

草酸根阴离子柱撑水滑石的合成及热稳定性研究

郭 军, 冯 星, 李万千, 胡传跃, 易 涛, 申湘忠

(湖南人文科技学院 化学与材料科学系, 湖南 娄底 417000)

摘 要: 采用原位一步合成法和以硝酸根型水滑石为前驱体的水溶液中阴离子直接交换法合成了草酸根柱撑水滑石材料, 用 XRD、IR 和 DTA 对合成的样品进行了组成和结构表征, 在此基础上较为详细地研究了柱撑水滑石样品的热分解行为. 研究表明: 两种方法均能合成出柱撑水滑石材料, 但相比之下, 采用原位法合成制备的样品其结晶性和层有序性相对较好. DTA 研究表明: Mg₂Al 系列样品具有比 Zn₂Al 系列样品更高的对热稳定性, 但有机阴离子引入水滑石层间, 引起层柱材料的热稳定性略微降低, 而不同方法合成的柱撑水滑石样品其热稳定性相差不大. 图 8, 参 14.

关键词: 草酸根; 柱撑; 水滑石; 合成; 热稳定性

中图分类号: O614.22

文献标识码: A

文章编号: 1672-9102(2008)01-0084-06

水滑石 (Layered Double Hydroxides 简称 LDHs), 其化学组成 $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{n+}(A^{n-})_m \cdot mH_2O$ (M^{2+} , M^{3+} 分别代表二价和三价金属阳离子, 下标 x 指金属元素的含量变化, A^{n-} 代表阴离子), 是一类典型的阴离子层状材料, 其主体一般是由两种或两种以上金属的氢氧化物构成类水镁石层, 层板内离子间以共价键连接, 层间阴离子以弱化学键与层板相连, 起着平衡骨架电荷的作用^[1]. 水滑石类化合物性质上的一个重要特征是其层、柱离子的可调变性. 各种金属离子之间的同晶取代可使水滑石层的组成在较大范围内调变, 而不同组成、不同电荷、不同离子体积的各种阴离子引入水滑石层间, 不仅可以拓宽物种范围, 而且由于阴离子体积的不同和在层间排列方式的多样化, 可在层间形成特殊的二维孔道环境, 从而获得一些具有特殊性能的层柱状材料. 为此, 人们已将各种阴离子如无机和有机阴离子、同多和杂多阴离子以及配合物阴离子等多种阴离子引入水滑石层间, 由此得到了一大类所谓柱撑水滑石层柱材料^[2-4]. 有机阴离子柱撑水滑石即是这类材料中的一员.

由于有机阴离子引入水滑石层间, 可使层状结构

和组成产生相应变化, 并且由于主客体相互作用, 可大大改变其化学性质并在一定程度上改善有机相的热稳定性, 从而获得一类新型有机-无机杂化材料. 这类材料集无机相的刚性、稳定性及热稳定性和有机相的韧性、加工性及纳米粒子的诸多特性于一体, 在真正意义上实现了无机材料和有机材料性能的互补和优化^[5-9]. 由于这些优越的性能, 被广泛用于光学材料、电子材料、磁性材料、选择性吸附及催化、生物传感器及固定化载体、生物医学陶瓷、分子识别、仿生材料、分子筛、多孔分离膜材料等领域, 并展现出诱人的应用前景. 例如在催化方面, 用 1,10 癸二酸插层水滑石热分解产物催化气相醇醛缩合; 在吸附方面, 十四烷酸或己酸插层 MgAl-LDHs 可将萘从多环芳香族化合物的甲醇水溶液中分离出来; 在固定化酶方面, 已经用超分子结构 LDHs 成功固定了青霉素酰化酶; 在光化学方面, 肉桂酸盐插层 MgAl-LDHs 层间的肉桂酸阴离子充当二聚和光异构化材料; 在电化学方面有机阴离子插层 ZnCr-LDHs 可作新型电极材料^[8,9], 等等.

目前, 关于水滑石类有机-无机杂化材料的合成方法已有一些文献报道. 这些方法包括水溶液中阴离

收稿日期: 2007-08-31

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59904001)

作者简介: 郭 军(1964-), 男, 湖南常德人, 博士, 教授, 主要从事无机材料与多相催化研究.

