

酒石酸插层水滑石层间距的可控性研究

吴正 卫敏 张法智 沈军 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)

摘要: 采用本室创制的返混-沉淀法制备了酒石酸插层水滑石(LDHs),采用X射线衍射(XRD)、红外光谱(FT-IR)、电感耦合等离子光谱(ICP)对其结构和层板组成进行表征。考察了层间距与制备条件pH值的关系,发现插层产物层间距随pH值增加存在先增加后减小的变化趋势,这是由于酒石酸离子在层间的排列发生变化造成的。

关键词: 酒石酸;水滑石;层间距

中图分类号: O69

双羟基复合金属氧化物可称之为类水滑石化合物,通常可以表述为: $[M_1^{2+}{}_x M_2^{3+}{}_y (OH)_2]^{x+y} A^{n-}{}_z/n \cdot mH_2O$ (简称为LDHs),其中 M^{2+} 、 M^{3+} 分别代表二、三价金属阳离子,下标 x 指金属元素的含量变化, $x = n(M^{3+})/n(M^{2+} + M^{3+})$,其变化范围在0.2~0.33,即 $n(M^{2+})/n(M^{3+}) = 2 \sim 4$; 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嵌入不同的基团,制备许多功能材料,被广泛用作催化剂、吸附剂等,已引起人们的关注^[1-5]。

LDHs的层间距与层间阴离子的种类、大小、排列方式及干燥温度等因素有关,关于相同层间客体具有不同层间距已有报道。如对苯二甲酸在不同干燥温度下得到了不同的层间距:在25℃时层间距最大,对苯二甲酸在层间与层板呈垂直排布;100℃时,部分对苯二甲酸与层板呈平行态排布,层间距减小^[6]。段雪等^[7]发现不同离子交换温度下得到的对苯二甲酸插层LDHs的层间距不同,随着交换温度的升高,层间距略有增加。这说明随着温度的升高,离子交换逐渐趋于完全,层间 $[C_6H_4(COO)_2]^{2-}$ 逐渐增加并近似于垂直层板方向排列,导致LDHs的层间距增加。Prevot^[8]等报道了酒石酸插层LDHs在不同温度下可以得到不同层间距的产物,

其原因是随温度的变化,层间酒石酸阴离子发生构型转化。

本文采用本实验室独创的返混沉淀法^[9-10],在不同pH值条件下制备得到具有不同层间距的酒石酸插层LDHs,并对影响其层间距的因素进行了研究,这对揭示此方法的内在影响机制具有一定意义。

1 实验

1.1 MgAl-LDHs前体制备

用本室创制的成核-晶化隔离法^[11]制备碳酸根离子MgAl-LDHs。将一定量的NaOH、 Na_2CO_3 碱溶液和 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 盐溶液,室温下迅速于旋转液膜反应器^[12]中成核,将得到的浆液于100℃晶化6h,离心分离,得到的样品洗涤至pH值小于8,100℃干燥24h,得到LDHs前体(Mg:Al摩尔比=2)。

1.2 酒石酸插层LDHs的制备

采用返混沉淀法制备酒石酸插层LDHs。将3.0g前体LDHs加入到盛有60mL去离子水的三口瓶中,加热搅拌,加入酒石酸固体6.8g,三口瓶中浑浊液逐渐变为澄清溶液,继续搅拌20min,测得此时pH值为3。停止反应,将溶液倒出,备用。称取一定量的NaOH,倒入三口瓶中,用100mL去离子水溶解,加热搅拌。同时将上述溶液倒入三口瓶中,澄清溶液中出现沉淀,测溶液pH值。回流3h,过滤、用水充分洗涤至滤液pH<8。得到的酒石酸插层LDHs在70℃干燥18h。通过调节不同量的NaOH得到具有不同层间距的插层产物。

1.3 表征

采用日本岛津XRD-6000型X射线粉末衍射

收稿日期:2003-12-31

基金项目:国家自然科学基金资助项目(90206004)

