

Preparation of Compound Sodium Nitrophenolate Pillared Mg-Al Hydrotalcite

Xu-quan Tao¹, Fei Kong¹, Qian Xie¹, Huai-sheng Wang^{1,2}, Hui Cui²

¹College of Materials Science and Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China

²College of Chemistry and Chemical Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China

Email: lcdxct@163.com

Abstract: As the guest molecule, compound sodium nitrophenolate were intercalated into the host molecules, magnesium aluminum layered double hydroxides (Mg-Al-LDH), by using the methods of titration coprecipitation method and ion exchange, respectively. The structures of the obtained samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) and IR spectrum. The results show that the compound sodium nitrophenolate molecule can be inserted into the layers of hydrotalcite using the above two methods and the intercalation efficiency of the titration coprecipitation method was better than the method of ion exchange.

Keywords: Mg-Al Hydrotalcite; Compound Sodium Nitrophenolate; Pillared; Intercalation and assembly

复硝酚钠柱撑镁铝水滑石的制备

陶绪泉¹, 孔飞¹, 谢倩¹, 王怀生^{1,2}, 崔慧²

¹聊城大学材料科学与工程学院, 山东聊城, 中国, 252059

²聊城大学化学化工学院, 山东聊城, 中国, 252059

Email: lcdxct@163.com

摘要: 以镁铝水滑石为主体, 以复硝酚钠为客体, 分别采用滴定共沉淀法、离子交换法插层组装成复硝酚钠柱撑镁铝水滑石。采用 X 射线衍射、红外光谱方法对样品进行了表征。结果表明, 两种方法都可将复硝酚钠分子插入到了水滑石的层间, 但滴定共沉淀法插层组装效果更好些。

关键词: 镁铝水滑石; 复硝酚钠; 柱撑; 插层组装

1 引言

水滑石类化合物包括水滑石 (Hydrotalcite, HT) 和类水滑石 (Hydrotalcite-like compounds, HTLCs) [1-4], 其主体一般由两种金属的氢氧化物构成, 又称为层状双羟基复合金属氧化物 (Layered double hydroxide, LDH), 是由层间阴离子及带正电荷层板堆积而成的化合物, 其结构类似于水镁石 $Mg(OH)_2$ 。组成通式为 $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}[(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O]$ 其中 M^{2+} 、 M^{3+} 、 A^{n-} 、 x 、 m 分别为二价 (三价) 金属阳离子、层间阴离子、 $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$ 摩尔比及结晶水数量。LDH 层状材料的一个重要特性是其层间阴离子的可交换性, 在一定条件下某些阴离子可以进入层间, 从而形成具有超分子结构功能材料 [5-8]。如以农用化学品为客体插层组装的水滑石, 可在一定条件下实现农用化学品的控制释放, 成为一类以层状无机物为主体的新型缓释剂。

复硝酚钠是一种强力细胞赋活剂, 与植物接触后能迅速渗透到植物体内, 促进细胞的原生质流动, 提高细胞活力 [9]。1997 年经美国国家环保局批准, 进入美国绿色食品工程唯一人工合成植物生长调节剂。是一种集营养、调节、预防为一体的新型植物生长调节剂, 适用于一切具有生命力的植物, 在植物的整个生命期均可使用, 效果均极其显著。复硝酚钠在使用过程中, 因淋失、沥取、光降解、挥发等原因, 易使其药效降低。为此, 我们以镁铝 LDH 为主体, 以复硝酚钠为客体, 采用滴定共沉淀法和离子交换法一步组装得到一种新型复硝酚钠柱撑镁铝水滑石缓释剂, 用于提高复硝酚钠的利用率。

