

正丁醇/水混合溶剂中一步合成 NO_3 -LDH 的研究

黄改玲¹ 孙迎迎¹ 陈风华¹ 马淑兰²

(1. 郑州轻工业学院 材料与化学工程学院, 郑州 450002; 2. 北京师范大学 化学学院, 北京 100875)

摘要:以尿素为沉淀剂,正丁醇/水混合液为溶剂,采用水热法直接合成层状双金属氢氧化物 $\text{ZnAl}-\text{NO}_3$ -LDHs。通过 X 射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、扫描电镜(SEM)和元素分析(CHN)等对所得样品进行表征,证明在尿素存在条件下, NO_3^- 进入 LDHs 层间;XRD、SEM 结果和丁达尔现象显示所得 NO_3 -LDHs 可在甲酰胺溶液中剥离。对尿素存在条件下形成 NO_3 -LDH 而非 CO_3 -LDH 的机理进行了探讨。以氯化盐和硫酸盐为原料,采用本文方法成功合成了 Cl -LDH 和 SO_4 -LDH, 此研究结果可为制备不同阴离子插层的 LDHs 提供一种简单直接的方法。

关键词:硝酸根型层状双金属化合物(NO_3 -LDHS); 正丁醇/水; 剥离; 生长机理

中图分类号: O643.3 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2017.06.009

引言

层状双金属氢氧化物(LDHs)是一类阴离子型层状化合物,其化学式为 $[\text{M}(\text{II})_{1-x}\text{M}(\text{III})_x(\text{OH})_2]^{x+}[(\text{X}^{n-})_{x/n}] \cdot m\text{H}_2\text{O}$,其中 X^{n-} 表示层间阴离子,如 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 HPO_4^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- 等^[1]。由于 LDHs 具有特殊的层状结构,在一些溶剂中可实现剥离^[2],而所得带正电的纳米片通过再配列^[3]或 layer-by-layer^[4]的方法可组装成 LDH 基复合材料。这些复合材料在不同领域都有着重要应用,如用于催化剂、电极材料、薄膜、吸附剂和生物无机杂化材料等^[5-6]。

在特定的溶剂中,大量溶剂分子侵入 LDH 层间会弱化层间的吸引导致 LDHs 层板的相互分离从而得到 LDHs 纳米片^[7]。如十二烷基磺酸根(DDS^-)插层的 DDS -LDHs 在丁醇或 CCl_4 中剥离^[8],glycine-LDHs 和 NO_3 -LDHs 在甲酰胺(DMF)中剥离^[9], CO_3 -LDHs 在 DMF/乙醇混合溶液中剥离^[10],以及甲醇和乳酸插层的 methoxide-LDHs 和 lactate-LDHs 在水溶液中剥离^[11]。其中, NO_3 -LDHs 在甲酰胺中剥

离是使用较为普遍的方法,其操作简单,所得 LDHs 纳米片品质也较好。到目前为止,主要有两种途径获得 NO_3 -LDHs:(1)利用 LDHs 的离子交换性质,采用“酸盐法”即加入稀硝酸和 NaNO_3 混合液,使 NO_3^- 交换到 LDHs 层间^[12-13];(2)氮气保护下,在金属硝酸盐溶液中逐滴加入稀 NaOH 控制 pH 值,通过共沉淀方法得到 NO_3 -LDHs^[14-15]。酸盐法制备 NO_3 -LDHs 过程复杂且需消耗大量硝酸盐,氮气保护法合成的 NO_3 -LDHs 颗粒小,团聚严重,所得纳米片品质较差。因此,探索更简单可行的 NO_3 -LDHs 合成方法具有重要意义。

本文以尿素为沉淀剂,正丁醇/水混合液为溶剂,采用水热方法直接合成了粒度均一、分散性好的 NO_3 -LDH。所得产品通过 X 射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)和元素分析仪(CHN)进行表征,确定形成层间为 NO_3^- 的 LDH。对生成物为 NO_3 -LDH 而非 CO_3 -LDH 的机理进行了探讨。所制备的 NO_3 -LDH 可在甲酰胺溶液中剥离得到 LDH 纳米片。为扩展该方法,分别用氯盐和硫酸盐为原料,成功制备出 Cl -LDH 和 SO_4 -LDH,说明该合成方法具有一定的普适性。

1 实验部分

1.1 实验材料

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlCl}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 , 尿素,无

收稿日期: 2017-05-19

基金项目: 河南省高校科技创新人才支持计划(15HASTIT048); 河南省科技厅基础与前沿技术研究项目(162300410216); 河南省高等学校青年骨干教师资助计划(2015GGJS-181)