子直接交换法、焙烧复原法、原位直接合成法以及返混沉淀法等^[10-12]。但关于这类材料的性质,尤其是对这类材料热稳定性的研究报道不多。作者采用草酸根作为阴离子,用直接交换法、原位法制备 Zn_2Al -草酸根柱撑水滑石、 Mg_2Al -草酸根柱撑水滑石,在用 XRD, IR 等手段对制备的样品进行表征的基础上,用 DTA 方法详细地研究了这类材料的热稳定性和热分解过程,得到了一些有意义的实验结果。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

1.1.1 实验仪器

数显恒温水浴箱,永磁直动力机,78-2型双向磁力加热搅拌器,箱式电阻炉,AG-135电子天平,SHZ-D循环水式真空泵,101-2AB型电热鼓风干燥箱,FT-IR360型红外光谱仪(美国),Y-2000型X衍射仪(山东),CRD-1型差热分析仪(上海)。

1.1.2 试剂

硝酸铝(AR,天津市科密欧化学试剂开发中心);硝酸锌(AR,天津市科密欧化学试剂开发中心);硝酸镁(AR,天津市科密欧化学试剂开发中心);氢氧化钠(AR,天津市试剂批发部经销);草酸(AR,北京化工厂);草酸钠(AR,北京化工厂)。

1.2 实验方法

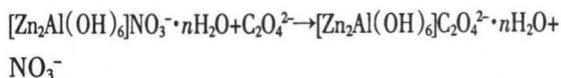
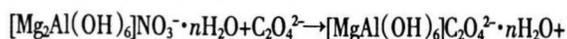
1.2.1 Mg_2Al-NO_3 和 Zn_2Al-NO_3 前驱体的制备

用于离子交换法制备插层水滑石的 Mg_2Al-NO_3 和 Zn_2Al-NO_3 水滑石前驱体采用文献^[10]报道的方法合成。

1.2.2 阴离子交换法制备草酸根柱撑 Mg_2Al 和 Zn_2Al 水滑石

草酸根柱撑 Mg_2Al 的制备:称取一定量的母体水滑石装入 250 mL 的烧瓶中,加入 100 mL 蒸馏水,在电磁加热搅拌器上剧烈搅拌 8 h,使母体水滑石充分溶胀并打散制成白浆。称取四倍于母体水滑石物质的量的草酸钾溶于蒸馏水中配制成溶液。在剧烈搅拌下,用滴液漏斗将母体水滑石白浆逐渐加入草酸酸钾溶液中,继续搅拌 8 h,洗涤,抽滤。80 °C 下烘干 12 h。所得样品密封保存。

草酸根柱撑 Zn_2Al 水滑石的制备按类似方法进行。其反应原理如下:



1.2.3 原位法制备 Mg_2Al 和 Zn_2Al 草酸根柱撑水滑石

按照 $n_{M^{2+}}:n_{Al^{3+}}=2$ 摩尔比配制硝酸锌(硝酸镁)、硝酸铝混合溶液;按照 $n_{C_2O_4^{2-}}:n_{Al^{3+}}=3$ 的摩尔比称取草酸钾,并与相当于金属离子物质的量的 2 倍的 NaOH 配置成混合溶液。将两种溶液通过滴液漏斗以相同的速度滴入装有 50 mL 蒸馏水的三颈烧瓶中,恒温 80 °C 剧烈搅拌,滴完继续搅拌 6 h 后将浆液在反应温度下晶化 24 h,洗涤,抽滤。80 °C 下烘干 12 h。所得样品密封保存。

1.2.4 测试条件

样品的 IR 光谱用美国的 Nicolet FT-IR360 红外光谱仪测定(KBr 压片,测量范围为 2400~400 cm^{-1} ,质量比 $m_{样品}/m_{KBr}=1/100$)。X 射线粉末衍射在 Y-2000 型衍射仪(丹东)上测定(Cu 靶, $K\alpha$ 射线, λ 为 1.541 78 nm,扫描速度为 0.17°/s,扫描范围为 5°~60°),DTA 用上海天平仪器厂的 CDR-1 测量,空气气氛。

1.2.5 样品热稳定性研究

称取一定量实验合成的柱撑水滑石样品,将其分成若干份,在不同温度下焙烧处理 3 h,分别测定不同温度处理的柱撑水滑石样品的 XRD 和 IR,分析样品的 XRD 和 IR 随样品处理温度的变化情况。

