

苯二甲酸插层水滑石的制备和结构表征

王 军^{a,b}, 蒋 燕^b, 刘水红^b, 杨 敏^b, 余达艺^b, 路 璐^{a,b}

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

摘 要:以尿素为沉淀剂,用均匀沉淀法一步合成 $Zn_2Al-LDHs/$ 对苯二甲酸和 $Zn_2Al-LDHs/$ 间苯二甲酸,利用 XRD、IR 与 UV 对所得到的有机物插层水滑石材料的组成、结构和性质进行分析与表征。结果表明,合成的两种有机物插层水滑石样品具有典型的水滑石结构,有机物分子在层间以双层交错的形式排布。紫外漫反射光谱图研究表明所合成的两种二元羧酸插层水滑石在 UVB 段有很好的紫外吸收性能。

关键词:水滑石;插层;对苯二甲酸;间苯二甲酸

中图分类号:0614.121;0625.621

文献标志码:A

引 言

离子型的层状化合物,根据离子种类可分为阳离子和阴离子型层状化合物^[1]。阴离子型的层状化合物主要是类水滑石及其插层水滑石的产物,统称为水滑石类层状化合物(LDHs)。LDHs 的组成通式为 $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]^{x+}A_{\sqrt{n}}^{n-}mH_2O$ (A^{n-} 为水滑石层板间的阴离子, M^{2+} , M^{3+} 分别为二价阳离子和三价阳离子)。不同的金属阳离子和羟基形成的层板及层间阴离子 A^{n-} 形成了不同类型的 LDHs^[2-5]。

插层水滑石的层间阴离子具有可调控性,通过改变层间阴离子使得水滑石的层间组成和性能发生改变,从而得到了一系列具有不同性能的有机阴离子-LDHs^[6-8]。

以 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 及有机物对苯二甲酸(*p*-phthalic acid)、间苯二甲酸(*m*-Phthalic acid)为原料,以尿素为沉淀剂,采用均匀共沉淀法,合成了两种二元羧酸有机阴离子插层水滑石材料 $Zn_2Al-LDHs/$ 对苯二甲酸(I)、 $Zn_2Al-LDHs/$ 间苯二甲酸(II),通过 XRD、FT-IR 对它们的组成及晶相结构进行了表征和

分析。通过对比有机物阴离子尺寸和层状水滑石(I)和(II)层间通道高度,推断了有机物阴离子层间的排布情况。利用相同方法制备 $Zn_2Al-LDHs/CO_3^{2-}$ 作为对比样。

1 实验部分

1.1 对比样 $Zn_2Al-LDHs/CO_3^{2-}$ 的制备

将 5.94 g $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、3.75 g $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (其中 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 以 2:1 的摩尔比溶解于蒸馏水中)和 18 g 尿素溶解于装有 100 mL 蒸馏水的三口烧瓶内,剧烈搅拌,并加热至沸腾,当有白色沉淀出现后再继续加热 8 h,室温陈化 24 h,过滤,洗涤,干燥,用研钵研细,保存备用^[9]。

1.2 化合物(I)和(II)的制备

(1)化合物(I)的制备

将 5.94 g $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和 3.75 g $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 及 18 g 尿素溶解于装有 100 mL 蒸馏水的三口烧瓶内,称取 1.66 g 间苯二甲酸溶于混合液中,剧烈搅拌并加热,沸腾后当出现白色沉淀后,继续加热 8 h,陈化 24 h,抽滤,洗涤,干燥,研细保存备用。

收稿日期:2014-11-10

基金项目:四川理工学院省级大学生创新创业训练计划项目(201310622025);四川省绿色催化重点实验室项目(LYJ1205)