第一作者: 女,1981年生,博士

E-mail: glhuang99@126.com

水乙醇, 正丁醇, 天津市科密欧化学试剂有限公司。所有化学试剂均为分析纯。实验用水为实验室自制去离子水。

1.2 LDHs 的合成

本文采用水热法合成不同阴离子插层的 ZnAl-LDHs 。以尿素为碱源, 称取一定量的金属盐溶解在去离子水或正丁醇/水混合溶液中, 然后在一定温度下加热回流。具体过程如下: 在 250 mL 的三口瓶中加入 200 mL 正丁醇/水混合溶液, $V(\text{正丁醇})/V(\text{水}) = 3$, 其中 Zn^{2+} 浓度为 10 mmol/L, Al^{3+} 浓度为 5 mmol/L, 尿素浓度为 35 mmol/L; 然后在磁力搅拌下 100 °C 油浴加热 24 h; 将所得白色沉淀过滤, 并用去离子水和无水乙醇洗涤数次, 70 °C 干燥 3 h。以 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为试剂合成的 LDH 记为 $\text{ZnAl-NO}_3\text{-LDH(N)-M}$ 。采用同样的合成方法, 以 $\text{AlCl}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 ZnCl_2 为试剂合成的 LDH 记为 ZnAl-Cl-LDH(Cl)-M , 以 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为试剂合成的 LDH 记为 $\text{ZnAl-SO}_4\text{-LDH(S)-M}$ 。采用上述方法, 以硝酸盐为原料在纯水溶液中合成的 LDH 记作 $\text{ZnAl-CO}_3\text{-LDH(N)-W}$ 。

1.3 $\text{ZnAl-NO}_3\text{-LDH}$ 的剥离

称取 0.05 g $\text{ZnAl-NO}_3\text{-LDH(N)-M}$ 白色粉末, 加入 200 mL 甲酰胺, 将得到的悬浮液缓慢搅拌 12 h, 获得半透明胶体悬浮液。将该悬浮液以 10000 r/min 转速进行离心, 得到纳米片胶体。

1.4 测试与表征

X 射线衍射测试采用德国 Bruker D8 型 X 射线衍射仪(德国布鲁克公司), $\text{Cu-K}\alpha$ 辐射, 扫描速率 $0.5(^{\circ})/\text{min}$, 2θ 范围 $5^{\circ} \sim 70^{\circ}$ 。傅里叶变换红外光谱(FT-IR)分析采用 KBr 压片法在 Bruker Tensor 27 型红外光谱仪上完成, 室温下扫描范围 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 。样品的形貌和结构采用 JEOL 2011 透射电子显微镜(日本日立公司)表征。采用带有 X 射线能谱(EDS)探测器的 S-4800 型扫描电子显微镜(日本日立公司)对样品进行 SEM 扫描。将材料粉末用浓硝酸溶解后, 采用电感耦合等离子谱(ICP)测定其中金属离子、氯和硫的含量; 材料粉末中 C、H、N 元素含量采用元素分析仪(CHN)测量。

2 结果与讨论

2.1 $\text{NO}_3\text{-LDH}$ 的化学组成

$\text{ZnAl-CO}_3\text{-LDH(N)-W}$ 和 $\text{ZnAl-NO}_3\text{-LDH(N)-M}$ 的 XRD 谱图和 FT-IR 谱图如图 1、2 所示。

由图 1 可以看出, $\text{ZnAl-CO}_3\text{-LDH(N)-W}$ 样品在 $2\theta = 11.5^{\circ}$ 时出现强的衍射峰, $d_{(003)} = 0.75 \text{ nm}$, 这与文献中报道的 $\text{CO}_3\text{-LDHs}$ 层间距一致(JCPDS: 48-1023)^[16]。结合相应的 FT-IR 谱图(图 2), 在 1360 cm^{-1} 处出现 CO_3^{2-} 的特征谱带^[17]。值得注意的是, $\text{ZnAl-NO}_3\text{-LDH(N)-M}$ 样品在 $2\theta = 10.0^{\circ}$ 的衍射峰对应 $d_{(003)} = 0.90 \text{ nm}$, 与文献报道的 $\text{NO}_3\text{-LDHs}$ 的层间距相近^[18]。结合其 FT-IR 谱图, 在 1386 cm^{-1} 处观察到 NO_3^- 的特征谱带, 确认为 NO_3^- 插入到 LDH 层间^[19]。此外, 在 1360 cm^{-1} 处也出现了 CO_3^{2-} 的特征谱带, 但样品的元素分析结果表明 C 含量不高(约为 0.60%), 原因是红外检测对 CO_3^{2-} 非常灵敏。根据 ICP 和 CHN 测试结果, 所制备的 $\text{NO}_3\text{-LDH}$ 化学组成为 $[\text{Zn}_{0.60} \text{Al}_{0.40} (\text{OH})_2] [(\text{CO}_3)_{0.07} (\text{NO}_3)_{0.26} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 。

