Zn-LHS, 因此本文还采用共沉淀法通过改变 β -CD 用量、NaOH 浓度、pH 值、晶化温度和时间等条件合成 Zn-LHS-SBE- β -CD 插层材料。结果表明, 采用共沉淀法合成的样品中均都存在 Zn-LHS 和 Zn-LHS-SBE- β -CD 两种层状结构, 且后者结构衍射峰强度相对很弱(类似图 2)。总之, 采用离子交换法和共沉淀法都不能有效合成单一 Zn-LHS-SBE- β -CD, 这是因为一方面与 β -CD 分子结构呈空心圆筒型有关, 另一方面与 Zn-LHS 水热稳定性差有关, 因为在较高温度下 Zn-LHS 将转变为 ZnO。

2.3 NiZn-LHS-SBE- β -CD 制备及其超分子结构

首先取 0.5 g NiZn-LHS 与不同用量 SBE- β -CD 在 60 °C 进行交换反应, 得到 NiZn-LHS-SBE- β -CD 插层材料, 其 XRD 结果见图 4。图 4(a) 为 NiZn-LHS, 具有单一晶相六方结构^[18], (001) 和 (002) 面衍射峰 2θ 分别在 9.6°、19.4° 附近, 对应层间距为 0.92 nm。图 4(b~e) 中均出现了 NiZn-LHS- β -CD 层状结构, 3 个特征衍射峰 2θ 分别在 3.9°~4.2°、7.7°~7.9° 和 12.0°~12.1° 范围, 对应层间距为 2.12~2.25 nm, 表明 SBE- β -CD 成功插入层间。NiZn-LHS 和 NiZn-LHS-SBE- β -CD 在 $2\theta>30^\circ$ 衍射峰位置类似, 其对应为 (a~b) 面的衍射峰。另外, 所做样品均在 10.0° 附近出现衍射峰(图中点虚线所示), 其强度随 SBE- β -CD 用量增加先减小而后基本不变, 其对应结构应为 NiZn-LHS, 这是由于 NiZn-LHS 中 NO_3^- 不能完全被交换所致, 这也可通过后面红外光谱分析结果所证实。另外, NO_3^- 存在可能是由于空间位阻导致 SBE- β -CD 不能

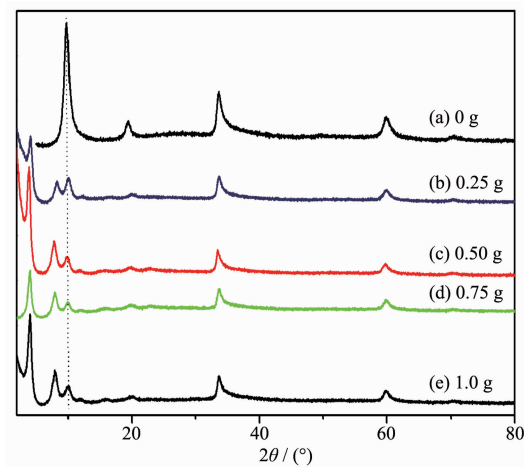


图4 不同用量 SBE- β -CD 合成 NiZn-LHS-SBE- β -CD 的 XRD 谱图

Fig.4 XRD patterns of Zn-LHS- β -CD prepared at different mass of SBE- β -CD

完全中和四配位锌产生的正电荷,还需要少量 NO_3^- 来补偿。类似现象也出现在萘普生插层 MgAl-LDH [19]。

由此,根据 XRD 结果和 $\text{SBE-}\beta\text{-CD}$ 的分子结构可推断出 $\text{NiZn-LHS-SBE-}\beta\text{-CD}$ 结构模型。由于 $\text{SBE-}\beta\text{-CD}$ 的大口端尺寸为 1.53 nm,小口端尺寸为 0.78 nm,平放高度为 0.78 nm [20],而插层产物的层间距为 2.25 nm,扣除层板厚度 0.48 nm 和 2 个锌四面体 0.52 nm,层间距为 1.25 nm,根据尺寸匹配及电荷平衡原则, $\text{SBE-}\beta\text{-CD}$ 可能以平行层板的方向位于层间。其插层结构示意图见图 5 所示。