2 实验部分

2.1 试剂

硝酸铝, 硝酸镁, 氢氧化钠, 无水碳酸钠, 硝酸

均为AR; 复硝酚钠(含量 $\geq 98\%$) 郑州农达生化试剂厂。

2.2 水滑石(Mg-Al-NO₃-LDH) 前驱体的制备

参考文献^[5]的方法采用双滴共沉淀法制备水滑石(Mg-Al-NO₃-LDH) 前驱体。

2.3 复硝酚钠柱撑水滑石的制备

2.3.1 滴定共沉淀法

(1) 在250ml三口烧瓶中加入50 mL除去CO₃²⁻的蒸馏水, 加入少量硝酸, 然后滴加用除去CO₃²⁻的蒸馏水新配制的NaOH溶液使得pH=10, 在通N₂气条件下, 用两只恒压滴液漏斗同时缓慢滴加含0.77g (3.0 mmol) Mg(NO₃)₂·6H₂O和0.38 g (1.0 mmol) Al(NO₃)₃·9H₂O的50 mL混合盐溶液及50 mL含0.48 g (3.0 mmol) 复硝酚钠和0.80 g (0.02 mol) NaOH的水溶液, 在强烈磁力搅拌过程中调节滴加速度使PH值一直保持在10左右, 保持温度80℃;

(2) 滴加完毕后, 将红色胶状液在75℃恒温水浴中陈化24 h, 趁热抽滤得到红色滤饼。将滤饼先用碱性水(pH=11)洗涤3次, 再用去离子水清洗3次, 以除去附着于水滑石表面的复硝酚钠。置入真空干燥箱里80℃下干燥48 h, 得到复硝酚钠柱撑水滑石, 记为f-1, 经称量质量为0.56 g。

2.3.2 离子交换法

(1) 用电子天平称取5.00 g Mg-Al-NO₃-LDH分散于30 mL除去CO₃²⁻的蒸馏水的去离子水中, 滴加新配制的NaOH调节pH=10, 得到混合液体(I);

(2) 再取0.966 g (6.0 mmol) 复硝酚钠溶于煮沸后脱除CO₂的50 mL去离子水中, 滴加新配制的NaOH调节pH=10得到混合液体(II);

(3) 强烈磁力搅拌混合液体(I) 10 min, 使得水滑石充分分散开, 继续搅拌, 在N₂保护下缓慢滴加混合液体(II), 保持温度80℃, 反应48 h。得到红色产物进行抽滤, 将滤饼先用碱性水(pH=11)洗涤3次, 再用去离子水, 清洗3次, 以除去附着于水滑石表面的复硝酚钠。之后置入真空干燥箱内80℃下干燥24 h, 得到样品, 记作f-2, 经称量质量为4.25 g。

2.4 结构表征

2.4.1 X 射线衍射(XRD) 分析

用德国BRUKER D8 ADVANCE型X射线粉末衍射仪测定样品的结构, 扫描角度范围5° ~70°。

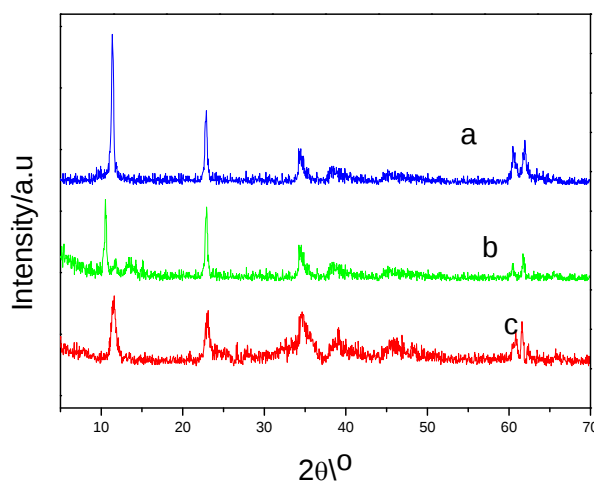
2.4.2 红外光谱(IR) 分析

用Nicolet IR100傅立叶变换红外光谱分析仪进行测定, KBr压片, 扫描范围4000~450 cm⁻¹。

3 结果与讨论

3.1 水滑石前驱体及复硝酚钠柱撑水滑石的 X 射线衍射分析

水滑石前驱体和两种不同方法合成的复硝酚钠柱撑水滑石样品的XRD谱图见图1。



a. Mg-Al-NO₃-LDH; b. f-1; c. f-2

Figure 1. XRD patterns of Mg-Al-NO₃-LDH (a), f-1 (b) and f-2 (c).