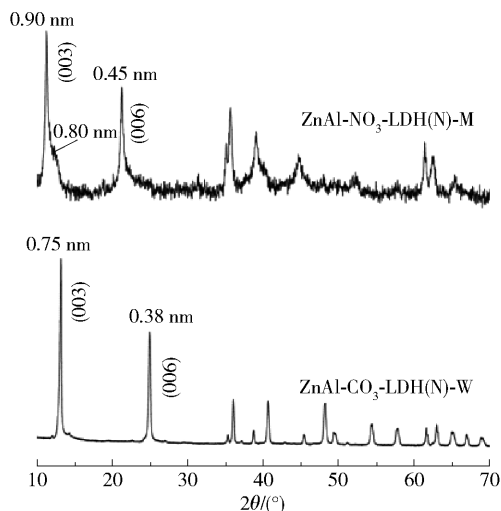


图1 $\text{ZnAl-CO}_3\text{-LDH(N)-W}$ 和 $\text{ZnAl-NO}_3\text{-LDH(N)-M}$ 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of $\text{ZnAl-CO}_3\text{-LDH(N)-W}$ and $\text{ZnAl-NO}_3\text{-LDH(N)-M}$

2.2 LDHs 样品的微观形貌

图 3(a) 是以纯水为溶剂合成的 $\text{CO}_3\text{-LDH}$ 的 SEM 图。从图中可以看出, 所得 LDH 呈片状六边形, 尺寸约为 $7 \mu\text{m}$ 。当使用正丁醇/水作为溶剂时, 所得的 $\text{NO}_3\text{-LDH}$ 颗粒粒径减小到约 $3 \mu\text{m}$, 并且颗粒大小均一, 呈“沉积岩”状(图 3(b))。

2.3 $\text{NO}_3\text{-LDHs}$ 的形成机理

$\text{CO}_3\text{-LDHs}$ 的合成普遍采用均匀沉淀法, 即以尿素作为沉淀剂在水溶液中合成。这是因为在水溶液中, 随反应温度的升高, 尿素会发生如式(1)~(3)所示的水解反应^[20-21], 提供 LDH 形成所需要

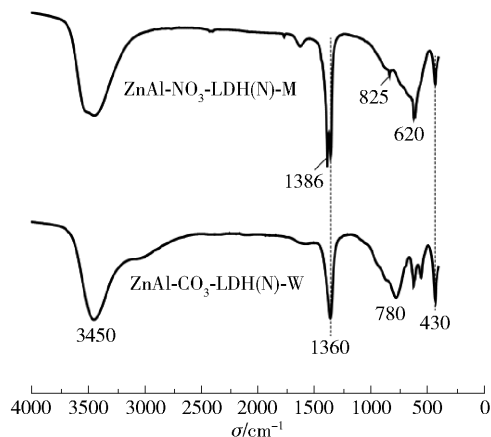
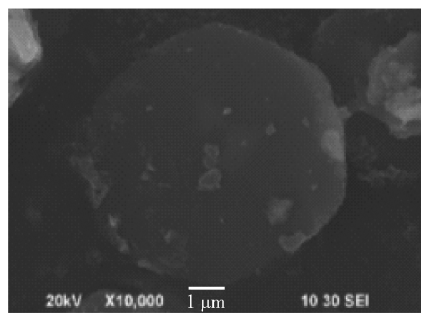
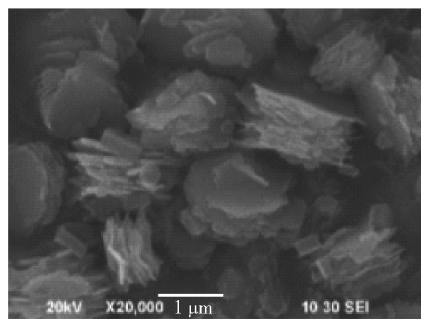


图2 ZnAl- CO_3 -LDH(N)-W 和 ZnAl- NO_3 -LDH(N)-M 的 FT-IR 图谱

Fig. 2 FT-IR spectra of ZnAl- CO_3 -LDH(N)-W and ZnAl- NO_3 -LDH(N)-M



(a) ZnAl- CO_3 -LDH(N)-W

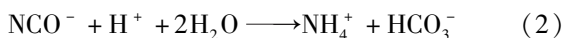
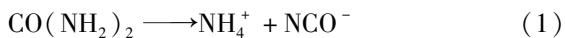


(b) ZnAl- NO_3 -LDH(N)-M

图3 LDHs 样品的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of LDHs

的碱性。由于尿素水解过程中有 CO_3^{2-} 产生,因此在尿素存在的情况下通常得到的产物为 CO_3 -LDHs。



本文使用尿素作为沉淀剂,在正丁醇/水混合液中直接合成 NO_3 -LDH。为什么在尿素(尿素是 CO_3^{2-} 的来源)存在的情况下,是 NO_3^- 进入 LDH 层