作者简介:王 军(1980-),男,山西长治人,副教授,硕士,主要从事功能材料和金属有机配合物方面的研究,(E-mail)wangj799@126.com

(2) 化合物(II)的制备

化合物(II)的制备与化合物(I)的制备方法相同。

1.3 表征方法

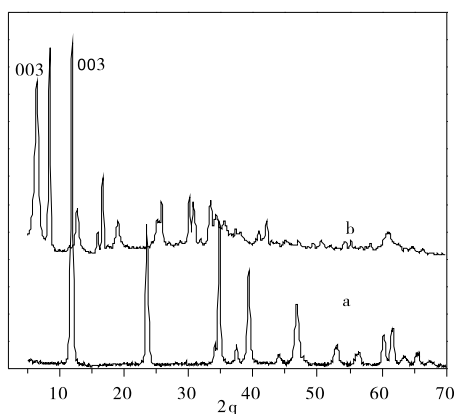
XRD: 采用 DX-2600 型全自动 X 射线衍射仪(丹东方圆仪器有限公司), Cu 靶 $K\alpha$ 射线, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, 管电流为 20 mA, 管电压为 40 kV, 扫描速度 $4^\circ/\text{min}$, 扫描范围 $2 \sim 70^\circ$ 。

IR: 用 Thermo Scientific NICOLET 6700 型红外光谱仪测定, KBr 压片, 扫描范围 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 XRD 结构表征

图 1 为化合物(I)和 $\text{Zn}_2\text{Al-LDHs}/\text{CO}_3^{2-}$ 的 XRD 谱图。



(a) $\text{Zn}_2\text{Al-LDHs}/\text{CO}_3^{2-}$, (b) 化合物(I)

图 1 化合物(I)的 XRD 谱图

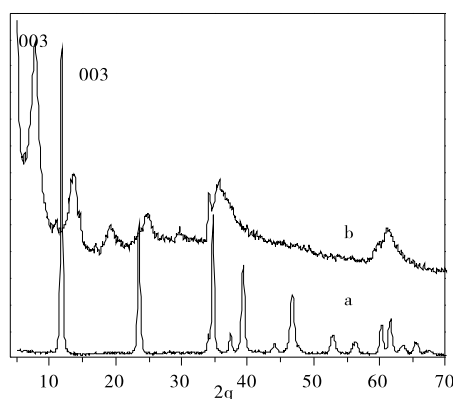
化合物(I)的 XRD 谱(图 1b), 其(003)衍射峰 $2\theta = 6.45^\circ$, 所对应的层间距(d_{003})为 1.37 nm。对比样 $\text{Zn}_2\text{Al-LDHs}/\text{CO}_3^{2-}$ 的 XRD 谱(图 1a)呈现出典型的插层水滑石特征衍射峰, (003)特征峰对应的 2θ 在 11.7° 处出现, 对应的层间距(d_{003})为 0.76 nm, 与文献值^[10]报道的 CO_3^{2-} 层间距相吻合, 与 $\text{Zn}_2\text{Al-LDHs}/\text{CO}_3^{2-}$ (图 1a)相比, 化合物(I)的(003)衍射峰的 2θ 由 11.7° 减小到 6.45° , 化合物(I)的 2θ 向小角度移动, 层间距也由 0.76 nm 增大到 1.37 nm, 层间距增大, 证明对苯二甲酸有机物已经进入水滑石层间, 形成了化合物(I)。

图 2 为化合物(II)及对样品 $\text{Zn}_2\text{Al-LDHs}/\text{CO}_3^{2-}$ 的 XRD 谱图。

与 $\text{Zn}_2\text{Al-LDHs}/\text{CO}_3^{2-}$ 相比, 化合物(II)(图 2b)的(003)衍射峰明显向小角度方向移动($2\theta = 5.76^\circ$), 所对应的层间距(d_{003})增加到 1.53 nm, 表明羧酸间苯二甲酸以羧酸阴离子插进水滑石层间。

2.2 IR 表征

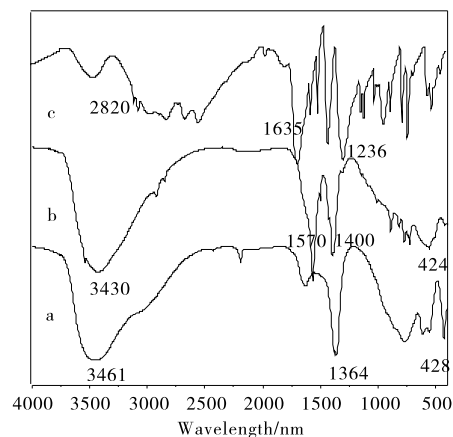
$\text{Zn}_2\text{Al-LDHs}/\text{CO}_3^{2-}$ 、化合物(I)及有机物对苯二甲