2 结果与讨论

2.1 样品的合成

本文分别采用阴离子直接交换法和原位一步合成法合成了草酸根柱撑水滑石。阴离子交换法是合成具有较大阴离子基团柱撑水滑石的重要方法,通过控制离子交换的反应条件,不仅可以保持水滑石原有的晶相结构,还可以对层间阴离子的种类和数量进行设计和组装。在阴离子直接交换法制备柱撑水滑石时,作为母体的各种无机阴离子水滑石中,阴离子的可交换性是不同的。对于常见的简单无机阴离子,其可被交换的大小顺序为 $NO_3^- \geq Cl^- \geq SO_4^{2-} \geq CO_3^{2-}$ 。因此,在采用阴离子直接交换法制备柱撑水滑石时,宜选用硝酸根型水滑石作为前驱体水滑石。

阴离子交换前一定要将前驱体打浆充分,因为浆化处理能使前驱体尽量分散,提供较多的与有机阴离子交换的机会,充分打浆的另一个原因是能使前驱体

尽量吸水膨胀,这样能增大层间距,最终降低插层的活化能.温度是影响阴离子交换的重要因素.提高反应温度有利于离子交换的进行,这是因为有机阴离子具有较大的体积,进入层间要克服层板间的作用力,因而有利于离子交换在较短时间内完成^[9].本实验在样品合成时,对合成的水滑石前驱体未完全干燥,并且在离子交换前对水滑石前驱体进行了长达8 h 以上的热制浆,其目的就是要使水滑石充分溶胀,以利于离子交换.实验表明,在选择的实验条件下,离子交换反应能够进行完全.

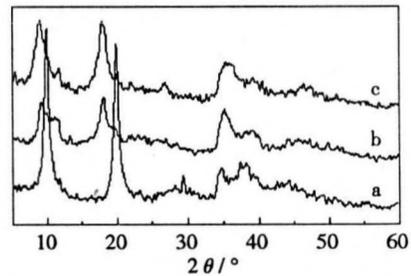
采用原位法制备柱撑水滑石其原理与水滑石的制备基本相似,所不同的只是在合成前必须事先考虑待插入的有机阴离子对酸、碱的稳定性以及该阴离子是否易与组成水滑石层的金属离子生成难溶性盐.当待插入的有机阴离子不与金属离子生成难溶性盐时,可配置金属离子与有机阴离子的混合溶液,而当有机阴离子易与金属离子生成难溶性盐而又具有在碱性环境的高度稳定性时,可配置有机阴离子与碱的混合溶液.本实验中,由于草酸根离子易与金属 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 离子生成难溶性草酸盐,而草酸根又具有强的对碱稳定性,故在配置溶液时作者选择将草酸根与沉淀剂氢氧化钠配置成混合溶液.同时,为保证有机阴离子有足够的插层竞争优势,在实验过程中适当增加了有机阴离子的浓度.结果表明,按照实验部分所描述的合成条件,可以合成出具有规整层结构的结晶性良好的有机阴离子柱撑水滑石材料.

2.2 样品的晶相分析

XRD 是研究水滑石层状结构最为行之有效的方法.水滑石样品的 XRD 谱图共同特征是:在 2θ 值较低处(5° ~ 40°)尖且强的衍射峰,表明层状结构的存在.对于不同的阴离子柱撑水滑石,表征层间距的 $d(001)$ 衍射峰位置不同,这是由于插层阴离子具有不同的离子体积.阴离子越大, $d(001)$ 衍射峰越往小角区域移动,表明层间距越高.

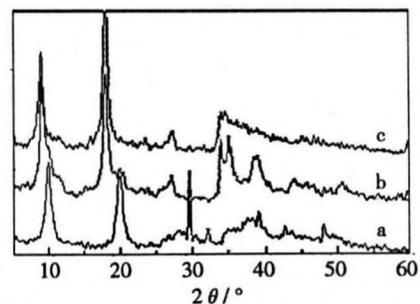
图 1a 是硝酸根镁铝水滑石前驱体的 XRD 谱图.从图 1a 可以看出,该样品具有典型的水滑石 XRD 特征衍射峰,其峰形尖锐强度高,反映层状结构的 3 个衍射强度较大的特征衍射峰出现在 2θ 为 9.98° 、 19.94° 、 34.65° 处,分别对应于水滑石的 $d(001)$ 、 $d(002)$ 、 $d(003)$ 衍射峰,这一结果与文献报道的十分吻合^[10],表明样品具有较为理想的水滑石层状结构,其 $d(001)$ 衍射峰所对应的层间距为 0.8863 nm .