间而非 CO_3^{2-} ? 对此本文进行了如下探究。

以正丁醇/水混合液为溶剂时,由于正丁醇微溶于水且密度比水小,正丁醇/水混合液会出现明显的界面,所以正丁醇溶液在上层,水在下层(图 4(a))。首先,推测在该实验条件下,尿素与正丁醇反应生成了碳酸酯而未产生 CO_3^{2-} 阴离子。图 4(b)是上层正丁醇溶液分别在反应时间 $t=0$ min 和 $t=1440$ min 时的 FT-IR 谱图。当反应进行 24 h 后,在 2960 cm^{-1} 、 1460 cm^{-1} 、 1382 cm^{-1} 、 2828 cm^{-1} 和 2860 cm^{-1} 处分别观察到了一 CH_3 和一 CH_2 —的特殊振动谱带,这与 $t=0$ min 时的结果是一致的。但并未在 1750 cm^{-1} 处出现 $\text{C}=\text{O}$ 的振动谱带,说明尿素与正丁醇并没有生成碳酸酯。图 4(c)是下层水溶液 pH 值随反应时间的变化曲线。从图中可以看出随着反应的进行,溶液 pH 值逐渐升高,说明尿素确实发生了水解反应,并且在 $t=600$ min 时观察到有沉淀生成。但是很显然之后的水解速度极慢,溶液 pH 值从 6 非常缓慢地增加到 7 左右,这可能与反应温度(94°C)比纯水溶液低所致(两种物质共沸物的沸点比两者都低)。因此推测,由于反应温度比纯水低,尿素水解速度慢,造成 CO_3^{2-} 的量不够多,难以生成 CO_3 -LDH。因而,在大量 NO_3^- 存在的情况下,生成了 NO_3 -LDH。

2.4 NO_3 -LDH 的剥离现象

对所制备的 ZnAl- NO_3 -LDH(N)-M 在甲酰胺溶液中进行剥离研究。如图 5 所示,将 ZnAl- NO_3 -LDH(N)-M 粉末加入到甲酰胺中,所得悬浊液为胶体,并且显示丁达尔现象。图 5(a)是将悬浮液离心后所得胶体的 XRD 图,可以看出代表 NO_3 -LDH 的(001)衍射面的衍射峰未出现^[17],表明 ZnAl- NO_3 -LDH(N)-M 在甲酰胺中发生剥离。从图 5(c)可看出,颗粒衬度比较黑,显然电子无法透射,说明颗粒较厚。图 5(d)是 ZnAl- NO_3 -LDH(N)-M 在甲酰胺中剥离后的 TEM 图,颗粒衬度较浅,说明 LDH 在甲酰胺中剥离形成几百纳米厚的二维 LDH 纳米片。从图中可以看出,所得到的纳米片比较大,约为 $1\text{ }\mu\text{m}$ 。

2.5 Cl -LDH 和 SO_4 -LDH 的合成

为探究 2.3 节所推测的形成机理是否具有普遍性,采用同样的方法尝试合成其他阴离子插层的 LDHs。采用相同方法分别制备了 Cl^- 插层的 Cl -LDH 和 SO_4^{2-} 插层的 SO_4 -LDH。图 6 是 ZnAl- Cl -LDH(Cl)-M 和 ZnAl- SO_4 -LDH(S)-M 的 XRD 谱图和相应的 FT-IR 谱图。以 $\text{AlCl}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 ZnCl_2 作

