

# 有机阴离子柱撑水滑石的插层组装及超分子结构

李殿卿, 冯桃, Evans D G, 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:** 以水滑石  $Mg_4Al_2(OH)_{12}CO_3 \cdot 4H_2O$  为前体, 采用离子交换法进行插层组装制备了丁二酸、己二酸、十二烷基磺酸、对羟基苯甲酸、苯甲酸和对苯二甲酸柱撑水滑石, 并用 XRD, FTIR 和 DTA 测试技术对样品进行了表征. 结果表明, 通过控制离子交换条件, 6 种有机酸根离子可以插入水滑石的层间完全取代  $CO_3^{2-}$  离子, 并形成具有超分子结构的稳定有机阴离子柱撑水滑石.

**关键词:** 层状前体; 柱撑水滑石; 离子交换; 插层组装; 超分子结构

中图分类号: O614.2; O614.3 文献标识码: A 文章编号: 1009-606X(2002)04-0355-06

## 1 前言

水滑石(Layered Double Hydroxides, 简称 LDHs)是一类具有层状结构的阴离子型超分子化合物, 其独特的层状结构及层板元素和层间离子的可调变性受到人们的广泛关注<sup>[1-4]</sup>. 经离子交换向层间引入新的客体阴离子可使层状结构和组成产生相应的变化<sup>[5-7]</sup>, 因而可制备一大类具有特殊性质的功能材料, 广泛应用于催化、吸附、离子交换和功能助剂等领域.

将有机阴离子引入水滑石层间制备成柱撑水滑石, 不仅可以作为吸附剂提高对有机污染物的吸附量, 还可使材料具有红外吸收<sup>[5]</sup>、紫外隔阻<sup>[8]</sup>及优异的催化性能<sup>[6]</sup>, 应用于特殊复合材料和新型催化材料的制备. 有机阴离子柱撑水滑石具有许多特殊性质, 因而值得进一步深入研究<sup>[9]</sup>.

目前, 离子交换法制备柱撑水滑石主要以  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $OH^-$  型水滑石为交换前体, 以  $CO_3^{2-}$  型水滑石为前体的报道很少, 因为人们普遍认为层间阴离子为  $CO_3^{2-}$  的水滑石结构最稳定<sup>[1,10]</sup>. 与其它类型的水滑石相比,  $CO_3^{2-}$  型水滑石的合成更为简单, 并已在国内实现工业化, 因此, 以  $CO_3^{2-}$  型水滑石为交换前体研究有机阴离子型柱撑水滑石具有非常重要的意义.

本工作首次以  $CO_3^{2-}$  型镁铝水滑石为前体, 用离子交换法成功地制备了丁二酸、己二酸、十二烷基磺酸、苯甲酸、对羟基苯甲酸、对苯二甲酸柱撑水滑石, 并对它们的晶体结构、化学结构及热稳定性进行了表征和测定.

## 2 实验

### 2.1 $Mg_4Al_2(OH)_{12}CO_3 \cdot 4H_2O$ 水滑石的制备

采用本研究室提出的成核/晶化隔离法<sup>[11]</sup>制备  $Mg-Al-CO_3$  水滑石层状前体. 称取 NaOH 19.2 g (0.48 mol)和无水  $Na_2CO_3$  21.2 g (0.2 mol)加入去离子水中配成碱溶液, 另取  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  49.2 g (0.2 mol)和  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  33.3 g (0.05 mol)及去离子水配成盐溶液. 将两种溶液以适当流速同时加入旋转液膜反应器中快速成核<sup>[12]</sup>, 然后在回流温度下晶化 6 h, 水洗至  $pH < 8$ , 过滤得  $Mg-Al-CO_3$  水滑石滤饼[其中  $Mg_4Al_2(OH)_{12}CO_3 \cdot 4H_2O$  的含量为 27%(w)].

收稿日期: 2002-01-28, 修回日期: 2002-02-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 29973004)

作者简介: 李殿卿(1962-), 男, 河南省长葛市人, 博士, 副教授, 化学工艺专业; 段雪, 通讯联系人.