图 1b 和 1c 分别是用阴离子交换法和原位法合成的 Mg_2Al -草酸根柱撑水滑石样品的 XRD 谱.从图可见,样品在小角区的衍射峰特征且明显,表明样品具有明显的层状结构.在用阴离子直接交换法制备的草酸根柱撑镁铝水滑石中(图 1b),表征层间距的 $d(001)$ 衍射峰从硝酸根型水滑石的 $2\theta=9.98^{\circ}$ 向小角区移至 $2q=9.05^{\circ}$,相应的层间距由原先的 0.8863 nm 增加至 0.9771 nm .同样,在由原位法制备的草酸根柱撑水滑石中(图 1c),表征层间距的 $d(001)$ 衍射峰向小角区移动至 $2q=8.95^{\circ}$ 处,相应的层间距增加为 0.9880 nm .已知水滑石的层板的厚度为 0.48 nm ,以层间距减去层板厚度得层内空间高度分别为 0.497 nm 和 0.508 nm ,此值与草酸根离子的动力学直径极为接近,表明通过阴离子直接交换法和原位合成法,草酸根离子已进入水滑石层间,得到了相应的草酸根柱撑水滑石层柱材料.实验中两种方法得到的样品的层间距略有不同,可能是合成方法的不同所引起的.



a. $Mg_2Al-NO_3^-$ 水滑石; b. Mg_2Al -草酸根(阴离子交换法); c. Mg_2Al -草酸根柱撑水滑石(原位法)

图 1 草酸根柱撑镁铝水滑石样品的 XRD 谱图
Fig.1 XRD patterns of oxalate pillared Mg_2Al LDHs



a. $Zn_2Al-NO_3^-$ 水滑石; b. Zn_2Al -草酸根(阴离子交换法); c. Zn_2Al -草酸根(原位法)

图 2 草酸根柱撑锌铝水滑石的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of oxalate pillared Zn_2Al LDHs

图 2 是实验合成的草酸根柱撑 Zn_2Al 水滑石样品的 XRD 谱.从图 2 可以看出,与镁铝系列样品相比,两系列样品的 XRD 谱图呈现了极为相似的衍射行为及变化规律,且所得到的样品的层内空间高度也十分相近(锌铝系列样品的层内空间高度分别是为 0.4963 nm 和 0.5072 nm),表明实验所合成的产品为目标产

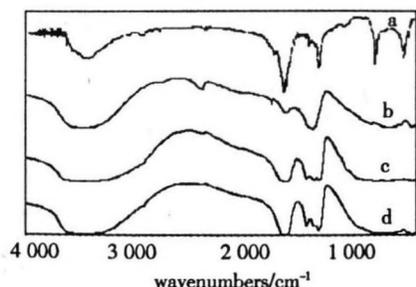
品. 所不同的是, 锌铝系列样品的结晶性和层有序性更加优于镁铝系列样品, 这从前者的 XRD 谱在小角区的衍射峰更加高且尖锐以及杂相相对较少可以清楚地看出.

2.3 样品的 IR 分析

红外光谱是鉴定水滑石层间阴离子种类的有效方法. 通常, 硝酸根型水滑石前驱体的红外光谱的特征是在 $1\ 380.76\ \text{cm}^{-1}$ 、 $820.32\ \text{cm}^{-1}$ 和 $621.84\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了硝酸根离子的特征振动峰(分别对应于 ν_1 、 ν_2 、 ν_3 振动模式), 且在 $428\ \text{cm}^{-1}$ 附近出现了一个与水滑石层上 M-O 键相关的振动吸收峰^[10].

图 3 和图 4 分别给出了不同方法合成是锌铝系列和镁铝系列柱撑水滑石样品的 IR 光谱. 从图 3b 和图 4b 可以看出, 实验合成的 $\text{Mg}_2\text{Al-NO}_3$ 和 $\text{Zn}_2\text{Al-NO}_3$ 水滑石前驱体的 IR 光谱的各种特征振动峰与文献报道的结果完全一致, 表明所合成的样品为典型的硝酸根型水滑石. 以硝酸根型水滑石为前驱体采用阴离子直接交换法合成的草酸根柱撑水滑石样品的 IR 光谱如图 3c 和图 4c 所示. 可以看出, 两个样品的 IR 均在 $1\ 683\sim 1\ 722\ \text{cm}^{-1}$ 之间出现了一个强的衍射峰, 这是草酸根中 C=O 的特征振动峰; 同时, 在 $1\ 380\ \text{cm}^{-1}$ 附近处出现了 COO^- 的对称伸缩振动峰^[13], 而原由硝酸根型水滑石中与 NO_3^- 离子相关的各种振动峰消失. 这一结果表明, 通过水溶液中阴离子直接交换反应, 草酸根离子已取代水滑石前驱体中的 NO_3^- 离子占据水滑石层间.