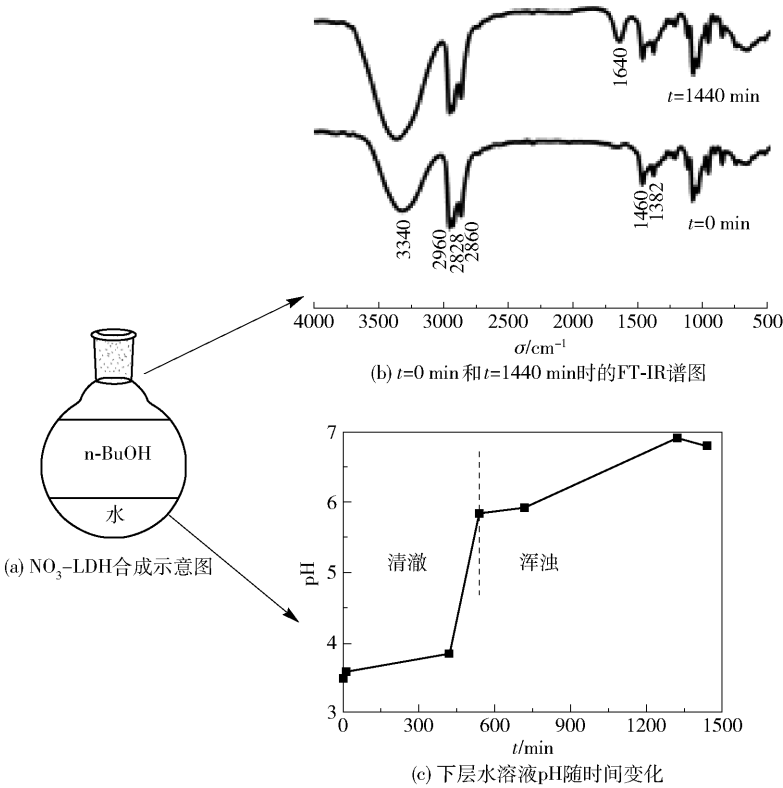


图 4 $\text{NO}_3\text{-LDH}$ 制备过程中的 FT-IR 和 pH 值监测

Fig.4 Changes in FT-IR spectra and pH during the preparation of $\text{NO}_3\text{-LDH}$

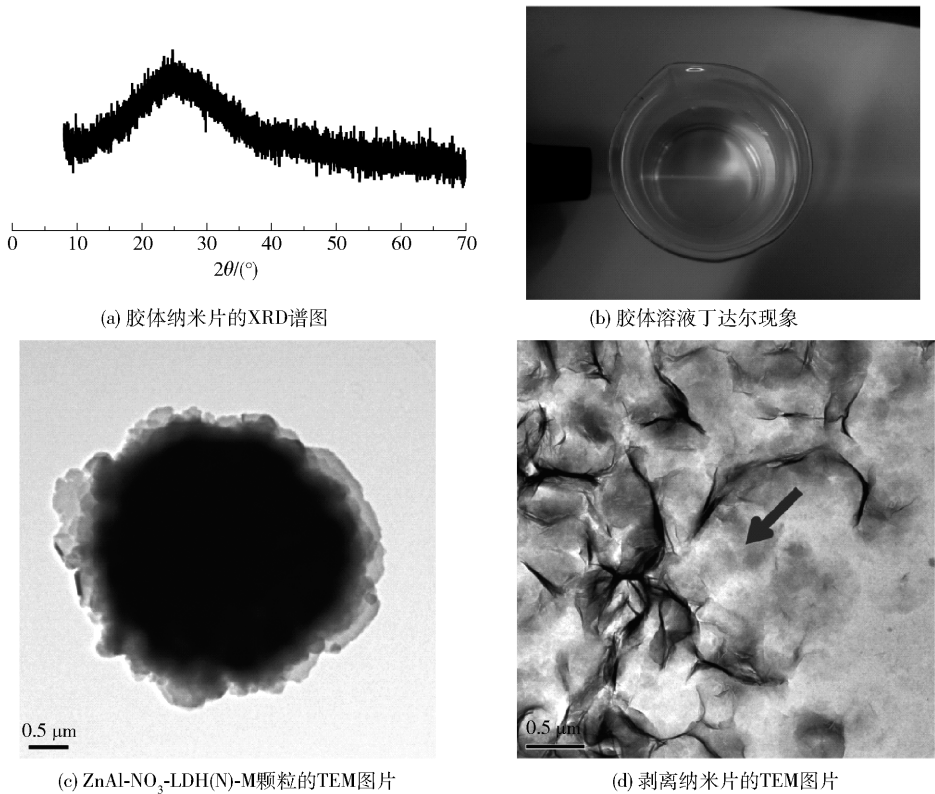


图 5 剥离纳米片的表征结果

Fig.5 Characterization of the exfoliated nanosheets

为反应试剂,使用正丁醇/水混合溶剂($V(\text{正丁醇})/V(\text{水})=3$),所得产物的 XRD 谱图如图 6(a)所示。从图中可以看出,出现了一系列(001)衍射面的衍射峰,表明合成的产物属于层状结构,且 $d_{(003)}=0.78\text{ nm}$ 。结合表 1 中相应的能谱分析结果(Cl 原子个数分数 4.36),证实形成了 Cl^- 插层的 LDH。但是在对应的 FT-IR 谱图(图 6(b))中, 1360 cm^{-1} 处出现 CO_3^{2-} 的特征谱带,说明由尿素水解产生的少数 CO_3^{2-} 也进入了 LDH 层间。同样地,用金属硫酸盐作为反应物合成了层状结构的 LDH,所得样品的 XRD 图(图 6

