

松香酸根插层剥离型纳米水滑石材料的制备与表征

吴燕, 章文贡, 高鹏举

(福建师范大学化学与材料学院高分子研究所, 福建福州 350007)

摘要:采用共沉淀法制备了松香酸根插层剥离型纳米水滑石。借助红外光谱、X射线衍射、热分析和高分辨透射电镜等对其进行了表征。结果表明,随着松香酸根插入镁铝水滑石层间,水滑石层间距逐渐增大,最终克服水滑石层板间作用力而将其剥离,形成了剥离型纳米水滑石材料。该材料的热稳定性也得到显著提高,具有潜在的应用价值。

关键词:松香酸根;水滑石;剥离;共沉淀法;纳米

中图分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2012)01-0038-03

Synthesis and characterization of delaminated abietate radical intercalated hydrotalcite nano material

WU Yan, ZHANG Wen-gong, GAO Peng-ju

(Institute of Polymer Science, College of Chemistry and Materials Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China)

Abstract: The delaminated abietate radical intercalated into the nano MgAl-abietate radical-LDH (layered double hydroxides) was synthesized using the co-precipitation method. The sample was characterized by Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectroscopy, X-Ray Diffraction (XRD), Thermogravimetry (TG) and High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM). The results show that the interlamellar spacing of LDH increases gradually with the abietate radical intercalating into the LDH. Finally, the delaminated nano-LDH is formed when the abietate radical overcomes the force between the layers of the LDH. The thermal stability of the MgAl-abietate radical-LDH is remarkably improved, compared with that of MgAl-LDH, which makes it potential for applications.

Key words: abietate radical; LDH; delamination; co-precipitation method; nano material

水滑石(Layered Double Hydroxides,简称LDH)是一类具有层状结构的金属氢氧化物,其组成通式为 $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2]^{x+}(A_{x/n}^{n-}) \cdot mH_2O$,其中M(II)为二价金属阳离子,M(III)为三价金属阳离子, A^{n-} 为层间阴离子, $x = n[M(III)]/n[M(III) + M(II)]$ 。这种材料是由平行的层板组成,层板带有正电荷,层间具有阴离子以维持电荷平衡。由于其独特的层状结构及其板层上阳离子的可变性、层间离子的可调性,使其结构和组成都可以发生相应的变化。

剥离型水滑石为纳米层状材料,比表面积较大,与未剥离水滑石固体颗粒相比,与有机物有更好的相容性,更容易均匀分布在有机物基体中,且水滑石具有良好的阻燃抑烟效果^[1],从而提高有机物相应的力学性能和热稳定性,能够更广泛地应用于医药^[2]、催化^[3]、离子交换^[4]、吸附分离^[5]等领域。

根据LDH的特性,采用共沉淀法将体积较大的

松香酸阴离子插入水滑石层间,平衡层板带正电荷,增大层间距,制备出剥离型的松香酸根插层水滑石纳米材料,并对其结构和性能进行表征。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

松香:市售一级品;无水乙醇:国药集团化学试剂有限公司生产(AR);蒸馏水:实验室自制;其余试剂均为市售分析纯。

1.2 样品制备

1.2.1 MgAl-松香酸根-LDH的制备

配制含硝酸镁 15.3846 g 和硝酸铝 7.5026 g 的水溶液(A),含 6.0400 g 松香的无水乙醇溶液(B),在强烈搅拌溶液(B)下,加入计量的氢氧化钠溶液,待反应完全后,加入适量的蒸馏水,为溶液(C)。随后将溶液(A)逐滴加入强烈搅拌的溶液(C)中,用饱和氢氧化钠水溶液将反应混合浆液的pH调节至

收稿日期:2011-08-30

基金项目:福建省纳米重大专项资助项目(2005HZ01-5)

作者简介:吴燕(1987-),女,硕士生,主要从事纳米杂化材料研究,36552086@qq.com;章文贡(1942-),教授,博士生导师,通讯联系人,wg-zhang@fjnu.edu.cn。

6,于80℃下陈化12 h,抽滤、水洗涤滤饼至滤液呈中性,用体积比为1:1的乙醇水溶液浸泡、洗涤、再抽滤,最后将滤饼于80℃条件下烘干,得到MgAl-松香酸根-LDH粉末样品。