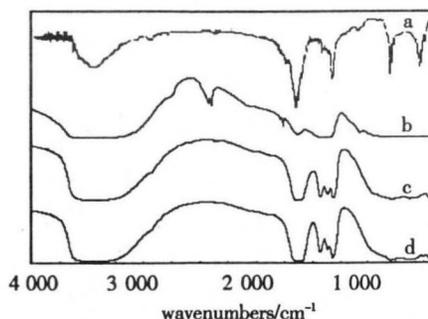
图 3d 和图 4d 分别给出了采用原位法合成的柱撑水滑石样品的 IR 光谱, 从图可见, 其 IR 振动行为与水溶液中阴离子直接交换法合成的样品的 IR 振动行为完全一致, 表明在原位合成中, 尽管采用的原料是硝酸盐, 但进入水滑石层间的阴离子却是单一的草酸根离子, 这正是原位法合成柱撑水滑石的优势所在, 即耗时少、操作简单且物相纯净.



a. 草酸根; b. $\text{Mg}_2\text{Al-NO}_3$; c. $\text{Mg}_2\text{Al-}$ 草酸根(阴离子交换法); d. $\text{Mg}_2\text{Al-}$ 草酸根(原位法)

图 3 草酸根柱撑镁铝水滑石样品的 IR 光谱

Fig.3 IR spectra of oxalate pillared Mg_2Al LDHs



a. 草酸根; b. $\text{Zn}_2\text{Al-NO}_3$; c. $\text{Zn}_2\text{Al-}$ 草酸根(阴离子交换法); d. $\text{Zn}_2\text{Al-}$ 草酸根(原位法)

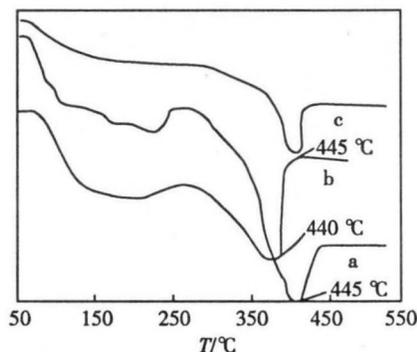
图 4 草酸根柱撑锌铝水滑石样品的 IR 光谱

Fig.4 IR spectra of oxalate pillared Zn_2Al LDHs

2.4 M_2Al (M=Zn, Mg) 草酸根水滑石的 DTA 分析与热分解行为

2.4.1 DTA 分析

通常, 柱撑水滑石样品的热分解过程经历了 3 个步骤: 第一步脱去物理吸附水和层间水; 第二步脱除水滑石层板羟基(同时伴随阴离子的分解), 此时水滑石层结构坍塌形成无定型氧化物混合物; 第三步是无定型氧化物的晶化和新相的生成, 这一过程通常在较高温度下发生^[14]. 图 5、6 分别给出了镁铝系列和锌铝系列草酸根柱撑水滑石样品的 DTA 曲线.



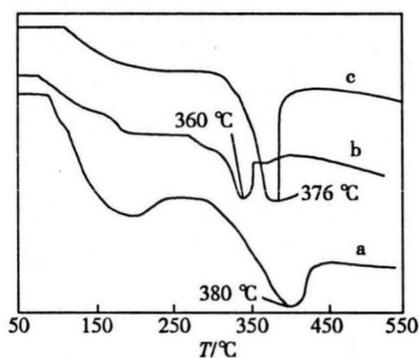
a. $\text{Mg}_2\text{Al-}$ 硝酸根; b. $\text{Mg}_2\text{Al-}$ 草酸根(离子交换法); c. $\text{Mg}_2\text{Al-}$ 草酸根(原位法)