(a))中显示了层状结构的衍射峰, $d_{(003)}=1.06\text{ nm}$ 。图 6(b)的 FT-IR 谱图中显示了在 1109 cm^{-1} 处出现 SO_4^{2-} 的特殊谱带,表明 SO_4^{2-} 进入了 LDH 层间。相应的能谱分析结果(表 1,S 原子个数分数 4.72)也证实了硫酸根阴离子的存在。然而,合成的 $\text{SO}_4\text{-LDH}$ 中含有杂质。图 6(a)所示的 XRD 图中,在 $2\theta=17.8^\circ$ 位置出现的衍射峰归属于硫酸铝水合物(JCPDS: 12-0144),因此合成的 LDH 层板中 Zn、Al 原子个数比值减小到 0.66(表 1)。如何优化实验条件获得纯净的 $\text{SO}_4\text{-LDH}$,还有待进一步研究。

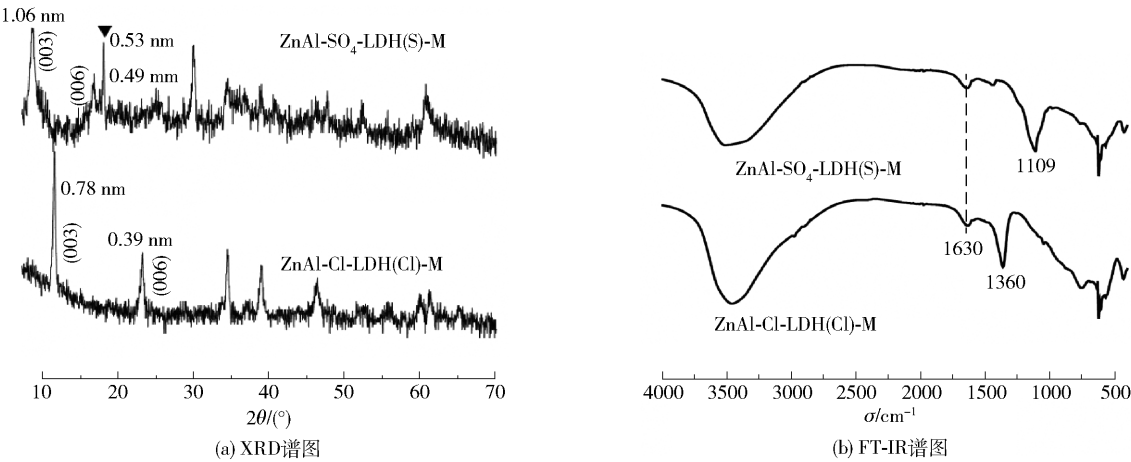


图 6 ZnAl-Cl-LDH(Cl)-M 和 ZnAl-SO₄-LDH(S)-M 的 XRD 和 FT-IR 谱图
Fig. 6 XRD patterns and FT-IR spectra of ZnAl-Cl-LDH(Cl)-M and ZnAl-SO₄-LDH(S)-M

表 1 所合成 LDHs 的元素组成
Table 1 Composition of the LDHs

样品	原子个数分数/%					Zn、Al 原子个数 分数比
	Zn	Al	Cl	S	O	
ZnAl-Cl-LDH(Cl)-M	23.82	15.87	4.36		55.96	1.50
ZnAl-SO ₄ -LDH(S)-M	10.98	16.68		4.72	67.61	0.66

图 7 是 ZnAl-Cl-LDH(Cl)-M 和 ZnAl-SO₄-LDH(S)-M 的 SEM 图。所制备的 ZnAl-Cl-LDH

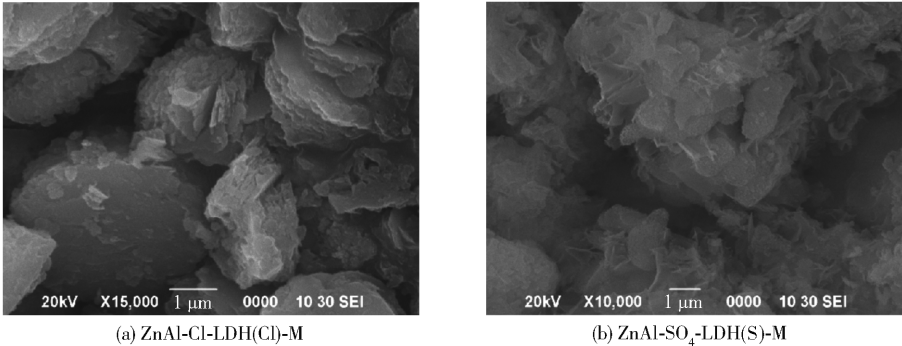


图 7 ZnAl-Cl-LDH(Cl)-M 和 ZnAl-SO₄-LDH(S)-M 的 SEM 图
Fig. 7 SEM images of ZnAl-Cl-LDH(Cl)-M and ZnAl-SO₄-LDH(S)-M