第一作者:男,1981年生,硕士生

* 通讯联系人

E-mail: duanx@mail.buct.edu.cn

仪(Cu K α 射线)表征晶体结构;用 Vector22 型傅立叶变换红外光谱仪测得样品的红外谱图;采用日本岛津 ICPS-7500 扫描型电感耦合高频等离子体发射光谱仪测得金属元素含量。

2 结果与讨论

2.1 前体及插层产物的 XRD 表征

前体 MgAl-LDHs 及不同 pH 值条件下得到的酒石酸插层产物的 XRD 谱图分别如图 1 和图 2 所示。从图 1 可以看出,谱线中出现相对衍射强度较

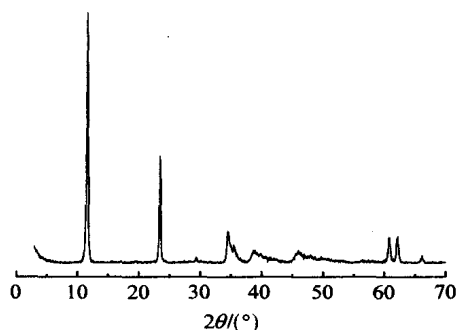


图 1 前体 MgAl-LDHs 的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD pattern of MgAl-LDHs

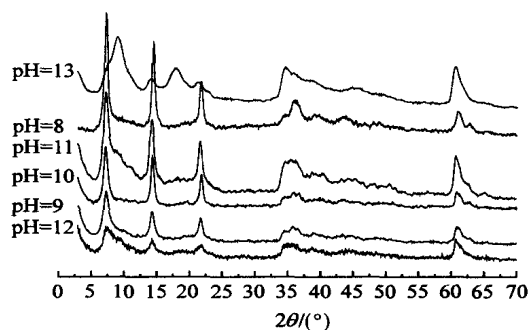


图 2 不同 pH 值条件下制备得到的酒石酸插层 LDHs 的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of tartaric acid LDHs prepared under different pH conditions

大的 003, 006, 009, 110 面的特征衍射峰,没有发现其他衍射峰,基线低且平稳,衍射峰峰型窄且尖锐。表明制备的 MgAl-LDHs 前体晶相单一,结晶度较好。层间距为 0.756 nm,与文献值一致^[2]。

从图 2 可以看出,合成的酒石酸插层 LDHs 较好地保持了 LDHs 前体的层状结构,不同 pH 下得到的样品,其 003 晶面衍射峰位置略有不同。表 1 为前体及酒石酸插层 LDHs 的 XRD 数据。可以看

表 1 前体及酒石酸插层 LDHs 的 XRD 数据

Table 1 Data of XRD patterns for MgAl-LDHs and tartaric acid LDHs

pH	d_{003}/nm	d_{006}/nm	d_{009}/nm	d_{110}/nm	层间距/ nm	半峰宽 [003]/(°)	半峰宽 [110]/(°)	c/nm^*	a/nm^\S
8	1.1966	0.6146	0.4077	0.1516	0.7166	0.98	0.98	3.5898	0.3032
9	1.2014	0.6079	0.4068	0.1513	0.7214	0.59	0.40	3.6042	0.3026
10	1.2091	0.6131	0.4062	0.1524	0.7292	0.71	0.26	3.6276	0.3022
11	1.1985	0.6801	0.4093	0.1519	0.7185	0.98	1.11	3.5955	0.3038
12	1.1154	0.6157	0.4061	0.152	0.6540	1.66	3.35	3.4020	0.3040
13	0.9807	0.4921	-	0.1522	0.5007	2.02	1.24	2.9421	0.3044
前体	0.7611	0.3798	0.2587	0.1523	0.2756	0.55	0.45	2.2833	0.3046