图 5 $\text{Mg}_2\text{Al-}$ 草酸根水滑石的 DTA 谱图

Fig.5 DTA spectra of oxalate pillared Mg_2Al LDHs

从图 5 可以看出, $\text{Mg}_2\text{Al-}$ 草酸根柱撑水滑石样品在 $150\sim 250\ \text{°C}$ 范围内出现一宽的吸热峰, 这一吸热峰对应于物理吸附水和层间水的脱去; 在 $400\sim 460\ \text{°C}$ 范围内出现另一个相对尖锐的吸热峰, 这一吸热峰对应于水滑石层板羟基的脱除. 由图 5 中 a、b、c 3 条 DTA 的第二个吸热峰的峰温值可见, 的第二个吸热峰分别出现在 $445\ \text{°C}$ 、 $440\ \text{°C}$ 和 $445\ \text{°C}$, 对比可知, 与镁铝硝酸根型水滑石相比, 草酸根阴离子进入水滑石层间后, 并没有引起柱撑水滑石材料热稳定性的明显降低, 且不同方法制备的柱撑水滑石的热稳定性也相差

不大.图6 锌铝系列柱撑水滑石的 DTA 曲线表现了与镁铝系列相似的热分解行为,所不同的是,在锌铝系列样品中,第二个吸热峰峰温值明显降低,即对 $Zn_2Al-NO_3^-$ 、 $Zn_2Al-C_2O_4^{2-}$ (离子交换法)和 $Zn_2Al-C_2O_4^{2-}$ (原位法)样品,其峰温值分别为 380 °C、376 °C 和 360 °C,且在锌铝系列样品中,与硝酸根型水滑石相比,草酸根离子进入水滑石层间后,引起了柱撑材料热稳定性一定程度的降低. 锌铝系列样品的热稳定性低于镁铝系列样品,这是由层组成的不同决定的,而有机阴离子进入水滑石层间后引起柱撑材料热稳定性的变化,则主要由阴离子的种类和层柱之间的相互作用决定^[6]. 值得说明的是,两系列样品的 DTA 曲线均未出现后续的放热峰,表明在实验考察的温度范围内,没有发生无定型氧化物的晶化作用.



a. $Zn_2Al-NO_3^-$; b. $Zn_2Al-草酸根离子交换法$; c. $Zn_2Al-草酸根原位法$

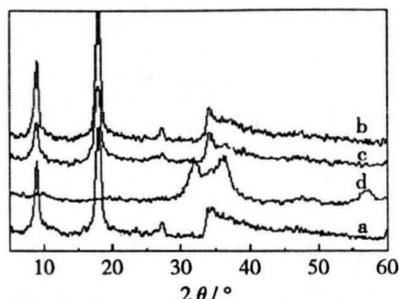
图6 $Zn_2Al-草酸根$ 水滑石的 DTA 谱图

Fig.6 DTA spectra of oxalate pillared Zn_2Al LDHs

2.4.2 热处理过程的 XRD 和 IR 分析

为了进一步研究柱撑水滑石样品的热分解过程,作者以原位法制备的草酸根柱撑水滑石为代表,研究了其在不同温度下焙烧后的 XRD 和 IR 变化情况,其结果如图 7、图 8 所示. 图 7 是未经热处理和分别在 150 °C、250 °C、420 °C 条件下热处理的柱撑水滑石样品的 XRD 图. 从图 8 可以看到,与未经热处理的样品相比,150 °C 处理的样品其 XRD 在低角区的衍射峰似乎变得更加尖锐,且整个曲线的基线更加平稳,这表明适当的温度处理可以改善样品的结晶性. 当焙烧温度增加到 250 °C 时,表征水滑石层结构的衍射峰虽其强度有所减弱,但仍然保持了完好的层柱结构. 当样品的焙烧温度进一步提高到 420 °C(稍高于 DTA 曲线中样品的脱羟基温度)时, XRD 谱中样品在低角区的各衍射峰完全消失,表明此时水滑石层坍塌,层结构遭到破坏. 图 8 是分别在上述各种温度下焙烧处理后样品的 IR 光谱. 从图 8 可见,整体而言,在 250 °C 以下,经热处理的样品和未经热处理的样品相比,两者

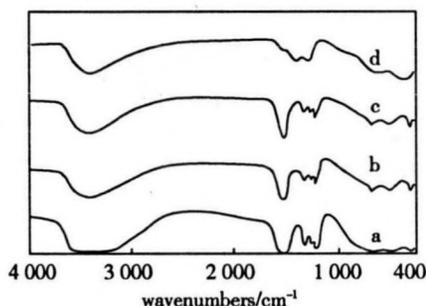
的 IR 振动行为基本一致,表明在处理的温度范围内层间的草酸根离子未发生分解,仍稳定存在于水滑石层间. 当样品焙烧温度达到 420 °C 时,IR 光谱中与草酸根阴离子各基团相关的各种振动峰消失,表明此时层间的草酸根阴离子已发生分解,样品的层柱结构遭到破坏.



