

# 芳香羧酸阴离子插层水滑石的合成和紫外性能研究

路璐<sup>a,b</sup>, 王婷婷<sup>b</sup>, 黄焱<sup>b</sup>, 谢萌萌<sup>b</sup>, 王军<sup>a,b</sup>

(四川理工学院 a. 功能材料研究所; b. 化学与制药工程学院, 四川 自贡 643000)

**摘要:**以尿素为沉淀剂,采用均匀沉淀法,制备得到两种有机插层水滑石  $Zn_2Al-LDH/PNCA$  和  $Zn_2Al-LDH/PHBA$  化合物,并用 XRD、FT-IR 和 UV-VIS 对合成的化合物的结构和性质进行了测定。结果表明合成的有机插层水滑石具有良好的层状结构;其紫外光谱与有机物进行对比,有机物插层后紫外吸收能力增强。

**关键词:**水滑石;层状结构;紫外吸收

**中图分类号:**0614.121;0625.621

**文献标志码:**A

水滑石(LDHs),是一类阴离子型特殊结构的层状无机材料,由于LDHs其独特的层状结构,LDHs广泛应用于催化、吸附、离子交换等领域<sup>[1-3]</sup>。近几年,由于特殊性能越来越受到人们的关注,又拓展了其在医药,农药,高分子材料,油田开发等各方面的研究<sup>[4-7]</sup>。此类化合物的重要性质是其层间阴离子具有可交换性,利用此性质,人们将具有特殊性质的有机阴离子引入到水滑石的层间,到目前已经有大量的的大多数的无机阴离子;有机阴离子如:大阴离子杂多酸和同多酸;配合物阴离子,聚合物,氨基酸等都已经引入到水滑石的层间<sup>[8-14]</sup>。形成了一大类具有不同功能的材料。

以层状水滑石材料作为主体时,将具有光活性的有机客体分子插入层间,形成具有特殊光学性质的无机-有机纳米复合材料,这已经成为层状阴离子材料的研究热点之一。水滑石选择层状的  $ZnAl-LDHs$  作为主体,选择具有紫外吸收性的有机物作为客体分子,将有机客体分子插入水滑石层间,形成新型的无机-有机纳米复合材料。基于以上条件,选择均匀共沉淀法<sup>[15]</sup>,利用尿素作为沉淀剂,用具有紫外吸收性能的有机物对硝基肉桂酸和对羟基苯甲酸,插层水滑石制备合成了两种新型

有机插层水滑石  $Zn_2Al-LDH/4-硝基肉桂酸[p-nitrocinnamic acid (PNCA)]$  和  $Zn_2Al-LDH/4-羟基苯甲酸[p-hydroxybenzoic acid (PHBA)]$ 。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

用SIEMENS公司的D-5005X-射线衍射仪分析样品化合物,用NICOLET MAGNA-IR 560型红外光谱仪,测定了样品化合物的FT-IR光谱,KBr压片扫描范围 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ ,用TU-1901双光束紫外可见分光光度计测定紫外漫反射光谱。

$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 、 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、尿素及其它试剂均为分析纯,使用前试剂未进一步纯化。

### 1.2 样品制备

$Zn_2Al-LDH/CO_3^{2-}$ 的制备:将5.94 g(0.02 mol)  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和3.75 g(0.01 mol)  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 及18 g(3 mol)尿素溶于100 mL蒸馏水中,加热机械搅拌,至沸腾有白色沉淀出现后继续加热8 h,于室温下放置陈化12 h,减压过滤,洗涤至沉淀的pH为7.0左右,室温烘箱干燥,用研钵研细,保存在干燥器中备用。

收稿日期:2012-11-10

基金项目:四川省绿色催化重点实验室项目(LYJ1205);四川理工学院学科科研基金项目(2010XJKYL005;2011KY02);四川理工学院大学生创新基金项目(CX20121304)