* $c = 3 d_{003}^{[13]}$; $\S a = 2 d_{110}^{[2]}$ 。

出,当 $[\text{OOC}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{COO}]^{2-}$ 取代 CO_3^{2-} 后,层间距 d_{003} 与前体相比均增大,说明酒石酸进入层间。与前体相比,产物晶胞参数 a 变化不大,而 c 显著增大。这是因为参数 a 为相邻两六方晶胞中金属离子间的距离,与层板 Mg-Al 摩尔比有关; c 为晶胞厚度,与层间离子的大小和排列有关。插层产物的 a 值略有不同,表明不同 pH 值条件下得到的产物层板 Mg-Al 摩尔比有所不同;而 c 值的不同可能与层间阴离子排布方式有很大关系。酒石酸在层间不同的排布方式导致了 c 值变化。

2.2 FT-IR 表征

图 3 为 MgAl-LDHs 前体和不同条件下插层产物的 FT-IR 谱图。如图 3A 所示, 3443 cm^{-1} 处比较宽的谱带是物理吸附水或结晶水的 OH 振动谱带和 M-OH 的伸缩振动谱带; 1361 cm^{-1} 左右是 CO_3^{2-} 的对称振动吸收谱带; $1040 \sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 处是 CO_3^{2-} 离子面内和面外弱伸缩振动谱带;在 787 cm^{-1} 处出现了 LDHs 层板的 Mg-O-Al 伸缩振动峰,在 676 cm^{-1} 处出现了 Mg-OH-Al 的弯曲振动峰。

各插层产物的 IR 谱图(图 3B ~ 3G)非常相似。

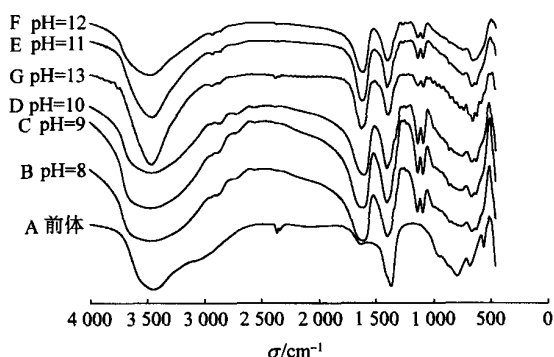


图3 前体及酒石酸插层 LDHs 的 FT-IR 谱图

Fig. 3 FT-IR spectra of MgAl-LDHs and tartaric acid LDHs

IR 谱图中显示在 1361 cm^{-1} 处的 CO_3^{2-} 吸收峰消失,在 1605 cm^{-1} 和 1395 cm^{-1} 处出现羧酸根离子的不对称和对称吸收谱带, 1125 cm^{-1} 和 1080 cm^{-1} 处分别出现了仲醇的 C—O 键伸缩振动和 O—H 面内弯曲振动吸收峰,说明酒石酸插入 LDHs 层间,并通过羧基与主体层板以离子键相互作用。与 MgAl-LDHs 前体(图 3A)相比,插层产物(图 3B~3G)中低于 1000 cm^{-1} 的 M—O 伸缩振动谱带向低频移动,可能是由于主体层板与客体酒石酸羟基形成氢键造成的。

2.3 pH 值对于酒石酸插层 LDHs 层间距的影响

表 2 列出了不同 pH 值条件下酒石酸插层 LDHs 层板 Mg-Al 摩尔比。可以看出,pH 值在 8~10 时,Mg-Al 摩尔比稍有增加;当 pH 值继续增大时,Mg-Al 摩尔比有显著增加。

表 2 不同 pH 值条件下酒石酸插层 LDHs 层板 Mg-Al 比及层间离子与层板夹角

Table 2 Mg-Al ratio of tartaric acid LDHs prepared under different pH conditions and the angle between the interlayer tartaric ion and the host layer

pH	Mg-Al 摩尔比	角度/ (°)
8	1.95	75
9	1.99	77
10	2.03	80
11	2.14	76
12	2.23	62
13	2.28	43