1.2.2 对照样MgAl-LDH的制备

配制含硝酸镁1.538 g和硝酸铝0.751 g溶液(A),溶液(B)为蒸馏水,强烈搅拌溶液(B)下,逐滴加入溶液(A),重复以上操作,制得用于对照的MgAl-LDH粉末样品。

1.3 表征

XRD:荷兰 Philips 公司 X'Pert Pro MPD 型 X 射线粉末衍射仪 (Co 靶, $K\alpha$ 射线, λ 为 0.179 nm, 扫描速度 $3^\circ/\text{min}$, 角度范围 $5^\circ \sim 90^\circ$)。

红外光谱:美国 Thermo Nicolet 公司 380 FT-IR 型傅里叶红外光谱仪 (分辨率 4 cm^{-1} , 扫描次数 32, $m(\text{样品}):m(\text{KBr})=1:100$, 质量比测量范围: $4\ 000 \sim 400\text{ cm}^{-1}$)。

高分辨透射电子显微镜 (HRTEM):荷兰 Philips 公司 Technai F20 型透射电子显微镜 (样品经超声波分散于乙醇后, 点于无喷碳镀膜铜网上, 观察其粒径、形貌及分散情况)。

热稳定性:瑞士 METTLER DSC822 型热分析仪 (升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 空气气氛)。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱 (FT-IR) 分析

MgAl-松香酸根-LDH 的 FT-IR 谱图如图 1 所示。由图 1 可见, 在 $3\ 436\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰对应于水滑石层板的羟基或物理吸附水分子的 $\nu_{\text{O-H}}$ 对称收缩振动^[6], 表明样品颗粒表面吸附或晶格层间插入相当数量的 H_2O 分子, 相对于自由羟基 ($3\ 650\text{ cm}^{-1}$), $\nu_{\text{O-H}}$ 对称收缩振动有较小值, 表明水滑石层板和层间所有的羟基均以氢键相连^[7]。在 $2\ 930$ 、 $2\ 868\text{ cm}^{-1}$ 处出现明显的甲基、亚甲基的特征吸收峰。因为松香酸根在分子结构上并无芳环, 所以芳香化合物一般在 $1\ 600$ 、 $1\ 580$ 、 $1\ 500\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 450\text{ cm}^{-1}$ 可出现强度不等的 4 个峰, 其并没有出现。在 $1\ 597$ 、 $1\ 432\text{ cm}^{-1}$ 出现 2 个松香酸根的羰基吸收峰, 是因为羧酸盐的羧基 COO^- 系具有多电子 π 键体系, 原羰基 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}-\text{O}$ 平均化, 2 个 $\text{C}-\text{O}$ 强烈振动偶合出现了分离的对称伸缩振动 (在 $1\ 400\text{ cm}^{-1}$ 附近) 和反对称伸缩振动 (在 $1\ 550 \sim 1\ 650\text{ cm}^{-1}$ 区域)^[8]。 $1\ 384\text{ cm}^{-1}$ 处为 $\text{C}-\text{H}$ 键的弯曲振动吸收峰。因此, 可以初步说明松香酸根进入水滑

石层间, 形成 MgAl-松香酸根-LDH。

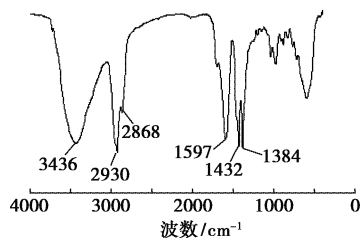
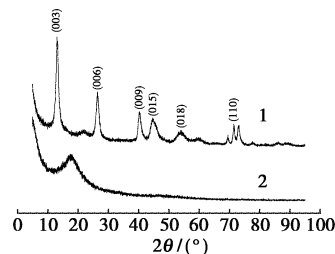


图 1 MgAl-松香酸根-LDH 的 FT-IR 谱图

2.2 XRD 分析

MgAl-LDH 和 MgAl-松香酸根-LDH 的 X 射线衍射图分别如图 2 所示。由图 2 可见, MgAl-LDH (1) 样品具有典型 LDHs 的特征衍射峰^[9], 基线较低而且平稳, 主要峰型尖锐并且衍射强度大, 其反映层状结构及其高级衍射分别出现在 13.0 、 26.4° 和 40.1° 位置, 分别对应着层间距 $d(003)$ 和 2 个高级反射 $d(006)$ 、 $d(009)$, 表征层间距的 (003) 衍射峰根据布拉格方程可知层间距 d 值为 0.789 nm , 此外还出现 (015)、(018)、(110) 等特征衍射峰, 可见对照合成的镁铝水滑石样品具有典型 LDH 的完整层状晶体结构。