a. 未经处理的; b. 150 °C; c. 250 °C; d. 420 °C

图7 不同温度处理的锌铝草酸根柱撑水滑石的 XRD 图

Fig.7 XRD patterns of oxalate pillared Zn_2Al LDHs calcined at different temperatures



a. 未经处理的; b. 150 °C; c. 250 °C; d. 420 °C

图8 不同温度处理的锌铝草酸根柱撑水滑石的 IR 光谱

Fig.8 IR spectra of oxalate pillared Zn_2Al LDHs calcined at different temperatures

上述实验表明,柱撑水滑石样品的热分解过程经历了脱除表面吸附水和层间水、脱羟基(同时伴随着层间阴离子的分解)和随后的无定型氧化物混合物的晶化等一系列过程. 尽管随着样品组成的不同,柱撑材料的热稳定性相差较大,但整体而言,由于受层柱相互作用的影响,使得这类材料的热稳定性无法从根本上得以极大提高,这也正是这类材料在应用上受到一定程度限制的主要原因. 因此,要想在真正意义上开发应用这类材料,首先要解决材料的对热稳定性问题,有关问题已引起研究者的关注和重视.

3 结论

(1)用原位法和以硝酸根型水滑石为前驱体的水溶液中阴离子直接交换法合成了草酸根柱撑 Mg_2Al 、 Zn_2Al 水滑石层柱材料, XRD 结果表明,样品具有良好的结晶性和层有序性.

(2)与阴离子直接交换法合成柱撑水滑石相比,原位合成法由于通过共沉淀方式一步合成,使得合成过程耗时少、操作简单,既省去了阴离子直接交换法需要事先制备水滑石前驱体的冗长过程,又避免了阴离子直接交换法由于长时间的热溶胀而引起的水滑石层的部分破坏,且合成样品物相纯净。

(3)XRD 分析表明,有机阴离子插入水滑石层间,引起柱撑材料的热稳定性发生变化(通常呈降低的趋势),但对不同的层组成,这种变化的程度是不同的,如对 Zn_2Al 系列样品,其热稳定性降低的程度明显大于 Mg_2Al 系列,可能的原因是由于层组成不同,层柱之间相互作用的程度不同,导致对材料热稳定性的影响也有所不同。而不同方法合成的样品其热稳定性相差不大。

参考文献:

- [1] AOMIR I K, DERMOT O H. Intercalation Chemistry of Layered Double Hydroxides: Recent Developments and Applications [J]. *J Mater Chem*, 2002, 12: 3 191-3 198.
- [2] 郭军,孙铁,沈建平,等. 硅钨系列三元杂多阴离子柱撑水滑石的合成表征及酸碱催化性能[J]. 高等学校化学学报, 1995, 16(3): 346-350.
GUO Jun, SUN Tie, SHEN Jian-ping, *et al.* Synthesis, Characterization and Acid-Base Properties of Layered Double Hydroxides Pillared with Tungstosilicate Anions [J]. *Chem J Chin Univ*, 1995, 16(3): 346-350.
- [3] 郭军,孙铁,沈建平,等. Keggin 结构磷钨钒杂多阴离子柱撑水滑石的合成表征与热稳定性研究[J]. 无机化学学报, 1995, 16(2): 247-251.
GUO Jun, SUN Tie, SHEN Jian-ping, *et al.* Studies on Synthesis, Characterization and Thermal Stabilities of Layered Double Hydroxides Pillared with Keggin Tungstovanadophosphate Heteropolyanions [J]. *J Inorg Chem*, 1995, 16(2): 247-251.
- [4] 刘继广,郭军,孙铁,等. 杂多阴离子柱撑水滑石类层柱材料中层柱相互作用研究[J]. 高等学校化学学报, 1995, 16(9): 1 329-1 333.
LIU Ji-guang, GUO Jun, SUN Tie, *et al.* Studies on the Interaction Between the Layers and Pillars of Hydrotalcite-like Compounds Pillared