分析表 1 的 XRD 数据可以发现,随着反应过程中 pH 值的增加,酒石酸插层 LDHs 的层间距呈现一个先增大后减少的过程,如图 4 所示。pH 值为

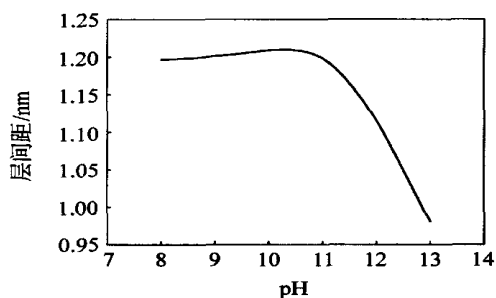
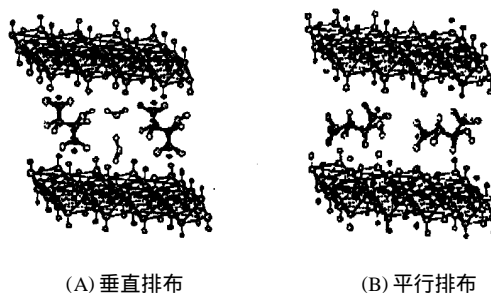


图 4 酒石酸插层 LDHs 层间距与 pH 值关系图

Fig. 4 Relationship between the interlayer distance of tartaric acid LDHs and pH value

10 时,酒石酸插层 LDHs 具有最大层间距 1.21 nm ; pH 值为 13 时,插层产物具有最小层间距 0.98 nm 。根据分子力学计算,酒石酸在层间垂直于层板方向排布时(见图 5A),层间距约为 1.22 nm ;在层间水平排布时(见图 5B),层间距约为 0.97 nm 。这说明 pH 值为 10 时,酒石酸以近似垂直层板的方向排布;而 pH 值为 13 时,酒石酸以近似平行层板的方向排布。其他 pH 值条件下得到的酒石酸插层 LDHs 层间距均处于这个范围内,酒石酸离子与层板呈一定角度排布,具体数值见表 2。



(A) 垂直排布 (B) 平行排布
图 5 酒石酸离子在层间的结构模型

Fig. 5 Schematic representations of the possible orientation for tartaric acid LDHs

从图 4 可以看出,在曲线的前半段(pH = 8~10),插层产物的层间距略有增加,Mg-Al 摩尔比也略有增加(表 2),这可能是由于 pH 值的升高有利于产物沉淀更加完全和晶型的完整。在曲线的后半段(pH = 10~13),随着 pH 值的增大,层间距急剧减小,可能是由于生成插层产物过程中,层板 Al^{3+} 的含量降低,Mg-Al 摩尔比显著增大(表 2),层板电荷密度降低,主客体之间作用力变小,从而导致酒石酸离子与层板之间的夹角不断减小,层间距逐渐变小。

层板上 Al^{3+} 含量降低(pH 在 10~13)有两方面的影响因素。一为 Al^{3+} 与 NaOH 生成了偏铝酸钠($\lg K_{\text{稳}} = 33.03$);二是 Al^{3+} 与羟基酸生成了络合物

($\lg K_{\text{稳}} = 15.92$)^[14]。由于偏铝酸根离子的 $\lg K_{\text{稳}}$ 远远大于 Al^{3+} 与羧基酸生成的络合物的 $\lg K_{\text{稳}}$, 因此当 pH 值升高时, Al^{3+} 与 NaOH 反应生成偏铝酸钠成为主导因素, 造成生成水滑石层板的 Al^{3+} 含量降低。从而导致电荷密度变化, 最终导致层间距变化。