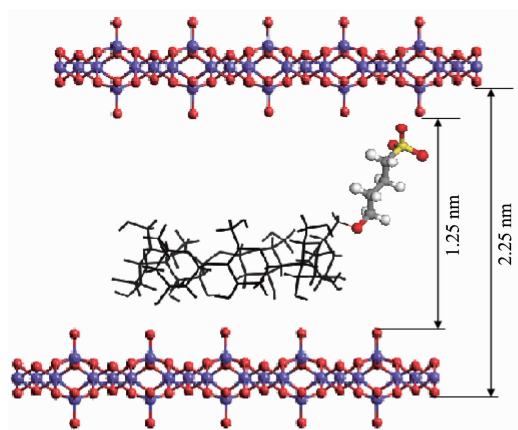


图 5 $\text{SBE-}\beta\text{-CD}$ 在 NiZn-LHS 层间的排布方式

Fig.5 Arrangement of $\text{SBE-}\beta\text{-CD}$ intercalated into the interlayers of NiZn-LHS

2.4 红外光谱分析

Zn-LHS 、 DBS 和 Zn-LHS-DBS 红外光谱图见图 6。图 6a 为 Zn-LHS 红外光谱图,其出现各类峰位置与文献 [4] 相吻合: 3487 cm^{-1} 为层板羟基的伸缩振动 ν_{OH} , 3579 cm^{-1} 处尖的吸收峰应为晶格中羟基的伸缩振动 [21], 1640 cm^{-1} 处较弱吸收峰为水分子的弯曲振动 $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$, 在 1375 cm^{-1} 处强的吸收峰为层间 NO_3^- 的伸缩振动。图 6b 为 DBS 的红外光谱图, 3480 cm^{-1} 处吸收峰是层板及层间缔合羟基的伸缩振动 ν_{OH} , 2957 、 2926 和 2855 cm^{-1} 为烷基链中 C-H 的伸缩振动 $\nu_{\text{C-H}}$, 这表明碳链为全反式构象 [22], $1600\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ 间的吸收峰来自苯环的骨架振动 $\nu_{\text{C=C}}$, 1195 、 1131 cm^{-1} 处吸收峰分别为 S=O 的不对称振动 $\nu_{\text{as(S=O)}}$ 和对称振动 $\nu_{\text{s(S=O)}}$, 1043 、 1012 cm^{-1} 处的吸收峰来自苯环中 C-H 振动 $\nu_{\text{C-H}}$ [12], 833 cm^{-1} 处的吸收峰是 S-O 振动 $\nu_{\text{S-O}}$ 。图 6c 为 Zn-LHS-DBS 的红外光谱,与 a 和 b 相比,在 3480 cm^{-1} 出现一个宽峰,这是由于 DBS 中磺酸根与层板羟基发生作用而

改变它们的振动模式;层间 NO_3^- 特征吸收峰消失,同时出现 DBS 特征吸收峰, $890\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 范围出现层板金属键 M-O-M 的吸收峰。很明显, DBS 插入 Zn-LHS 层间后,仍保持了原有的结构形态。此外,图 6c 中 $\nu_{\text{as(S=O)}}$ 出现在 1181 cm^{-1} ,向低波数移动 14 cm^{-1} ,表明 DBS 与 Zn-LHS 层板间相互作用增强 [23],这表明层板与 DBS 离子之间存在超分子作用包括静电和氢键作用。

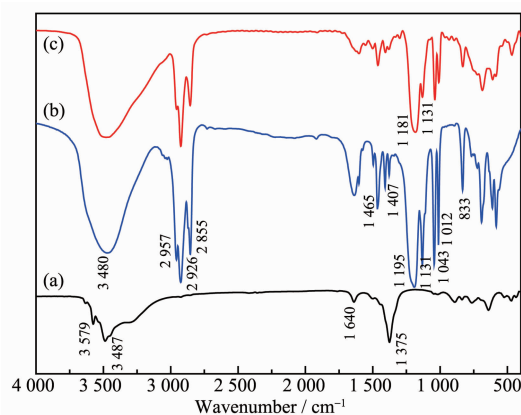


图 6 Zn-LHS 、 DBS 和 Zn-LHS-DBS 的 FTIR 谱图

Fig.6 FTIR spectra of Zn-LHS (a), DBS (b) and Zn-LHS-DBS (c)