- with Heteropolyanions[J]. *Chem J Chin Univ*, 1995, 16(9): 1 329-1 333.
- [5] PREVIO V, FORANO C, BESSE J P. Hybrid Derivatives of Layered Double Hydroxides[J]. *Applied Clay Science*, 2001, 18(18): 3-15.
 - [6] 郭军,葛科,贺深阳,等. 水滑石类有机无机杂化材料的合成与嫁接作用[J]. 吉首大学学报(自然科学版), 2005, 26(4): 45-49.
GUO Jun, GE Ke, HE Shen-yang, *et al.* Studies on the Synthesis and Grafting of the Salicylate Pillared Hydrotalcite Organic/Inorganic Hybrid [J]. *J Jishou Univ*, 2005, 26(4): 45-49.
 - [7] 孟锦宏,张慧,段雪,等. 插层组装超分子结构有机物柱撑离子层状材料[J]. 化学通报, 2003, 66(2): 85-93.
MENG Jin-hong, ZHANG Hui, DUAN Xue, *et al.* Progress in Supramolecular Intercalation and Assembly of Organic Anion Pillared Layered Double Hydroxides [J]. *HuaXueTongBao*, 2003, 66(2): 85-93.
 - [8] 刑颖,李殿卿,任玲玲,等. 超分子结构水杨酸插层水滑石组成及结构与性能研究[J]. 化学学报, 2003, 61(2): 267-272.
XING Ying, LI Dian-qing, REN Ling-ling, *et al.* Assembly and Structural Characterization of Supramolecular Salicylate-pillared Hydrotalcites[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2003, 61(2): 267-272.
 - [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, 2002, 24(1): 169-173.
REN Ling-ling, HE Jing, EVANS D G, *et al.* Intercalation And Assembly of Supramolecular Glutamate-pillared Hydrotalcites[J]. *Chem J Chin Univ*, 2002, 24(1): 169-173.
 - [10] CAVANI F, TRIFIRO F, VACCAN A. Hydrotalcite-type Anionic Clays: Preparation, Properties and Applications [J]. *Catalysis Today*, 1991, 11: 173-301.
 - [11] 卫敏,何静,李峰,等. TPPTS 柱撑水滑石的制备与表征[J]. 石油学报, 1999, 15(1): 71-74.
WEI Min, HE Jing, LI Feng, *et al.* Preparation and Characterization of TPPTS Pillared Layered Double Hydroxides[J]. *Shi You Xue Bao*, 1999, 15(1): 71-74.
 - [12] AOMIR I K, DERMOT O H. Intercalation Chemistry of Layered Double Hydroxides: Recent Developments and Applications [J]. *J Mater Chem*, 2002, 12: 3 191-3 198.
 - [13] 中本一雄. 无机和配位化合物的红外和拉曼光谱[M]. 北京: 化学工业出版社, 1986.
KAZUO NAKAMOTO. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1986.
 - [14] 郭军,蒋大振,闵恩泽,等. 杂多阴离子柱撑水滑石的合成,热稳定性及酸碱性能研究[J]. 化学学报, 1996, 54: 357.
GUO Jun, JIANG Da-zhen, MIN En-ze, *et al.* Synthesis, Thermal Stabilities and Acid-Base Properties of Heteropolyanions Pillared Hydrotalcites[J]. *Acta Chimica Sinica*, 1996, 54: 357.

Synthesis and Thermal Stability of Oxalate-intercalated Hydrotalcites

GUO Jun, FENG Xing, LI Wan-qian, HU Chuan-yue, YI Tao, SHEN Xiang-zhong

(Department of Chemistry and Material Science, Hunan Institute of Humanities Science and Technology, Loudi 417000, China)

Abstract: Oxalate anions pillared layered double hydroxides (LDHs) were synthesized by in-situ synthetic method and direct ion-exchange reaction in aqueous solution using nitrate-containing LDH as precursors, and were characterized by XRD, IR and DTA. The thermal stabilities of synthesized samples were studied. Results show that the pillared products can be prepared using both methods, but the sample prepared by in situ synthetic method has higher crystallinity and better layered structure than that of the sample prepared by direct anion exchange method. Results from DTA studies indicate that the thermal stabilities of the oxalate-intercalated Mg_2Al -LDHs are higher than that of the Zn_2Al -LDHs, and the thermal stabilities of the pillared products are slightly decreased with the NO_3^- ions replaced by the organo-anions. Less thermal stability differences are observed for the prepared samples via the two different methods. 8figs., 14refs.

Key words: oxalate; intercalation; layered double hydroxides; synthesis; thermal stability

Biography: GUO Jun, male, born in 1964, Dr., professor, incorporate inorganic materials and heterogeneous catalysis.