作者简介:路璐(1980-),女,山西长治人,讲师,主要从事功能材料方面的研究,(E-mail)lulu2004770@163.com

有机阴离子插层水滑石的制备:将有机物 PNCA (0.01 mol) 和 PHBA(0.01 mol) 分别溶于 1 mol/L NaOH 溶液形成钠盐。将两种钠盐分别与  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.02 mol),  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (0.01 mol) 及 18 g (0.3 mol) 尿素溶于 100 mL 蒸馏水中,加热机械搅拌,至白色沉淀生成继续加热 8 h。室温陈化 12 h,减压过滤,用蒸馏水洗涤至中性( $\text{pH}=7$ )。室温干燥,研磨,保存备用。

## 2 结果和讨论

### 2.1 样品的晶体结构分析

样品  $\text{Zn}_2\text{Al}-\text{LDH}/\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{Zn}_2\text{Al}-\text{LDH}/\text{PNCA}$  的 X-射线衍射粉末(XRD)谱图如图 1 所示。 $\text{Zn}_2\text{Al}-\text{LDH}/\text{CO}_3^{2-}$  (图 1a),在  $2\theta = 11.7^\circ$  处出现 (003) 特征衍射峰,对应的层间距为 0.76 nm,与文献[16]值一致。图 1b 为  $\text{Zn}_2\text{Al}-\text{LDH}/\text{PNCA}$  的 XRD 衍射谱,对应的(003) 衍射峰的  $2\theta = 5.3^\circ$ ,对应的层间距( $d_{003}$ )为 1.67 nm。 $\text{Zn}_2\text{Al}-\text{LDH}/\text{PNCA}$  衍射峰型窄而尖锐,基线低平,说明所得样品晶相单一,结晶度好。与  $\text{Zn}_2\text{Al}-\text{LDH}/\text{CO}_3^{2-}$  (图 1a) 比较, $\text{Zn}_2\text{Al}-\text{LDH}/\text{PNCA}$  的(003) 衍射峰明显向小角度方向移动,层间距增大,表明 PNCA 以阴离子已经进入水滑石层间,形成  $\text{Zn}_2\text{Al}-\text{LDH}/\text{PNCA}$  水滑石。

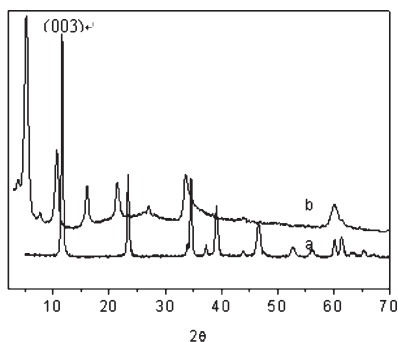


图 1  $\text{Zn}_2\text{Al}-\text{LDH}/\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{Zn}_2\text{Al}-\text{LDH}/\text{PNCA}$  的 XRD 谱图

图 2 为  $\text{Zn}_2\text{Al}-\text{LDH}/\text{PHBA}$  和  $\text{Zn}_2\text{Al}-\text{LDH}/\text{CO}_3^{2-}$  的 XRD 谱图。参照样品  $\text{Zn}_2\text{Al}-\text{LDH}/\text{CO}_3^{2-}$  的谱图(图 2a)具有水滑石典型的特征衍射峰, $2\theta = 11.7^\circ$  处出现的(003) 特征衍射峰,对应的层间距为 0.76 nm,与文献[16]值相一致。与  $\text{Zn}_2\text{Al}-\text{LDH}/\text{CO}_3^{2-}$  水滑石相比,有机物插层  $\text{Zn}_2\text{Al}-\text{LDH}/\text{PHBA}$  (图 2b) 的(003) 衍射峰明显向小角度方向移动( $2\theta = 5.81^\circ$ ),所对应的层间距增至 1.52 nm,表明通过插层组装 PHBA 以阴离子进入到水滑石层间。

### 2.2 红外(FT-IR)谱图分析

$\text{Zn}_2\text{Al}-\text{LDH}/\text{CO}_3^{2-}$ 、PNCA 和  $\text{Zn}_2\text{Al}-\text{LDH}/\text{PNCA}$

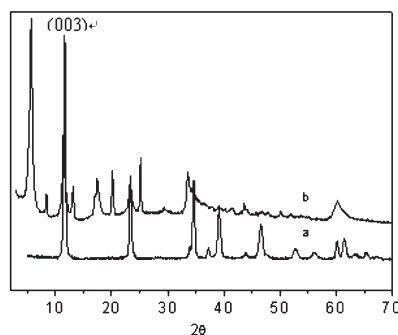


图 2  $\text{Zn}_2\text{Al}-\text{LDH}/\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{Zn}_2\text{Al}-\text{LDH}/\text{PHBA}$  的 XRD 谱图