NiZn-LHS 、 $\text{SBE-}\beta\text{-CD}$ 、 $\text{Zn-LHS-SBE-}\beta\text{-CD}$ 和 $\text{NiZn-LHS-SBE-}\beta\text{-CD}$ 红外光谱图见图 7。从图 7a 中 $\text{SBE-}\beta\text{-CD}$ 谱图可观察到,在 3427 cm^{-1} 处出现宽而强吸收峰为羟基和物理吸附水的伸缩振动 [24], 2933 cm^{-1} 出现 CH_2 伸缩振动峰, 1189 cm^{-1} 处吸收峰为 S=O 的伸缩振动,在 1644 cm^{-1} 处出现吸收峰为物理吸附水弯曲振动, 1166 、 1045 、 951 cm^{-1} 出现环糊精中糖单元的 C-O 和 C-O-C 和环的 C-O-C 伸缩振动峰 [24]。从图 7b 中 $\text{Zn-LHS-SBE-}\beta\text{-CD}$ 谱图可明显观察到 $\text{SBE-}\beta\text{-CD}$ 在 2925 、 1183 、 1161 、 1043 cm^{-1} 处特征峰。然而,图 7b 中 1384 cm^{-1} 处仍出现层间 NO_3^- 特征吸收峰,且强度很大,这再次说明只有少量 $\text{SBE-}\beta\text{-CD}$ 插层 Zn-LHS 中。另外,图 7e 中 NiZn-LHS 出现各类峰与 Zn-LHS 基本一致。图 7d 中 $\text{NiZn-LHS-SBE-}\beta\text{-CD}$ 谱图中可明显观察到 $\text{SBE-}\beta\text{-CD}$ 特征峰位置: 2930 、 1187 、 1165 、 1044 cm^{-1} , 同时在 1384 cm^{-1} 出现 NO_3^- 特征吸收峰 (图中点线所示),其强度很弱,这说明 NiZn-LHS 层间 NO_3^- 不能完全被 $\text{SBE-}\beta\text{-CD}$ 取代。另外, $880\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 范围出现 NiZn-LHS 层板金属键 M-O-M 吸收峰。此外,还发现,插层后 $\text{SBE-}\beta\text{-CD}$ 特征峰位置略向低波数移

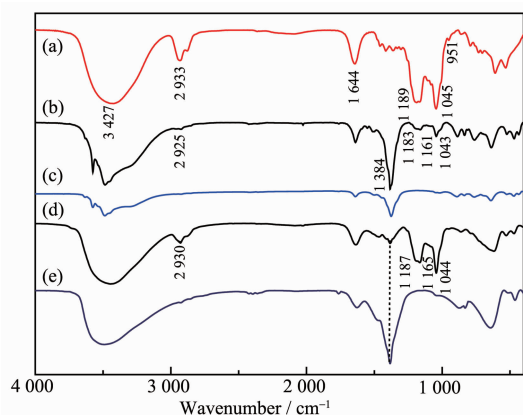


图 7 SBE- β -CD、Zn-LHS-SBE- β -CD、Zn-LHS、NiZn-LHS-SBE- β -CD 和 NiZn-LHS 的 FTIR 谱图

Fig.7 FTIR spectra of SBE- β -CD (a), Zn-LHS-SBE- β -CD (b), Zn-LHS (c), NiZn-LHS-SBE- β -CD (d) and NiZn-LHS (e)