## 2.2 有机阴离子柱撑水滑石的制备

对丁二酸、己二酸和十二烷基磺酸以水为分散介质制备有机阴离子柱撑水滑石. 称取一定量烷基酸溶于水配成溶液; 另按烷基酸/交换前体为 2:1 的摩尔比称取上述  $Mg-Al-CO_3$  水滑石滤饼, 置于水中充分分散制成浆液. 将二者混合并用碱或酸调整 pH 值后, 置于三口瓶中在  $50^\circ C$  至回流温度下剧烈搅拌一定时间, 然后过滤、水洗并在  $70^\circ C$  干燥 24 h 得 3 种烷基酸柱撑水滑石样品.

对苯甲酸、对羟基苯甲酸和对苯二甲酸则以乙二醇为分散溶剂制备相应的有机阴离子柱撑水滑石. 称取一定量的  $Mg-Al-CO_3$  水滑石滤饼加入乙二醇中分散配成浆液, 再按芳香酸/交换前体为 2:1 的摩尔比加入芳香酸, 用碱或酸调整 pH 后在  $100\sim 150^\circ C$  温度下加热搅拌适当时间, 然后过滤、水洗至 pH 为中性, 最后于  $70^\circ C$  干燥 24 h 得 3 种芳香酸柱撑水滑石样品.

## 2.3 结构表征与性能测试

用日本理学 Rigaku D/Max-3B 型 X 射线粉末衍射仪(CuK $\alpha$  射线,  $\lambda$  为 0.15418 nm, 扫描速度为  $4^\circ/\text{min}$ , 角度范围  $3^\circ\sim 70^\circ$ )表征样品的晶体结构.

用 NICOLET 60SXB FTIR 型红外光谱仪对样品组成和结构进行定性分析(样品与 KBr 的质量比为 1:100).

用 PCT-1A 型差热天平对样品的热稳定性进行分析(空气气氛, 升温速率  $10^\circ/\text{min}$ ).

# 3 结果和讨论

## 3.1 插层组装过程的条件控制

实验合成的  $Mg-Al-CO_3$  型水滑石的 Mg/Al 摩尔比为 2:1, 具有典型的层状结构特征, 反映其晶体结构的 XRD 谱图如图 1 曲线(a)所示. 据文献报道,  $Mg-Al-CO_3$  型水滑石层间的  $CO_3^{2-}$  比较稳定<sup>[1,10]</sup>, 所以以该前体进行有机阴离子插层组装时必须对离子交换条件进行严格选择和控制.

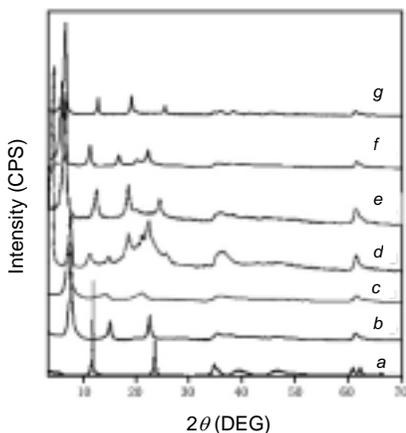
离子交换插层组装主要受体系的 pH 值、温度、有机阴离子/水滑石前体的摩尔比、分散溶剂和反应时间等条件的影响. 固定有机酸/Mg-Al- $CO_3$  水滑石前体的摩尔比为 2:1, 对烷基酸插层以水为分散溶剂, 对芳香酸插层以乙二醇为分散溶剂, 对插层过程的 pH 值、反应温度和反应时间进行了详细研究. 结果表明, 6 种有机酸的阴离子均可在一定条件下插入前体的层间. 实验还发现, 碱性环境对有机阴离子插层不利, 相反, 以  $HNO_3$  调整体系 pH 呈弱酸性时, 层间  $CO_3^{2-}$  离子以  $CO_2$  形式逸出体系, 而对离子交换有利; 低温对离子插层不利, 提高温度插层过程加速进行. 表 1 中列出了 6 种有机阴离子柱撑水滑石的制备条件, 其 XRD 谱图如图 1 曲线(b)~(g)所示. 可以看出, 按表 1 中的实验条件, 可在 1~3 h 内完成离子交换过程, 制得的有机阴离子柱撑水滑石均具有完整的晶体结构.