(Cl)-M 也显示出了“沉积岩”的形貌,而 $\text{ZnAl-SO}_4\text{-LDH(S)-M}$ 则呈现出由薄片结构组成的块状。不同形貌的形成可能与不同的晶体生长界面有关^[22]。

从图 8 可以看出,“沉积岩”状 LDH 晶体生长在固-液界面上,而团聚状 LDH 生长在纯液相中。

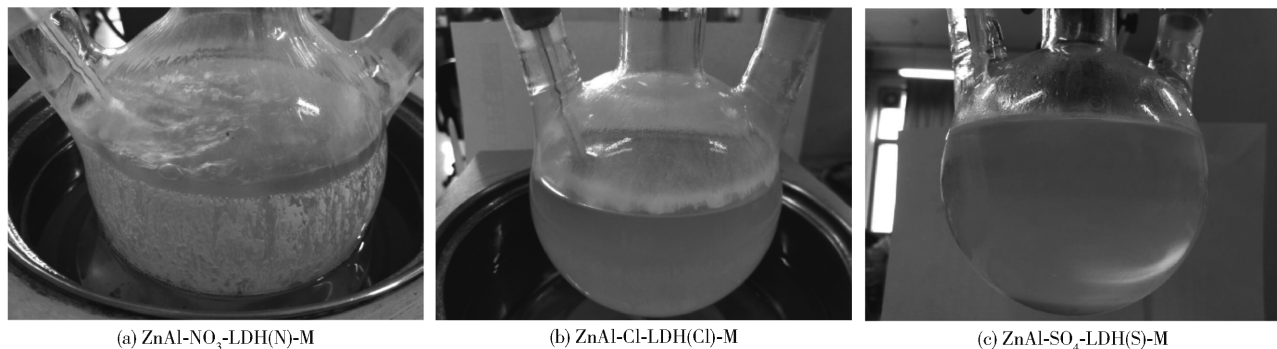


图 8 LDH 生长实验图片

Fig. 8 Experimental photos of LDH

3 结论

以尿素为沉淀剂,正丁醇/水混合液为溶剂,采用回流法可直接合成具有均匀尺寸和良好分散性的 $\text{NO}_3\text{-LDH}$ 。所制备样品可在甲酰胺溶液中剥离,制备带正电荷的纳米片。采用同种合成方法,以金属氯化物和硫酸盐作原料,也能够合成出 ZnAl-Cl-LDH 和 $\text{ZnAl-SO}_4\text{-LDH}$,表明该合成方法具有一定的普适性。此研究结果可望提供一个更为经济和直接的方式,以获得期望的阴离子插层 LDHs。

参考文献:

- [1] Chen J F, Lei Z G, Wang A Q, et al. Structure analysis and fluorescence of Mg-Al-Tb ternary layered double hydroxides and their calcined products[J]. JOM, 2015, 67(2): 354-360.
- [2] Wang Q, O'Hare D. Recent advances in the synthesis and application of layered double hydroxide (LDH) nanosheets[J]. Chemical Reviews, 2012, 112(7): 4124-4155.
- [3] 杜世超,任志宇,吴君,等. 镍铁水滑石/还原氧化石墨烯的制备及电催化水氧化性能[J]. 高等学校化学学报, 2016, 37(8): 1415-1420.
Du S C, Ren Z Y, Wu J, et al. Ni-Fe LDH/reduced graphene oxide as catalyst for oxygen evolution reaction [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2016, 37(8): 1415-1420. (in Chinese)
- [4] 陈耀,谢襄漓,李存军,等. 基于蒙脱石和层状双氢氧化物纳米剥离的层层自组装异构薄膜制备[J]. 人工晶体学报, 2016, 45(5): 1293-1298.
Chen Y, Xie X L, Li C J, et al. Preparation of heteroge-

- neous films by layer-by-layer self-assembly based on exfoliation of montmorillonite and layered double hydroxide [J]. Journal of Synthetic Crystals, 2016, 45(5): 1293-1298. (in Chinese)
- [5] Zhou K, Gao R, Qian X. Self-assembly of exfoliated molybdenum disulfide (MoS_2) nanosheets and layered double hydroxide (LDH): towards reducing fire hazards of epoxy[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 338: 343-355.
- [6] Zhang Y, Wang L Q, Zou L J, et al. Crystallization behaviors of hexagonal nanoplatelet MgAl-CO_3 layered double hydroxide [J]. Journal of Crystal Growth, 2010, 312(22): 3367-3372.
- [7] Ge X, Gu C D, Yin Z Y, et al. Periodic stacking of 2D charged sheets: self-assembled superlattice of Ni-Al layered double hydroxide (LDH) and reduced graphene oxide [J]. Nano Energy, 2015, 20: 185-193.
- [8] Leroux F, Adachi-Pagano M, Intissar M, et al. Delamination and restacking of layered double hydroxides [J]. Journal of Materials Chemistry, 2001, 11(1): 105-112.
- [9] Iyi N. Water-swelling layered double hydroxide, method for producing same, gel or sol substance, double hydroxide nanosheet, and method for producing same; WO2012/050973 [P]. 2013-12-04.
- [10] Gordijo C R, Leopoldo Constantino V R, de Oliveira Silva D. Evidences for decarbonation and exfoliation of layered double hydroxide in *N,N*-dimethylformamide-ethanol solvent mixture [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2007, 180(7): 1967-1976.
- [11] Kumar P P, Kalinichev A G, Kirkpatrick R J. Molecular dynamics simulation of the energetics and structure of layered double hydroxides intercalated with carboxylic