(a) $\text{Zn}_2\text{Al-LDHs}/\text{CO}_3^{2-}$, (b) 化合物(II)

图 2 化合物(II)的 XRD 谱图

酸的 IR 光谱如图 3 所示。



(a) $\text{Zn}_2\text{Al-LDHs}/\text{CO}_3^{2-}$, (b) 化合物(I), (c) 对苯二甲酸

图 3 化合物(I)IR 光谱图

$\text{Zn}_2\text{Al-LDHs}/\text{CO}_3^{2-}$ 的 CO_3^{2-} 的特征伸缩振动峰在 1364 cm^{-1} 处出现, LDHs 层板中金属氢氧化物及层间结晶水的 ν_{OH} 峰对应 3461 cm^{-1} 附近出现的宽峰。对苯二甲酸(图 3c)在 $2500 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ 处出现的宽吸收峰为 COOH 的 ν_{OH} 吸收峰, 在 1685 cm^{-1} 处出现 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 的特征吸收峰。化合物(I)的 IR 谱(图 3b)中并未找到 COOH 的 ν_{OH} 吸收峰, 在 3430 cm^{-1} 出现的宽峰, 对应于 LDHs 层板的羟基和层间结晶水的羟基吸收峰, 在 424 cm^{-1} 处出现的是与层板中金属氢氧化物中 M-O-M 之间的振动峰, 在 1400 cm^{-1} 和 1570 cm^{-1} 两处对应出现了 COO^- 的对称伸缩振动峰和非对称伸缩振动峰, 表明在碱性条件下对苯二甲酸以其阴离子形式插入到水滑石层间。另外, 由于在化合物(I)的 IR 谱可以看出未出现 CO_3^{2-} 的特征峰, 说明化合物(I)中不含 $\text{Zn}_2\text{Al-LDHs}/\text{CO}_3^{2-}$ 杂相, 这与 XRD 结构表征结果一致。

$\text{Zn}_2\text{Al-LDHs}/\text{CO}_3^{2-}$ 、化合物(II)及间苯二甲酸的 IR 光谱图如图 4 所示。

$\text{Zn}_2\text{Al-LDH}/\text{CO}_3^{2-}$ 在 1364 cm^{-1} 的吸收峰为 CO_3^{2-} 的

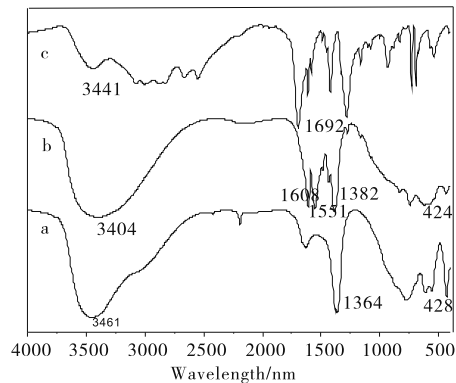
(a) $\text{Zn}_2\text{Al-LDH}/\text{CO}_3^{2-}$, (b) 化合物(II), (c) 间苯二甲酸

图 4 化合物(II) IR 光谱图

特征伸缩振动峰。间苯二甲酸在 $2500 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ 出现的宽峰对应的是 COOH 基团中的 ν_{OH} 吸收峰。化合物(II)在 3404 cm^{-1} 出现的宽峰,对应于 LDHs 层板的羟基和层间结晶水的羟基吸收峰,在 424 cm^{-1} 处出现的是与层板中金属氢氧化物中 M-O-M 之间的振动峰,在 1608 cm^{-1} 和 1550 cm^{-1} 两处对应出现了 COO^- 的特征吸收峰,说明碱性反应条件下间苯二甲酸插层水滑石成功进入到水滑石层间形成了化合物(II),这与 XRD 结构表征结果相一致。