的 FT-IR 谱如图 3 所示。 $\text{Zn}_2\text{Al}-\text{LDH}/\text{CO}_3^{2-}$  的 IR 光谱(图 3a)中, $1364\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰为  $\text{CO}_3^{2-}$  的特征伸缩振动峰,在  $3450\text{ cm}^{-1}$  附近的宽峰对应的是水滑石层板羟基及层间结晶水的  $\nu_{\text{OH}}$  峰;在 PNCA 的 IR 谱(图 3c)中, $2500\sim 3000\text{ cm}^{-1}$  的强宽峰为羧基 COOH 的伸缩振动吸收峰, $1690\text{ cm}^{-1}$  和  $1350\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰分别归属于羧酸根的非对称和对称伸缩振动;有机物插层后  $\text{Zn}_2\text{Al}-\text{LDH}/\text{PNCA}$  的 IR 谱(图 3b)中,PNCA 在  $2500\sim 3000\text{ cm}^{-1}$  的伸缩振动峰消失,在  $1643\text{ cm}^{-1}$  和  $1351\text{ cm}^{-1}$  处,出现了羧基的不对称伸缩振动和对称伸缩振动峰,通过对比表明 PNCA 以其阴离子形式插入到水滑石层间,这与 XRD 分析结果一致。

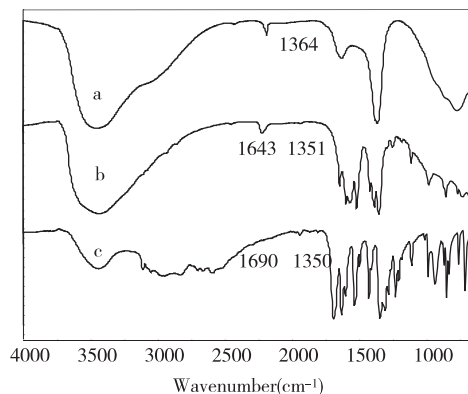


图 3  $\text{Zn}_2\text{Al}-\text{LDH}/\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{Zn}_2\text{Al}-\text{LDH}/\text{PNCA}$  和 p-nitrocinnamic acid (PNCA) 谱图

$\text{Zn}_2\text{Al}-\text{LDH}/\text{CO}_3^{2-}$ 、PHBA 和  $\text{Zn}_2\text{Al}-\text{LDH}/\text{PHBA}$  的 FT-IR 谱如图 4 所示。 $\text{Zn}_2\text{Al}-\text{LDH}/\text{CO}_3^{2-}$  的 IR 光谱图 4(a)中, $1364\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰为  $\text{CO}_3^{2-}$  的特征伸缩振动峰, $3450\text{ cm}^{-1}$  附近的宽峰对应于 LDHs 层板羟基及层间结晶水的  $\nu_{\text{OH}}$  峰;在 PHBA 的 IR 谱图 4(c)中, $2500\sim 3000\text{ cm}^{-1}$  的强宽峰为羧基的伸缩振动吸收峰,羧基的对称和非对称伸缩振动吸收峰出现在  $1558\text{ cm}^{-1}$  和  $1442\text{ cm}^{-1}$  处;而在  $\text{Zn}_2\text{Al}-\text{LDH}/\text{PHBA}$  的 IR 谱图 4(b)

中,羧基在  $2\ 500 \sim 3\ 000\ \text{cm}^{-1}$  强宽峰消失,在  $1\ 602\ \text{cm}^{-1}$  和  $1\ 403\ \text{cm}^{-1}$  处出现的强吸收峰归属于羧基不对称和对称伸缩振动峰,说明 PHBA 以其阴离子形式插入到水滑石层间。由于在  $\text{Zn}_2\text{Al-LDH/PHBA}$  的 IR 谱没有出现  $\text{CO}_3^{2-}$  的吸收峰,说明 PHBA 以阴离子形式进入了水滑石层间,这与 XRD 分析结果一致。