1—MgAl-LDH; 2—MgAl-松香酸根-LDH

图 2 X 射线衍射图

图 2 中, MgAl-松香酸根-LDH 样品与对照样 MgAl-LDH 有明显差别, MgAl-松香酸根-LDH 样品中水滑石原有的板层结构特征衍射峰消失, 在 18° 左右出现一个明显的无定形衍射峰。这是由于体积相对较大的松香酸阴离子与层板剩余阳离子结合后, 层板被撑得更开, 导致层间距增大, 最终克服层板之间的作用力, 形成剥离的水滑石产物^[10], 所以水滑石原有的板层结构特征衍射峰消失。同时由于剥离后的板层的长程无序结构, 出现了一个无定形峰^[11], 可能原因是 (006) 峰向小角移动得来, 这是因为层板与松香酸根的作用, 使原来的高级反射 (006) 峰向小角方向移动。总体看来, 图 2 中图谱 (2) 基线较高, 衍射峰低且宽, 可以说明产物剥离后, 结晶度较低。由 XRD 表征可知, 由于松香酸根

插入水滑石层间,导致层间距增大,出现剥离型的松香酸根插层水滑石纳米材料,这也验证红外光谱分析的结果。

2.3 HRTEM 分析

MgAl-LDH 和 MgAl-松香酸根-LDH 的 HRTEM 图如图 3 所示^[12]。图 3(a)中, MgAl-LDH 层板呈六边形较均匀分散在碳膜上,其间可见水滑石多层排列的侧面图,说明对照样 MgAl-LDH 是有序未剥离分布在铜网上。

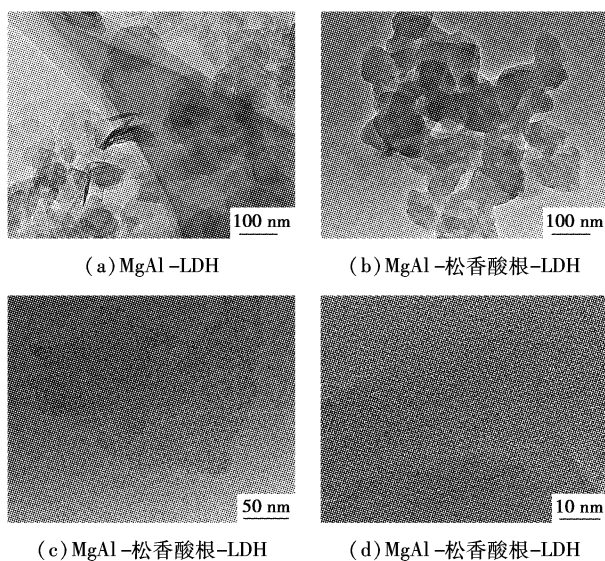


图 3 MgAl-LDH 和 MgAl-松香酸根-LDH 的 HRTEM 图

图 3(b)与图 3(a)有明显区别,图 3(b)中可见剥离的六边形水滑石片层杂乱无序的团聚分布在铜网上,图中也未观察到其侧面图,可能是因为水滑石层板(0.43 nm)太薄,剥离后无其他支撑无法竖立。

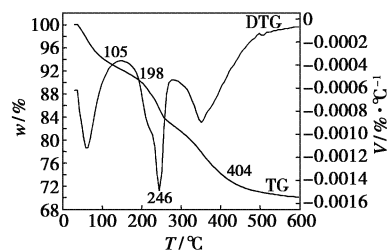
图 3(c)为剥离的 MgAl-松香酸根-LDH 片层分布在铜网上的形貌,片层直径大概 50 nm,随着松香酸根插入水滑石层间,使得其层间距不断增大,最终 MgAl-松香酸根-LDH 片层被充分剥离,甚至可能剥离成单层片层。

图 3(d)为 MgAl-松香酸根-LDH 的标尺为 10 nm 的 HRTEM 图, MgAl-松香酸根-LDH 片层与碳膜的颜色已经十分接近,说明此 MgAl-松香酸根-LDH 得到充分剥离,并且很有可能被剥离成单层片层,而且从图中已经观察不到水滑石片层的晶格结构,与 XRD 分析得到其结晶度很低一致。