- acids[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(36): 13517–13523.
- [12] Li B G, Hu Y, Liu J, et al. Preparation of poly (methyl methacrylate)/LDH nanocomposite by exfoliation-adsorption process[J]. Colloid and Polymer Science, 2003, 281(10): 998–1001.
- [13] Liang R Z, Xu S M, Yan D P, et al. CdTe quantum dots/layered double hydroxide ultrathin films with multi-color light emission via layer-by-layer assembly[J]. Advanced Functional Materials, 2012, 22(23): 4940–4948.
- [14] Chao Y F, Lee J J, Wang S L. Preferential adsorption of 2, 4-dichlorophenoxyacetate from associated binary-solute aqueous systems by Mg/Al-NO₃ layered double hydroxides with different nitrate orientations[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 165: 846–852.
- [15] Iyi N, Matsumoto T, Kaneko Y, et al. Deintercalation of carbonate ions from a hydrotalcite-like compound: enhanced decarbonation using acid-salt mixed solution[J]. Chemistry of Materials, 2004, 16(15): 2926–2932.
- [16] Huang G L, Jiang L, Wang D, et al. Intercalation of thiocalix[4]arene anion *via* calcined/restored reaction into LDH and efficient heavy metal capture[J]. Journal of Molecular Liquids, 2016, 220: 346–353.
- [17] Li L, Ma R Z, Ebina Y, et al. Positively charged nanosheets derived via total delamination of layered double hydroxides[J]. Chemistry of Materials, 2005, 17(17): 4386–4391.
- [18] Wu Q L, Olafsen A, Vistadø B, et al. Delamination and restacking of a layered double hydroxide with nitrate as counter anion[J]. Journal of Materials Chemistry, 2005, 15: 4695–4700.
- [19] Liu J Q, Song J Y, Xiao H D, et al. Synthesis and thermal properties of ZnAl layered double hydroxide by urea hydrolysis[J]. Powder Technology, 2014, 253(2): 41–45.
- [20] Ogawa M, Kaiho H. Homogeneous precipitation of uniform hydrotalcite particles[J]. Langmuir, 2002, 18(11): 4240–4242.
- [21] Fahami A, Nasiri-Tabrizi B, Beall G W, et al. Effect of ion concentration on mechanosynthesis of carbonated chlorapatite nanopowders[J]. Materials Letters, 2015, 146: 16–19.
- [22] Deki Y, Kadota K, Tozuka Y, et al. Mutual diffusion diagram of liquid-liquid interfaces for morphological control of NaCl crystals[J]. Journal of Molecular Liquids, 2016, 223: 462–468.

The synthesis of nitrate-intercalated layered double hydroxides (NO₃ –LDH) in n-BuOH/water mixed solvents

HUANG GaiLing¹ SUN YingYing¹ CHEN FengHua¹ MA ShuLan²

(1. School of Materials and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002;

2. College of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

Abstract: ZnAl–NO₃–LDHs have been directly synthesized in an n-BuOH/water system using urea as a precipitating agent *via* a hydrothermal method. The as-prepared samples were characterized by XRD, FT-IR, SEM, TEM and elemental analysis. The results confirmed that NO₃[–] ions had been intercalated into the LDHs interlayer galleries even in the presence of urea. The Tyndall phenomenon, XRD and SEM results showed that the obtained NO₃–LDHs could be delaminated in formamide. The mechanism of the formation of NO₃–LDH rather than the expected CO₃–LDH in the presence of urea has been discussed. Using this method, two other types of LDHs with Cl[–] and SO₄^{2–} anions in the interlayer galleries were also successfully synthesized by using metal chloride salts and metal sulfate salts as starting reagents, respectively. Our findings may provide a cheap and direct way to prepare LDHs with the desired anions in the interlayer galleries.

Key words: nitrate-intercalated layered double hydroxides (NO₃ –LDHs); n-BuOH/water; delamination; growth mechanism

(责任编辑:吴万玲)