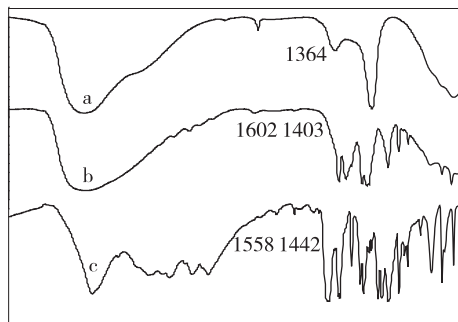


图4  $\text{Zn}_2\text{Al-LDH/CO}_3^{2-}$ 、 $\text{Zn}_2\text{Al-LDH/PHBA}$  和  $p$ -hydroxybenzoic acid (PHBA) 谱图

### 2.3 水滑石复合体紫外线吸收性能

$\text{Zn}_2\text{Al-LDH/PNCA}$  和 PNCA 的紫外可见漫反射光谱图(图5)也可以看出在紫外波段  $250 \sim 400\ \text{nm}$ ,  $\text{Zn}_2\text{Al-LDH/PNCA}$  和 PNCA 的反射率小于 10%, 这是由于 PNCA 在紫外区具有紫外吸收功能。但是在  $250 \sim 400\ \text{nm}$ ,  $\text{Zn}_2\text{Al-LDH/PNCA}$  的反射率要低于纯有机物, 这是由于 PNCA 插层进入水滑石层间, 有机化合物进入层间后, 与层板之间相互作用所造成的。

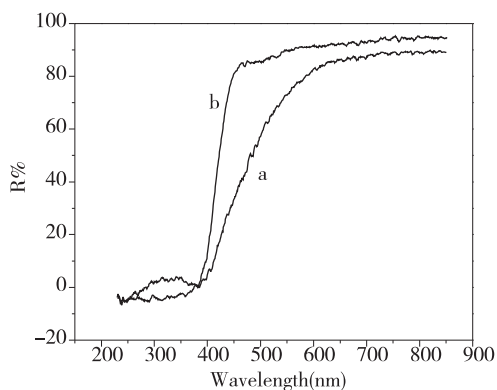


图5  $p$ -nitrocinnamic acid (PNCA) 和  $\text{Zn}_2\text{Al-LDH/PNCA}$  谱图

$\text{Zn}_2\text{Al-LDH/PHBA}$  和 PHBA 的紫外-可见漫反射光谱图如图6所示,从图中可以看出 PHBA 和  $\text{Zn}_2\text{Al-LDH/PHBA}$  对  $250 \sim 320\ \text{nm}$  内对紫外线的反射率均小于 50%, 而且  $\text{Zn}_2\text{Al-LDH/PHBA}$  在此波段反射率远远低于有机物,说明形成有机物插层水滑石后紫外吸收能力增强。

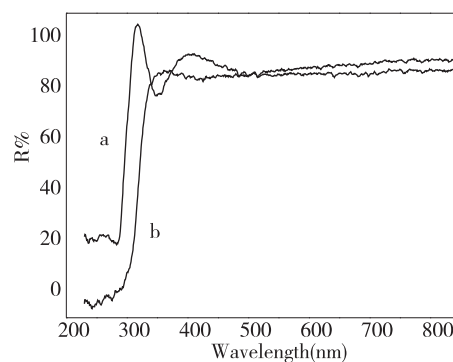


图6  $p$ -hydroxybenzoic acid (PHBA) 和  $\text{Zn}_2\text{Al-LDH/PHBA}$  谱图

### 3 结束语

采用均匀共沉淀法,用 PHBA 和 PNCA 作为有机反应原料成功合成具有层状结构的  $\text{Zn}_2\text{Al-LDH/PHBA}$  和  $\text{Zn}_2\text{Al-LDH/PNCA}$ ,通过 XRD 表征表明有机层间距分别为  $1.52\ \text{nm}$  和  $1.67\ \text{nm}$ ,且具有良好的层状结构。FT-IR 表明主客体之间,以及客体间存超分子相互作用力。紫外漫反射光谱表明有机物插层水滑石后,由于主客体之间的相互作用,在插层水滑石在紫外波段的紫外吸收能力增强。