3 结论

本文揭示了影响层间距的原因: pH 在 8 ~ 10, 由于 pH 值的升高有利于产物沉淀更加完全和晶型的完整, Mg-Al 摩尔比也略有增加, 导致插层产物的层间距略有增加, pH 在 10 ~ 13 是由于 Al^{3+} 与 NaOH 生成了更稳定的偏铝酸钠, 造成 LDHs 层板电荷密度降低, 主客体之间作用力变小, 从而导致酒石酸离子在层间的排列发生变化。

参 考 文 献

- [1] 杜以波, 李峰, 何静, 等. 影响水滑石晶体结构的因素[J]. 燃料化学学报, 1997, 25(5): 449 - 453
- [2] Cavani F, Trifiro F, Vaccari A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and application[J]. Catal Today, 1991, 11(2): 173 - 301
- [3] Kottapalli K R. Controlling acidity and selectivity of hy-type zeolites by silanation[J]. J Catal, 1998, 173(1): 115 - 121
- [4] 苏延磊, 侯万国, 孙德军, 等. Mg-Fe-LDHs 纳米颗粒的合成及其阴离子交换容量的研究[J]. 高等学校化学学报, 1999, 20(7): 1012 - 1016
- [5] 周燕婷, 李峰, 杜以波, 等. 镁铝复合金属氧化物结构、催化性能及其在一步法制备醇醚醋酸酯中的应用[J]. 北京化工大学学报, 2000, 27(1): 70 - 73
- [6] Kooli F, Chisem I C, Vucelic M, et al. Synthesis and properties of terephthalate and benzoate intercalates of Mg-Al layered double hydroxides possessing varying layer Charge[J]. Chem Mater, 1996, 8(8): 1969 - 1977
- [7] 孙幼松, 矫庆泽, 赵芸, 等. 对苯二甲酸柱撑水滑石的组装及其结构特征[J]. 应用化学, 2001, 18(10): 781 - 784
- [8] Prevot V, Forano C, Besse P. Syntheses and thermal and chemical behaviors of tartrate and succinate intercalated Zn_3Al and Zn_2Cr layered double hydroxides[J]. Inorg Chem, 1998, 37(17): 4293 - 4301
- [9] 任玲玲, 何静, Evans D G, 等. 谷氨酸柱撑水滑石超分子结构层柱材料的插层组装[J]. 高等学校化学学报, 2003, 24(1): 169 - 173
- [10] 段雪, 任玲玲, 李殿卿. 一种阴离子型超分子插层结构材料的组装方法[P]. 中国专利, 03119124. X
- [11] Zhao Y, Li F, Zhang H, et al. Preparation of layered double hydroxide nanomaterials with a uniform crystallite size using a new method involving separate nucleation and aging steps[J]. Chem Mater, 2002, 14(10): 4286 - 4291
- [12] 段雪, 矫庆泽. 全返混液膜反应器及其在制备超细阴离子层状材料中的应用[P]. 中国专利, 00132145. 5
- [13] Constantino V R L, Pinnavaia T J. Basic properties of $\text{Mg}_{1-x}^{2+}\text{Al}_x^{3+}$ layered double hydroxides intercalated by carbonate, hydroxide, chloride, and sulfate anions[J]. Inorg Chem, 1995, 34(4): 883 - 892
- [14] Ramunas J Motekaitis, Arthur E Martell. Complexes of aluminum() with hydroxy carboxylic acids[J]. Inorg Chem, 1984, 23(1): 18 - 23

Controllable study of interlayer distance of tartaric acid intercalated LDHs

Wu Zheng Wei Min Zhang Fa-zhi Shen Jun Duan Xue

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

Abstract: Tartaric acid intercalated layer double hydroxide (LDHs) was prepared by a new method created at our laboratory, and characterized by XRD, FT-IR and ICP. The relationship between the interlayer distance and pH condition of the preparation was investigated. It is found that the interlayer distance increases first and then decreases with increase in pH value, which is due to the change of orientation of tartaric anions in the interlayer region.

Key words: tartaric acid; layer double hydroxide; interlayer distance

(责任编辑 曾宪玉)