动,且在 Zn-LHS 中程度更大些,这是由于层板与 SBE- β -CD 离子之间存在超分子作用而造成。

2.5 热稳定性分析

图 8 给出 Zn-LHS、DBS 和 Zn-LHS-DBS 的 TG/DTA 曲线。从图 8b 中 Zn-LHS 的 DTA 曲线在 300 $^{\circ}\text{C}$ 之前出现一些吸热峰 (120、160、210 和 270 $^{\circ}\text{C}$) (见图 8b 中插入图),这与文献一致^[25]。120~210 $^{\circ}\text{C}$ 间吸热峰归于吸附水和结晶水的脱除,270 $^{\circ}\text{C}$ 处吸热峰伴随着层板羟基及层间 NO_3^- 的脱除,并失去其层状结构,形成最终产物 ZnO(XRD 证实)。DBS 的 TG 曲线在 335~480 $^{\circ}\text{C}$ 为 DBS 的分解过程,在 DTA 曲线上对应着 2 个放热峰(390、469 $^{\circ}\text{C}$);在 640~787 $^{\circ}\text{C}$ 归于 DBS 的燃烧过程,对应 1 个强放热峰(708 $^{\circ}\text{C}$)。Zn-LHS-DBS 的 DTA 曲线有 3 个明显峰:160 $^{\circ}\text{C}$ 处吸热峰对应于氢氧化物盐表面吸附水和结晶水的脱除;450 $^{\circ}\text{C}$ 处放热峰对应 DBS 分解;550 $^{\circ}\text{C}$ 处强放热峰对应于 DBS 燃烧。对比可发现,插层后 DBS 分解温度提高约 60 $^{\circ}\text{C}$ 。另外,相比 DBS 在 MgAl-LDH 中插层^[26],DBS 在 Zn-LHS 层间具有更高的热稳定性。

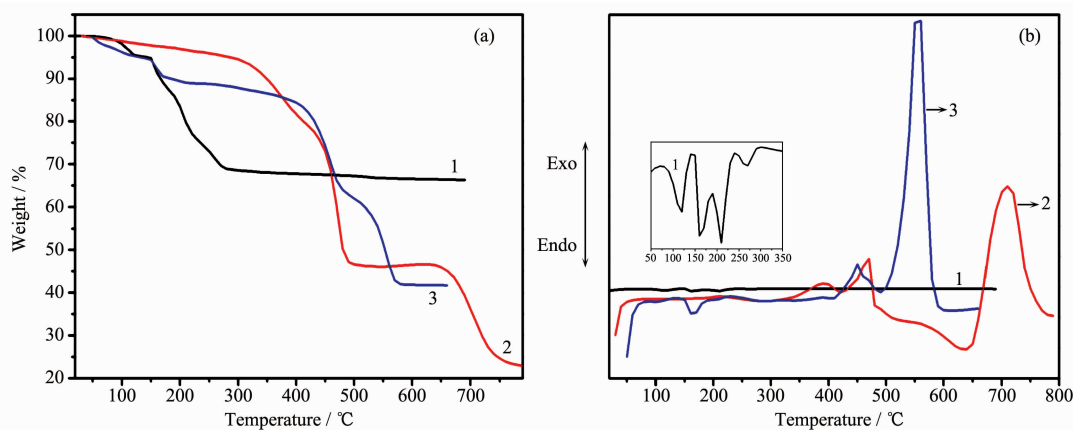


图 8 Zn-LHS、DBS 和 Zn-LHS-DBS 的 TG/DTA 曲线

Fig.8 TG (a) and DTA (b) curves of Zn-LHS (1), DBS (2) and Zn-LHS-DBS (3)