表 1 有机阴离子柱撑水滑石制备条件  
Table 1 Preparation conditions of organic anion-pillared hydroxaltes

Anion-pillared hydroxaltes	pH	$T$ ( $^\circ C$ )	Molar ratio of organic acid to hydroxaltes precursor	Solvent	Time of reaction (h)
Dodecyl sulfonate-pillared hydroxaltes	4.0	70	2:1	Water	1
Succinate-pillared hydroxaltes	4.0	100	2:1	Water	1
Adipate-pillared hydroxaltes	4.5	100	2:1	Water	1
Benzoate-pillared hydroxaltes	4.5	150	2:1	Glycol	1
<i>P</i> -hydroxybenzoate-pillared hydroxaltes	4.5	150	2:1	Glycol	3
Terephthalate-pillared hydroxaltes	5.0	150	2:1	Glycol	1

### 3.2 有机阴离子柱撑水滑石的晶体结构

以  $Mg-Al-CO_3$  水滑石为前体进行有机阴离子插层,随离子交换的不断进行,前体的  $d_{003}$  衍射峰和两个高级衍射峰  $d_{006}$ ,  $d_{009}$  逐渐消失,在新的衍射角度出现了反映新晶体层间距离变化的新的  $d_{003}$ ,  $d_{006}$  和  $d_{009}$  衍射峰. 因层间离子插层作用没有改变层板结构和组成,所以反映层板结构的  $d_{110}$  衍射峰位置基本保持不变( $2\theta$ 在  $60^\circ\sim 61^\circ$  之间). 从图 1 还可以看出,因本文选用的 6 种有机酸根的体积都比  $CO_3^{2-}$  大,离子插层以后层板间距都随有机阴离子的不同相应地增加.



a. Hydrotalcite precursor  
b. Succinate-pillared hydrotalcite  
c. Adipate-pillared hydrotalcite  
d. Dodecyl sulfonate-pillared hydrotalcite  
e. Benzoate-pillared hydrotalcite  
f. *p*-hydroxybenzoate-pillared hydrotalcite  
g. Terephthalate-pillared hydrotalcite

图 1 水滑石前体和有机阴离子柱撑水滑石的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of hydrotalcite precursor and organic anion-pillared hydrotalcites

表 2 列出了有机阴离子柱撑水滑石的层间距,并与理论预测值进行了比较. 层间距的预测值为有机阴离子在长轴方向上的长度与水滑石层板厚度( $4.8\text{\AA}$ )<sup>[13]</sup>之和. 由表 2 可知,除苯甲酸柱撑水滑石外,层间距预测值与实测值符合良好,这说明有机阴离子柱撑水滑石的层间距取决于层间阴离子尺寸,且阴离子在层间按垂直层板的方向有序排列. 苯甲酸柱撑水滑石层间距的实验值与预测值之间产生了较大偏差,可能是层间苯甲酸根离子与层板的作用方式特殊所致. 与对苯二甲酸相比,苯甲酸根离子只有一个  $-COO^-$  基团与层板相互作用,且离子另一端的苯环有憎水性而不能与极性较强的层板直接接触,因而在苯环与层板之间有单层水分子存在以使层间结构更加稳定.

表 2 有机阴离子尺寸对柱撑水滑石层间距的影响

Table 2 Effect of size of organic anion on the distance between two sheets

Organic anion	Size of organic anion ( $\text{\AA}$ )	Distance between two sheets $\delta$ ( $\text{\AA}$ )	
		Prediction	Experiment
$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_3]^-$	19.9	24.7	24.5
$[\text{OOC}(\text{CH}_2)_2\text{COO}]^{2-}$	7.9	12.7	11.9
$[\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{COO}]^{2-}$	10.2	15.0	14.0
$[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COO}]^-$	8.0	12.8	16.1
$[p\text{-OOC}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{COO}]^{2-}$	9.5	14.3	14.5
$[p\text{-HO}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{COO}]^-$	10.6	15.4	15.0