表 1 $\text{Zn}_2\text{Al-LDHs}$ 层间阴离子尺寸和层间距 d_{003}

Samples	Anion intercalated	Anion size *		d_{003} / nm	
		/nm	Expected *	Determined	
$\text{Zn}_2\text{Al-LDHs}/\text{CO}_3^{2-}$	CO_3^{2-}	0.27	0.75	0.76	
$\text{Zn}_2\text{Al-LDHs}/\text{对苯二甲酸}$	对苯二甲酸	0.81	1.29	1.37	
$\text{Zn}_2\text{Al-LDHs}/\text{间苯二甲酸}$	间苯二甲酸 -	0.84	1.32	1.53	

通过 XRD 测定,化合物(I)的实测 d_{003} 值为 1.37 nm ,根据计算化合物(I)中纯有机物的分子尺寸为 0.81 nm ,其在层间单层垂直排列于层间的 d_{003} 理论值为 1.29 ,其在层间双层垂直排列于层间的 d_{003} 理论值为 2.10 ,实测 d_{003} 值处于两者之间,说明在层间排列既非单层垂直也非双层垂直排列。通过 d_{003} 实测值与对苯二甲酸尺寸的比较以及正电荷层板和层间阴离子相互作用分析,得出层间阴离子是以端基羧基阴离子与层板结合、烃基间相互以双层交错形式在层间排布,使得层板和层间阴离子的作用最大。从表 1 可以看出,对位和间位的理论值相差不大,但实际测定的 d 值有较大的差异,这可能是由于层间有机分子空间位阻不同造成。化合物(I)和(II)的层间排布如图 5 所示。

2.4 紫外吸收性能表征

化合物(I)和(II)紫外可见漫反射谱图如图 6 所示,可以看出在紫外波段 $230 \sim 320 \text{ nm}$ 的反射率小于 20% ,说明两种苯二甲酸有机物形成插层水滑石后在 UVB 段有很好的紫外吸收性能。

2.3 层间阴离子排布

在水滑石阴离子型层状化合物中,二价金属离子的八面体氢氧化物中金属离子被三价金属离子部分取代,形成了带正电荷的主体层板,为满足整个分子显电中性的原则,其层板的正电荷被层间带负电荷的有机阴离子所中和。层板和层间阴离子之间的相互作用力通过强的静电作用以及层板上的羟基和层间阴离子上的氧原子形成氢键作用,形成了稳定的化合物^[11]。

对于有机插层水滑石,层间有机阴离子主要由负电荷的亲水性基团和疏水基团构成,要使得层板和层间阴离子作用力最大,体系就越稳定。层间阴离子和正电荷的层板作用时,带负电荷的亲水性基团和带正电荷的层板需尽量靠近。层间的有机物分子的疏水性基团相互靠近增加分子间的范德华作用力,形成稳定的层状化合物。根据层状化合物的作用原理,通过粉末 X-射线衍射表征,计算推测出化合物(I)和(II)的层间排布图。

利用 Chem3D Ultra8.0 软件计算不同有机物长轴尺寸及形成化合物(I)和(II) d_{003} 的理论值以及 XRD 实验实测值(表 1)。

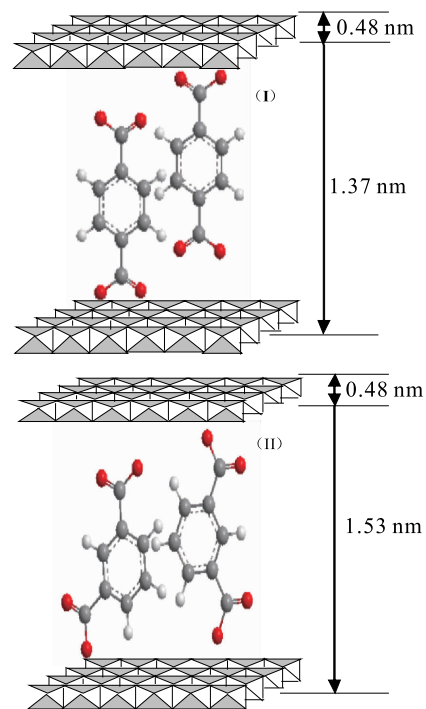
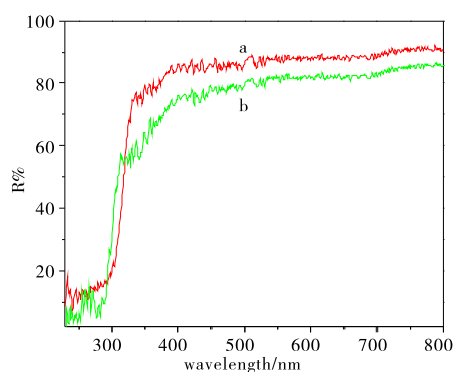