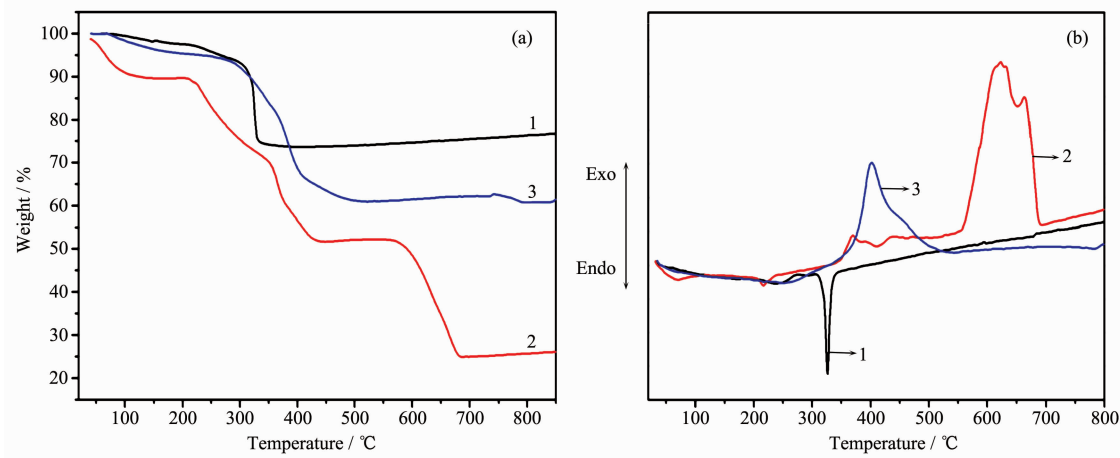


图 9 NiZn-LHS、SBE- β -CD 和 NiZn-LHS-SBE- β -CD 的 TG/DTA 曲线

Fig.9 TG (a) and DTA (b) curves of NiZn-LHS (1), SBE- β -CD (2) and NiZn-LHS-SBE- β -CD (3)

图9给出NiZn-LHS、SBE- β -CD和NiZn-LHS-SBE- β -CD的TG/DTA曲线。NiZn-LHS有2个明显失重平台:第一个平台(170~270℃)对应于NiZn-LHS中结晶水脱除,在DTA对应1个吸热峰(237℃);第二个平台(300~345℃)对应于NiZn-LHS层板羟基及层间 NO_3^- 脱除,在DTA对应1个强吸热峰(326℃),而这2个吸热峰位置明显滞后于Zn-LHS,文献^[18]中也有类似现象。SBE- β -CD有4个失重平台:第一个平台(30~100℃)是SBE- β -CD吸附水和空间水的脱除引起;第二个平台(200~270℃)归属于SBE- β -CD熔融过程,在DTA曲线上对应着1个吸热峰(216℃);第三个平台(350~430℃)归于SBE- β -

CD分解过程,在DTA曲线上对应着1个放热峰(360℃);第四个平台(540~690℃)属于SBE- β -CD完全燃烧过程。从NiZn-LHS- β -CD的DTA曲线可看出:248℃归属于层板羟基脱除和环糊精熔融过程;400℃处强放热峰是由于SBE- β -CD分解和燃烧引起。对比可发现,插层后SBE- β -CD分解温度提高约40℃,表明插层后SBE- β -CD的热稳定性显著提高。

2.6 SEM分析

图10为Zn-LHS-DBS和NiZn-LHS- β -CD的SEM图。Zn-LHS-DBS和NiZn-LHS- β -CD均显现出典型的片状结构,NiZn-LHS- β -CD晶粒尺寸为50~100 nm,Zn-LHS-DBS晶粒尺寸为100~250 nm。

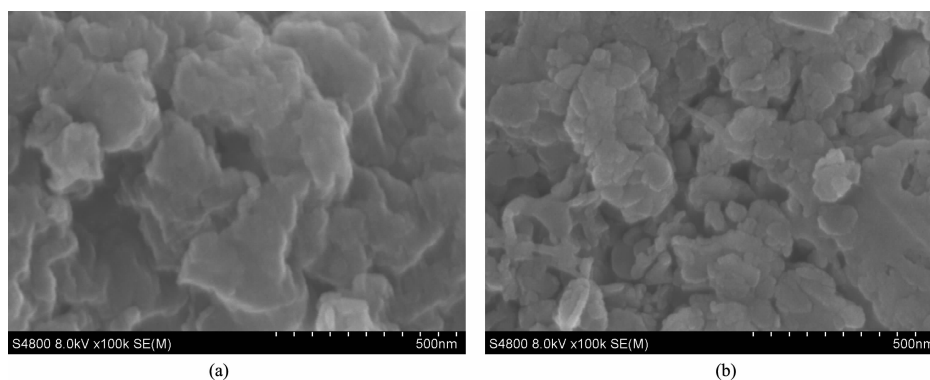


图10 Zn-LHS-DBS和NiZn-LHS- β -CD的SEM图

Fig.10 SEM images of Zn-LHS-DBS (a) and NiZn-LHS- β -CD (b)