### 3.3 有机阴离子柱撑水滑石的红外表征

由  $Mg-Al-CO_3$  水滑石通过离子插层制备的 6 种有机阴离子柱撑水滑石的 FTIR 光谱如图 2 所示. 从图 2 可以看出,原来在  $Mg-Al-CO_3$  水滑石前体中出现的  $CO_3^{2-}$  在  $1360\text{ cm}^{-1}$  处的特征吸收峰,在有机阴离子柱撑水滑石中已经完全消失,出现了有机阴离子的官能团和基团的特征吸收峰. 十二烷基磺酸柱撑水滑石分别在  $1049\text{ cm}^{-1}$  和  $1171\text{ cm}^{-1}$  处出现了  $-SO_3^-$  基团的特征吸收峰; 丁二酸、己二酸、苯甲酸、对苯二甲酸和对羟基苯甲酸柱撑水滑石分别在  $1391\sim 1415\text{ cm}^{-1}$  和  $1510\sim 1565\text{ cm}^{-1}$

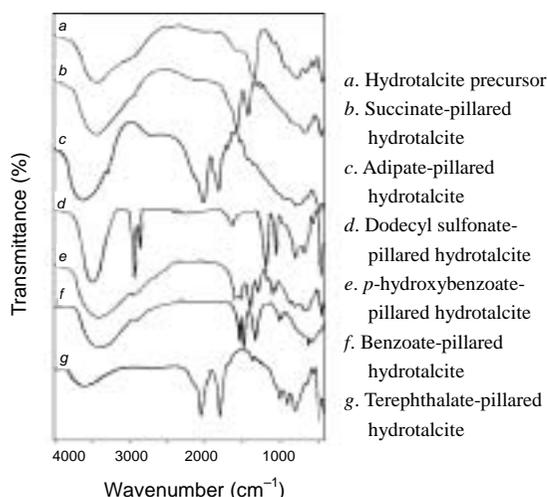


图2 水滑石前体和有机阴离子柱撑水滑石的 FTIR 谱图

Fig.2 FTIR spectra of hydrotalcite precursor and organic anion-pillared hydrotalcites

柱撑水滑石的 DTA 曲线,从图中可以看出,每个柱撑水滑石的 DTA 曲线上均出现了较强的放热峰,对应于层间阴离子的氧化分解.图 3 中丁二酸、己二酸、十二烷基磺酸柱撑水滑石的放热峰峰值温度分别为 487, 394, 313°C,说明随阴离子有机链长度的增加,热稳定性逐渐下降.图 4 中对苯二甲酸、苯甲酸、对羟基苯甲酸柱撑水滑石的放热峰峰值温度分别出现在 550, 538, 442°C,说明芳香羧酸阴离子在层间的稳定顺序为 $^-\text{OOC}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{COO}^- > (\text{C}_6\text{H}_5)\text{COO}^- > \text{HO}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{COO}^-$ ,与 3 种阴离子中 $-\text{COO}^-$ 基团的极性大小顺序相对应,阴离子中 $-\text{COO}^-$ 基团的极性越强,与层板的作用力越强,从而有利于阴离子热稳定性的提高.

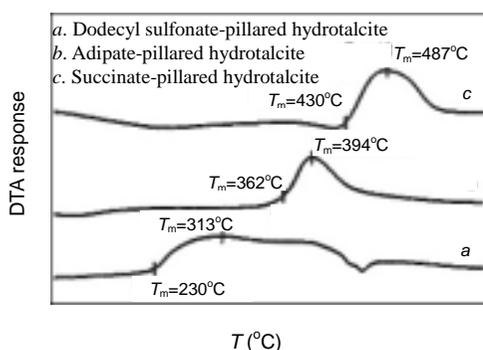


图3 烷基羧酸柱撑水滑石的 DTA 曲线  
Fig.3 DTA curves of alkyl organic acid anion-pillared hydrotalcites

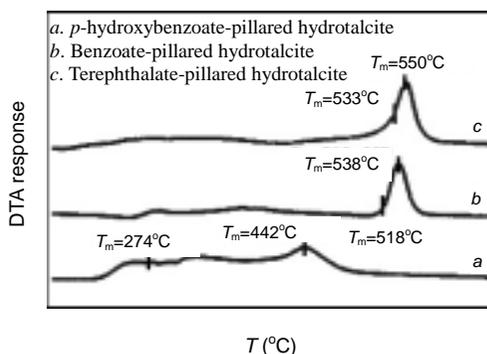


图4 芳香羧酸柱撑水滑石的 DTA 曲线  
Fig.4 DTA curves of aromatic organic acid anion-pillared hydrotalcites