图1. 水滑石前驱体(a)和复硝酚钠柱撑水滑石样品f-1 (b)、f-2 (c)的XRD谱图

从图1中可以看出, 制备的水滑石前驱体样品(a)具有水滑石的典型特征结构, 即反映层状结构的三个特征衍射峰出现在2θ为11.3°, 22.7°和34.7°附近, 分别对应着层间距d(003)和两个高级反射d(006), d(009)。同时在60°附近也出现了明显的表征层状结构的双峰, 这是具有层状结构的水滑石的特征峰。由布拉格衍射方程计算d(003)的数值为0.76 nm。从图中(b)和(c)谱线可以看出, 由于制备方法不同, 其XRD谱线有所不同, 与Mg-Al-NO₃-LDH相比, 谱线b和谱线c具有水滑石的典型特征结构, 而且滴定共沉淀法制备的复硝酚钠柱撑水滑石f-1的特征衍射峰的位置明显的向小角度方向移动即由11.25°移到9.5°而且

特征衍射峰强度明显有所减弱。由此推断复硝酚钠撑开主体层板,进入层间组装得到了复硝酚钠柱撑水滑石材料。层间距离由布拉格衍射方程计算约为 $d=1.02\text{ nm}$ 。虽然f-2样品反映层间距的(003)衍射峰发生偏移微小,但特征衍射峰峰强明显有所减弱,可以推断在离子交换法合成过程中,有少量复硝酚钠分子进入水滑石的层间。

3.2 红外光谱分析

水滑石前驱体和两种不同方法合成的复硝酚钠柱撑水滑石样品的IR谱图见图2。

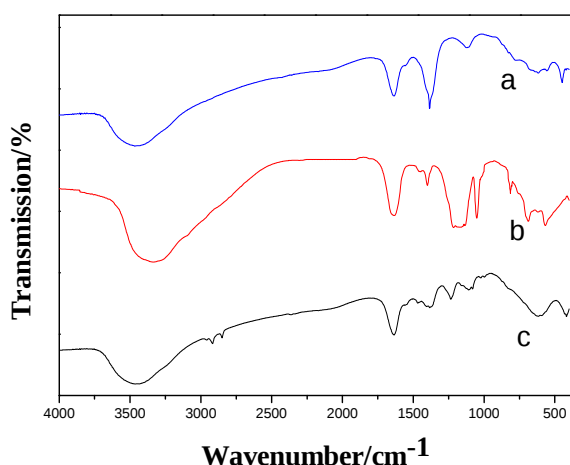


Figure2. FTIR spectra of Mg-Al-NO₃-LDH (a) and f-1 (b), f-2 (c).

图2. 水滑石前驱体(a)和复硝酚钠柱撑水滑石样品f-1 (b)、f-2 (c)的红外光谱图

从图2 (a)中可以看出 3459 cm^{-1} 附近的吸收峰分别对应于水滑石层板的羟基或物理吸附水分子的 ν_{OH} 收缩振动。相对于自由羟基(3650 cm^{-1}), ν_{OH} 的收缩振动值变小,表明水滑石层板和层间所有的羟基存在氢键相互作用; 1631 cm^{-1} 处为水分子 $\nu_{\text{H-O-H}}$ 的弯曲振动吸收, 1385 cm^{-1} 处的吸收峰由层间NO₃⁻特征伸缩引起。 620 cm^{-1} 处出现的吸收峰为金属氧键的弯曲振动峰。

从图2 (b)中可看出 3329 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或酚羟基 ν_{OH} 收缩振动。相对于自由羟基的(3650 cm^{-1})和水滑石(Mg-Al-NO₃-LDH)前驱体(3459 cm^{-1})数值, ν_{OH} 对称收缩振动值变小,这表明Mg-Al-LDH主体层板与客体复

硝酚钠之间可能存在静电吸引、氢键和其它弱化学键相互作用,具有超分子结构特征。另外, 1397 cm^{-1} 是硝基的特征伸缩吸收峰, 827 cm^{-1} , 684 cm^{-1} 是取代苯的C-H面外变形振动吸收峰。综上分析,采用滴定共沉淀法可将复硝酚钠插层进入水滑石的层板间,形成了复硝酚钠柱撑水滑石。