3 结论

采用共沉淀法在DBS浓度为0.19~0.38 mol·L⁻¹、pH=6.0~7.0和水热温度60~100℃条件下成功合成晶型单一且结构完整Zn-LHS-DBS,其层间距为3.15 nm,大于文献中LDH-DBS,这与Zn-LHS结构中具有四配位锌有关。采用离子交换法可合成结构完整的NiZn-LHS-SBE- β -CD,对应层间距2.12~2.25 nm。另外,层间仍存在少量 NO_3^- ,这可能由于位阻导致SBE- β -CD不能完全中和四配位锌带来的正电荷,还需少量 NO_3^- 来补偿。无论离子交换还是共沉淀法都不能合成单一晶型Zn-LHS-SBE- β -CD,这可能与SBE- β -CD分子结构以及Zn-LHS水热稳定性差有关。此外,热稳定分析表明DBS和SBE- β -CD在氢氧化物盐层间具有较高的热稳定性,这是由于氢氧化物盐层板和客体存在超分子作用所导致。

参考文献:

[1] Arizaga G G C. *J. Solid State Chem.*, **2012**,**185**:150-155

[2] Demel J, Kubát P, Jirka I, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2010**, **114**:16321-16328
 [3] Rojas R, Giacomelli C E. *Colloid Surf. A*, **2013**,**419**:166-173
 [4] Yang J H, Han Y S, Park M, et al. *Chem. Mater.*, **2007**,**19**: 2679-2685
 [5] Biswick T D, Park H, Shul Y G, et al. *J. Phys. Chem. Solids*, **2010**,**71**:647-649
 [6] Biswick T, Park D H, Choy J H. *J. Phys. Chem. Solids*, **2012**, **73**:1510-1513
 [7] Bull R M R, Markland C, Williams G R, et al. *J. Mater. Chem.*, **2011**,**21**:1822-1828
 [8] Hussein M Z, Hashim N, Yahaya A H, et al. *Solid State Sci.*, **2010**,**12**:770-775
 [9] Wang B, Zhang H, Evans David G, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2005**,**92**:190-196
 [10] Liu X L, Wei M, Wang Z L, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, **112**:17517-17524
 [11] Nakayama H, Kuwano K, Tsuchiko M. *J. Phys. Chem. Solids*, **2008**,**69**:1552-1555
 [12] Rajamathi J T, Ravishankar N, Rajamathi M. *Solid State Sci.*, **2005**,**7**:195-199

- [13] bin Hussein M Z, Ghotbi M Y, Yahaya A H, et al. *Solid State Sci.*, **2009**, **11**:368-375
- [14] Marangoni R, Ramos L P, Wypych F. *J. Colloid Interface Sci.*, **2009**, **330**:303-309
- [15] XING Fang-Fang(邢方方), NI Zhe-Ming(倪哲明), WANG Ping(王平), et al. *Acta Chim. Sin.*(化学学报), **2007**, **65**(23): 2738-2742
- [16] Newman S P, Jones W C. *J. Solid State Chem.*, **1999**, **148**: 26-40
- [17] Quan Z L, Yang H, Zheng B, et al. *Colloid Surf. A*, **2009**, **348**:164-169
- [18] Rojas R, Ángeles Ulibarri M, Barriga C, et al. *Appl. Clay Sci.*, **2010**, **49**:176-181
- [19] del Arco M, Gutiérrez S, Martín C, et al. *J. Solid State Chem.*, **2004**, **177**:3954-3962
- [20] Wang J, Wei M, Rao G Y, et al. *Solid State Chem.*, **2004**, **177**:366-371
- [21] Cursino A C T, Gardolinski da Costa Gardolinski J E F. *J. Colloid Interface Sci.*, **2010**, **347**:49-55
- [22] MacPhail R A, Strauss H L, Snyder R G, et al. *J. Phys. Chem.*, **1984**, **88**:334-341
- [23] Moujheid E M, Inacio J, Besse J P, et al. *Micro. Meso. Mater.*, **2003**, **57**:37-46
- [24] Pérez-Ramírez J, Mul G, Kapteijn F, et al. *J. Mater. Chem.*, **2001**, **11**:821-830
- [25] Wypych F, Arízaga G G C, da Costa Gardolinski J E F. *J. Colloid Interface Sci.*, **2005**, **283**:130-138
- [26] WANG Bin(王斌). *Thesis for the Master's Degree of Beijing University of Chemical Technology*(北京化工大学硕士毕业论文), **2005**.