处出现了 $-\text{COO}^-$ 基团的特征吸收峰,其中丁二酸、己二酸和十二烷基磺酸柱撑水滑石还在 2580  $\text{cm}^{-1}$  和 2920  $\text{cm}^{-1}$  附近出现了 $-\text{CH}_3$  和 $-\text{CH}_2-$ 基团的特征峰.上述表征结果进一步证明,有机阴离子已经通过离子交换取代原有的 $\text{CO}_3^{2-}$ 进入层间.

对照 6 种有机酸的标准 IR 谱图<sup>[14]</sup>可以发现,在形成有机阴离子柱撑水滑石后,反映 $-\text{SO}_3^-$ 和 $-\text{COO}^-$ 基团特征各振动吸收峰均不同程度地发生位移.这说明在层间阴离子和层板之间存在着静电吸引以及 $\text{S}=\text{O}$ , $\text{C}=\text{O}$ 与层板羟基之间的氢键相互作用.

### 3.4 层间有机阴离子的热稳定性

水滑石层间有机阴离子的热稳定性与它们的结构特征以及它们与层板、层间水的相互作用密切相关.图 3 和 4 是不同有机阴离子

### 3.5 柱撑水滑石的超分子结构

柱撑水滑石中包括多种化学组元,层板由不同种类的金属离子和羟基基团构成,层间有多种元素组成的阴离子基团存在.带负电的层间阴离子平衡层板的正电荷,使整个晶体结构呈电中性.

柱撑水滑石的层板原子以共价键形式相连接,层间阴离子与层板之间则存在多种化学键型,如离子键、配位键、氢键和分子间作用力等.层板原子以及层间阴离子以极其有序的方式排列,形成十分完整的晶体结构.具有这种特殊结构的多元素、多键型化学聚集体已不是一般概念上的分子化合物,而是一类具有超分子结构的复杂化合物.

本文研究的 6 种有机阴离子柱撑水滑石的超分子结构如图 5 和 6 所示.由十二烷基磺酸、对羟基苯甲酸和苯甲酸制备的单电荷阴离子柱撑水滑石,层间阴离子一端与层板以离子键相连并交错整齐地排列形成图 5 所示的晶体结构;由丁二酸、己二酸和对苯二甲酸制备的双电荷阴离子柱撑水滑石,层间阴离子两端分别与层板相连,整齐地排列形成图 6 所示的晶体结构.

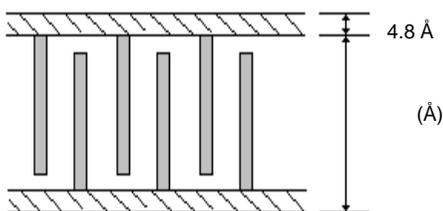


图 5 单电荷阴离子柱撑水滑石超分子结构示意图  
Fig.5 Sketch of monovalent organic anion-pillared hydrotalcites

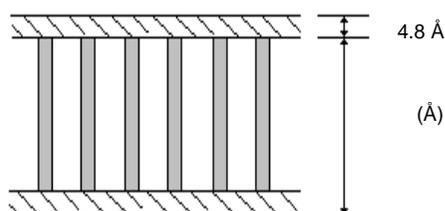


图 6 双电荷阴离子柱撑水滑石超分子结构示意图  
Fig.6 Sketch of divalent organic anion-pillared hydrotalcites

## 4 结论

(1) 以  $Mg_4Al_2(OH)_{12}CO_3 \cdot 4H_2O$  水滑石为层状前体,采用离子交换法,控制体系在弱酸性条件下制备了丁二酸、己二酸、十二烷基磺酸、苯甲酸、对羟基苯甲酸、对苯二甲酸柱撑水滑石,6 种有机阴离子柱撑水滑石具有较好的晶体结构.

(2) 6 种超分子插层结构柱撑水滑石,其层间有机阴离子以垂直层板的方向有序排列,层间距与阴离子的几何尺寸相对应,大体积的阴离子形成具有大层间距的柱撑水滑石.