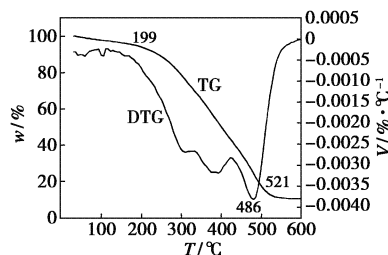
根据 HRTEM 图分析可得,随着松香酸根插入水滑石层间,使得其层间距不断增大,最终 MgAl-松香酸根-LDH 片层发生剥离,甚至可能剥离成单层片层,杂乱无序(有的发生团聚)分布在铜网上,进一步直观验证了红外、XRD 的结果。

2.4 热重分析

MgAl-LDH 和 MgAl-松香酸根-LDH 的 TG-DTG 图如图 4 所示。图 4(a) TG 曲线中, MgAl-LDH 从室温到 105℃ 之间有一失重峰,失重率为 6%,主要是表面吸附水和层间水的脱除。在 198~404℃ 迅速大量失重,失重率为 16%。从 DTG 曲线可知,在 246℃ 达到失重速率最大,主要是层板羟基和层间阴离子脱除,标志着层状结构的破坏^[13]。说明水滑石热分解过程中层间水、层板羟基和层间阴离子相继脱除,最后变成氧化镁、氧化铝。



(a) MgAl-LDH



(b) MgAl-松香酸根-LDH

图 4 (a) MgAl-LDH 和 (b) MgAl-松香酸根-LDH 的 TG-DTG 图

MgAl-松香酸根-LDH 的热解过程和 MgAl-LDH 相似。在图 4(b) 的 TG 曲线中,从室温到 199℃,主要为物理水的脱附,失重率为 6%。随后是一个快速失重的过程,在 486℃ 达到最大失重速率,这主要是插层有机物(松香酸根)和层板羟基在空气中氧化产生的。

TG-DTG 的分析结果说明了松香酸根离子成功插入镁铝水滑石层间,而且 MgAl-松香酸根-LDH 的热失重高峰较 MgAl-LDH 向高温方向移动 240℃,说明该试样的热稳定性比 MgAl-LDH 得到显著提高。这主要是由于层间有机物(松香酸根离子)进入水滑石层间并与主体层板之间存在相互作用而引起的。

3 结论

通过共沉淀法一步实现了松香酸根与镁铝水滑石的超分子组装,借助 XRD、FT-IR 以及 HRTEM

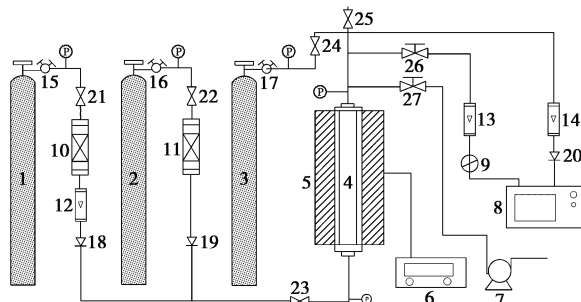
(下转第 42 页)

1.2 改性活性炭的制备

称取一定量活性炭用去离子水清洗,120℃条件下干燥 12 h,标记为 AC。称取 3 g 活性炭(AC),分别由 50 mL 不同摩尔浓度的过氧化氢、硝酸溶液和 50 mL 不同体积分数的氨水、无水乙二胺溶液常温浸渍改性 24 h,过滤,由去离子水洗涤至中性。120℃条件干燥 12 h,制成成品。分别标记为 AC-HO、AC-HN、AC-NH 和 AC-CN。

1.3 活性炭动态 CS₂ 吸附量的测定

动态吸附性能的测定是在自制的吸附固定床层中进行,如图 1 所示。由 N₂ 和 CS₂ 混合模拟低浓度



1—混合气瓶;2—N₂瓶;3—H₂瓶;4—吸附固定床;5—加热套;
6—热电偶温度仪;7—真空泵;8—气相色谱仪;9—六通阀;
10~11—干燥器;12~14—转子流量计;15~17—减压阀;
18~20—单向阀;21~27—阀门