### 参考文献:

- [1] Vaccari A. Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays[J]. Catal Today, 1998, 41(1-3): 53-71.
- [2] Nigamananda D, Amrendra Samal. Synthesis, characterisation and rehydration behaviour of titanium(IV) containing hydrotal-cite like compounds [J]. Microporous Mesoporous Mater, 2004, 72(1-3): 219-225.
- [3] Li F, Zhang L, David G E, et al. Structure and surface chemistry of manganese-doped copper based mixed metal oxides derived from layered double hydroxides [J]. Colloid Surface A, 2004, 244(1-3): 169-177.
- [4] 草根庭, 刑方方, 王平, 等. 药物-无机复合材料姜黄素嵌入镁铝水滑石的合成、表征及缓释性能的研究[J]. 无机化学学报, 2008, 24(6): 956-963.
- [5] 文征, 李蕾, 陈大舟. 锌铝水滑石的香豆素-3-甲酸和 9-蒽甲酸共插层[J]. 北京化工大学学报: 自然科学版, 2007, 34(5): 482-486.
- [6] El M M, Marc D, Besse J P, et al. In situ polymerization of aniline sulfonic acid derivatives into LDH interlamellar space probed by ESR and electrochemical studies[J]. Chem Mater, 2005, 17(2): 373-382.

- [7] He Qinglin, Shu Yin, Tsugio Sato. Synthesis and UV shielding property of Layered Double Hydroxides/2-hydroxy-4-methoxy-benzophenone-5-sulfonic acid [J]. Transaction of the Materials Research Society of Japan, 2004,28(2):301-304.
- [8] 王军,赵林桐,章有国,等.DDA<sup>4-</sup>柱撑水滑石类层状超分子化合物的合成和表征[J].四川理工学院学报:自然科学版,2012,25(2):16-18.
- [9] Shan D, Cosnier S, Mousty C. HRP/[Zn-Cr-ABTS] redox clay-based biosensor: design and optimization for cyanide detection[J]. Biosensors and Bioelectronics 2004,20(2):390-396.
- [10] 蒋维,农兰平,曾和平,等.癸二酸根插层水滑石的组装及其结构表征[J].无机化学学报,2004,20(11):1329-1333.
- [11] 胡长文,贺庆林,王恩波,等.柱撑阴离子粘土的合成、表征及催化性能研究[J].无机化学学报,1995,11(3):327-330.
- [12] 李文卓,陆军,秦成刚,等.DNA和菲啉复合物嵌入水滑石的研究[J].化学学报,2004,62(22):2239-2243.
- [13] 王剑峰,张亚非,郭宪吉.柠檬酸柱撑水滑石的制备及结构表征[J].四川理工学院学报:自然科学版,2009,22(1):68-71.
- [14] Hong Tingzhao, Kathryn L. Nagy. Dodecyl sulfate hydroxal-cite nanocomposites for trapping chlorinated organic pollutants in water[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004,274(2):613-624.
- [15] 许宪祝,丁红,蒋大振,等.均匀沉淀法直接合成有机阴离子柱撑水滑石[J].分子科学学报,2004,20(4):6-10.
- [16] Cavani F, Trifiro F, Vaccari A. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications[J]. Catalysis today, 1991,11(2):173-301.

## Synthesis and UV Properties of Layered Double Hydroxides Intercalated with Aromatic Carboxylic Acid

LU Lu<sup>a,b</sup>, WANG Ting-ting<sup>b</sup>, HUANG Yi<sup>b</sup>, XIE Meng-meng<sup>b</sup>, WANG Jun<sup>a,b</sup>

(a. Institute of Functional Materials; b. School of Chemistry and Pharmaceutical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

**Abstract:** Take urea as a precipitant, Zn<sub>2</sub>Al-LDH/ PNCA and Zn<sub>2</sub>Al-LDH/PHBA are successfully synthesized by a homogeneous precipitation method. The samples thereby obtained are characterized by XRD, FT-IR and UV-VIS. The results show that Zn<sub>2</sub>Al-LDH/ PNCA and Zn<sub>2</sub>Al-LDA/PHBA has a good layered structure. The UV-VIS results indicate that the UV-properties are enhanced after LDHs are intercalated with organic.

**Key words:** LDHs; layered structure; UV properties