(3) 柱撑水滑石层间阴离子的热稳定性与离子本身的结构以及与层板之间的相互作用有关.随有机阴离子链长度的增加,烷基有机阴离子在层间的热稳定性逐渐降低,3 种烷基酸阴离子的稳定性为丁二酸根>己二酸根>十二烷基磺酸根;对芳香羧酸柱撑水滑石,层间芳香酸根的热稳定性为对苯二甲酸根>苯甲酸根>对羟基苯甲酸根,与芳香酸根中的 $-COO^-$ 基团的极性相对应.

### 参考文献:

- [1] Canavi F, Trifiro F, Vaccari A. Hydrotalcite-type Anionic Clays: Preparation, Properties and Applications [J]. Catalysis Today, 1991, 11: 173-301.
- [2] 杜以波, Evans D G, 段雪. 阴离子型层柱材料研究进展 [J]. 化学通报, 2000, 5: 20-24.
- [3] 许国志, 郭灿雄, 段雪. PE 膜中层状双羟基复合氢氧化物的红外吸收性能 [J]. 应用化学, 1999, 16(3): 45-48.
- [4] 冯春瑶, 矫庆, 李蕾. 双(羟基)金属复合氧化物的表面改性 [J]. 应用化学, 2001, 18(2): 140-142.
- [5] 段雪, 矫庆泽. 阴离子层柱结构选择性红外吸收材料及制备方法 [P]. 中国专利: CN00103551.7. 2000-03-27.
- [6] 段雪, 何静, 任玲玲. 用于青霉素酰化酶固定化的新型载体 [P]. 中国专利: CN00106228.X. 2000-04-27
- [7] 段雪, 矫庆泽. 均分散超细阴离子层状材料的新合成方法 [P]. 中国专利: CN99119385.7. 1999-09-14
- [8] 段雪, 何静, 李蕾. 一种新型无机-有机复合的选择性紫外阻隔材料及制备方法 [P]. 中国专利: CN00105870.3. 2000-04-17.
- [9] Dimetakis E D, Pinnavaia T J. New Route to Layered Double Hydroxides Intercalated by Organic Anions: Precursors to Polyoxometalate-pillared Derivatives [J]. Inorg. Chem., 1990, 29(13): 2393-2394.

- [10] Reichle W T. Synthesis of Anionic Clay Minerals (Mixed Metal Hydroxides, Hydrotalcite) [J]. *Solid State Ionics*, 1986, 22: 135–141.
- [11] 赵芸, 矫庆泽, 段雪. 非平衡晶化控制水滑石晶粒尺寸 [J]. *无机化学学报*, 2001, 17(6): 830–833.
- [12] 段雪, 何静, 李峰. 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: CN00132145.5. 2000–12–14.
- [13] Miyata S. The Synthesis of Hydrotalcite-like Compounds and Their Structures and Physico-chemical Properties — I: the Systems Mg–Al–NO<sub>3</sub>, Mg–Al–Cl, Mg–Al–ClO<sub>4</sub>, Ni–Al–Cl and Zn–Al–Cl [J]. *Clays and Clay Minerals*, 1975, 23: 369–375.
- [14] William W S. *Sadtler Handbook of Standard Infrared Grating Spectra* [M]. Philadelphia: Sadtler Research Laboratories Inc., 1980. 39–633.

## Assembly and Structural Characteristics of Organic Anion-pillared Hydrotalcites

LI Dian-qing, FENG Tao, Evans D G, DUAN Xue

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

**Abstract:** Succinate, adipate, dodecyl sulfonate, benzoate, *p*-hydroxybenzoate and terephthalate-pillared hydrotalcites have been successfully synthesized by direct reaction of the free acid with Mg<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub>CO<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O precursor. The samples thus obtained were characterized by XRD, FTIR and DTA. The results show that the initial interlayer carbonate ions can be completely replaced by the six chosen organic anions under the controlled conditions employed. The pillared-hydrotalcites have a crystalline layered structure and the interlayer distance of the organic anion-pillared hydrotalcite is related to the size of interlayer anion. It is also found that the thermal stability of the interlayer organic anion depends on its polarity and its interaction with the sheets.

**Key words :** layered double hydroxide; pillared hydrotalcite; ion exchange; assembly; supramolecular structure