图 5 化合物(I)和(II)层间排布示意图



(a) 化合物(I), (b) 化合物(II)

图6 紫外可见漫反射图

3 结束语

以尿素为沉淀剂,将对苯二甲酸和间苯二甲酸类有机物插层组装到水滑石层间形成层状化合物(I)和(II),通过XRD和IR对化合物(I)和(II)进行结构表征,结果表明化合物(I)和(II)具有典型水滑石结构。有机物分子在层间通道以双层交错的形式分布,这样阴离子层状结构更加稳定。通过紫外可见漫反射谱图表征,说明合成的化合物(I)和(II)在UVB段有良好的紫外吸收性能。

参考文献:

[1] 杜以波.插层化学和层柱化合物的结构与性能研究[D].北京:北京化工大学,1997.

- [2] 倪哲明,薛继龙.含Cu水滑石的结构与光催化性能[J].高等学校化学学报,2013,34(3):503-508.
- [3] 徐征,叶兴凯,吴越,等.前景广阔的催化材料-水滑石类阴离子粘土[J].石油化工,1995,24(1):63-71.
- [4] 孙幼松,矫庆泽,赵芸,等.己二酸柱撑水滑石的制备及表征[J].无机化学学报,2001,17(3):414-417.
- [5] 王岚,詹正坤.水滑石类阴离子粘土的合成及催化应用研究进展[J].化学研究与应用,2003,15(4):437-441.
- [6] 路璐,王婷婷,黄焱,等.芳香羧酸阴离子插层水滑石的合成和紫外性能研究[J].四川理工学院学报:自然科学版,2012,25(6):6-9.
- [7] Sun W, He Q, Lu L. Synthesis and properties of layered double hydroxides intercalated with cinnamic acid series organic UV ray absorbers [J]. Materials Chemistry and Physics, 2008, 107(2-3):261-265.
- [8] 梁良,孟康康,唐星.不同阴离子对阿昔洛韦水滑石插层复合物释放行为的影响[J].沈阳医科大学学报, 2009, 26(3):181-187.
- [9] 杨飘萍,宿类平,杨霄微,等.尿素法合成高结晶度类水滑石[J].无机化学学报,2003,19(5):485-491.
- [10] Cavani F, Trifiro F, Vaccari A. Hydrotalcite-type anion-clays: preparation, properties and applications [J]. Catalysis today, 1991, 11(2):173-301.
- [11] 罗青松,李蕾,王作新,等.镁铝水滑石层板与层间阴离子相互作用的理论研究[J].无机化学学报,2001,17(6):835-842.

Preparation and Structural Characterization of Phthalic Acid Intercalated Layered Double Hydroxides

WANG Jun^{a,b}, JIANG Yan^b, LIU Shuihong^b, YANG Min^b, YU Dayi^b, LU Lu^{a,b}

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

Abstract: By using urea as precipitating agent, Zn₂Al-LDHs/*p*-Phthalic acid; Zn₂Al-LDHs/*m*-Phthalic acid are successfully synthesized by the homogeneous precipitation method. The composition, structure and properties of the obtained organics intercalated layered double hydroxides materials are analyzed and characterized. The result shows that the two synthetic organics intercalated layered double hydroxides samples have typical hydrotalcite structure, and the organic molecule is distributed in interlamination with the form of bilayer arrangement. The study of ultraviolet diffuse reflection spectrogram shows that the two synthetic dicarboxylic acid intercalated layered double hydroxides have good ultraviolet absorbency for UVB segment.

Key words: layered double hydroxides; intercalation; *p*-Phthalic acid; *m*-Phthalic acid