图 1 动态吸附实验流程

工业废气。在固定吸附床中填充 5 g 活性炭。吸附前用 N₂ 充压至吸附压力,吸附床的出口气体通过皂沫流量计和六通阀接入气相色谱进行动态分析。

在一定温度和压力下,通过气相色谱对出口气体浓度进行测定。二硫化碳动态平衡吸附量为^[9]:

$$q_i = y_{oi}F_o t_s - \int_0^{t_s} y_{si}(t)F_s(t)dt \quad (1)$$

式(1)中, y 代表组分 i 的浓度, t_s 代表达到吸附平衡的时间, F 为气体的流量,下标 o 代表吸附床进口, s 代表吸附床的出口。

1.4 微波再生

对吸附 CS₂ 达到饱和的活性炭在微波场中再生建立正交实验,考察微波功率、辐射时间、载气流量对活性炭再生性能的影响。活性炭再生性能由再生恢复率(H)、损耗率(S)、再生综合恢复率(Z)来表示^[10],其计算方法分别表示如下:

$$H = \text{活性炭再生后吸附量} / \text{活性炭再生前吸附量} = Q_1 / Q_2$$

$$S = (\text{活性炭再生前后质量变化量} / \text{活性炭再生前质量}) \times 100\% = (\Delta m / m) \times 100\%$$

$$Z = H \times (1 - S)$$

1.5 滴定分析

采用 boehm 滴定法测定改性活性炭表面官能团的数量^[11]。改性活性炭碘值的测定按照国标 GB/T 12496.8—1999 木质活性炭碘值吸附值的测定方法。

(上接第 40 页)

表征了此纳米材料的结构,其为剥离型纳米水滑石,片层直径 50 nm 左右,有部分发生团聚。此材料与 MgAl-LDH 相比,具有更高的热稳定性。因此具有潜在的应用价值。

参考文献

- [1] 汪关才,卢忠远,胡小平,等. 无机阻燃剂的作用机理及研究现状[J]. 材料导报,2007,21(2):47-50.
- [2] Liu C X, Hou W G, Li Y, et al. Synthesis and characterization of camptothecin intercalated into Mg/Al layered double hydroxide [J]. Chin J Chem, 2008, 26(10):1806-1810.
- [3] Ferry Winter, Xinyu Xia, Krijn P de Jong, et al. On the nature and accessibility of the bronsted-base sites in activated hydrotalcite catalysts [J]. J Phys Chem B, 2006, 110(18):9211-9218.
- [4] Toshihiko Ohnuki, Naofumi Kozai, Sridhar Komarneni. Selenium oxyanions; Highly selective uptake by a novel anion exchanger [J]. J Mater Res, 2002, 17(12):2993-2996.
- [5] You Y W, Zhao H T, Vance George F. Adsorption of dicamba (3,6-dichloro-2-methoxy benzoic acid) in aqueous solution by calcined-layered double hydroxide [J]. Appl Clay Sci, 2002, 21(5/6):217-226.
- [6] Mohd Z H, Tan K H. Synthesis and properties of layered organic-inorganic hybrid material; Zn-Al layered double hydroxide-dioctyl sulfosuccinate nanocomposite [J]. J Nanopart Res, 2000, 2: 293-298.
- [7] Velu S, Ramkumar V, Narayanan A, et al. Effect of interlayer anions on the physicochemical properties of zinc-aluminum hydrotalcite-like compounds [J]. J Mater Sci, 1997, 32:957-964.
- [8] 李巧云,王学琳,孙淑萍. 羧酸及其盐结构红外定性研究 [J]. 哈尔滨师范大学:自然科学学报,1996,12(1):67-70.
- [9] Cavani F, Trifiro F, Vaccari A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications [J]. Catal Today, 1991, 11: 173-301.
- [10] Vaia R A, Liu W J. Layered double hydroxides and their intercalation compounds in photochemistry and medicinal chemistry [J]. Polym Sci Part B: Polym Phys, 2002, 40:159-162.
- [11] 何书珩,蒲敏,李军男,等. 酸性橙插层铝水滑石的组装及其结构与性能 [J]. 物理化学学报,2010,26(1):259-264.
- [12] Chen H, Zhang W G. A strong-fluorescent Tb-containing hydrotalcite-kike compound [J]. J Am Ceram Soc, 2010, 93(8):2305-2310.
- [13] Rey F, Fornes V, Rojo J M. Thermal decomposition of hydrotalcites an infrared and nuclear magnetic resonance spectroscopic study [J]. J Chem Soc Faraday Trans, 1992, 88(15):2233-2238. ■