从图2 (c)中可看出 3445 cm^{-1} 吸收峰对应于水滑石层板的羟基或物理吸附水分子或酚羟基 ν_{OH} 收缩振动; 2927 cm^{-1} 和 2849 cm^{-1} 为甲基C-H伸缩振动吸收; 1631 cm^{-1} 处为水的弯曲振动吸收;另外还出现NO₃⁻特征伸缩振动吸收(1385 cm^{-1}),说明离子交换法只能将复硝酚钠与NO₃⁻部分交换,插层效果比滴定共沉淀法差。

4 结论

(1) 采用双滴共沉淀法制备水滑石(Mg-Al-NO₃-LDH)前驱体。由布拉格衍射方程计算其水滑石层间距为 0.76 nm ;

(2) 采用滴定共沉淀法可将复硝酚钠分子插入到了水滑石的层间,制备复硝酚钠柱撑水滑石。其(003)面对应的特征峰向小角度偏移,由布拉格衍射方程计算出复硝酚钠柱撑水滑石的层间距为 1.02 nm 。而离子交换法只能将复硝酚钠与NO₃⁻部分交换,插层效果比滴定共沉淀法差;

(3) 通过X射线衍射和红外光谱对复硝酚钠柱撑水滑石进行研究发现,Mg-Al-LDH主体层板与客体复硝酚钠之间可能存在静电吸引、氢键和其它弱化学键相互作用,具有超分子结构特征。

References (参考文献)

- [1] Lixu Lei, Weifeng Zhang, Meng Hu. Layered Double Hydroxides: Structures, Properties and Applications [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2005, 21(4): 451-463.
雷立旭, 张卫锋, 胡猛. 层状复合金属氢氧化物: 结构、性质及其应用[J]. 无机化学学报, 2005, 21(4): 451-463.
- [2] Chunxiao Jia. Study on the Influence of Chemical of Composition on the Crystal Structure of Hydrotalcite-like compounds[J]. Shandong Normal University (Natural Science), 2004, 19(3): 37-41.
贾春晓. 元素组成对类水滑石晶体结构的影响研究[J]. 山东师范大学学报(自然科学版), 2004, 19(3): 37-41.
- [3] Yun Zhao, Ji Liang, Feng Li, Xue Duan. Kinetic study on the thermal decomposition of layered double hydroxides[J]. Journal of Tsinghua University (Science and Technology), 2004, 44(2): 149-152.
赵芸, 梁吉, 李峰等. 层状双金属氢氧化物的热分解及动力学研究[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2004, 44(2): 149-152.
- [4] Guojun Song, Liangdong Sun, Peiyao Li, Li Wang. Changdong Zhang, Synthesis and Modification of Layered Double Hydroxide

- and Its Application in Functional Composites[J]. Material Repoter, 2008, 22(1): 53-57.
宋国君, 孙良栋, 李培耀等. 水滑石的合成、改性及其在功能复合材料中的应用[J]. 材料导报, 2008, 22(1): 53-57
- [5] Yujun Hu, Yongzhong Bao, Zhiming Huang, Zhixue Weng, Pillaring and Polymerization of Vinylbenzene Sulfonate in the Interlayer of Hydrotalcite[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2006, 23(6): 672-675.
胡玉军, 包永忠, 黄志明等. 对苯乙烯磺酸在水滑石层间的柱撑及聚合[J]. 应用化学, 2006, 23(6): 672-675.
- [6] Xin Liu, Wangen Shu, Ke Gui, Long Qu, Study on Heat Stability of Dodecylbenzenesulfonate Pillared Hydrotalcite[J], China Plastics, 2004, 18(10): 70-72.
刘鑫, 舒万良, 桂客等. 十二烷基苯磺酸柱撑类水滑石的热稳定性研究[J]. 中国塑料, 2004, 18(10): 70-72.
- [7] Fangfang Xing, Zheming Ni, Ping Wang, Guoxiang Pan, Shengjie Xia, Ligeng Wang, Assembly, Structural Characteristics and Release Behavior of Supramolecular Curcumin--Intercalated Mg-Al Layered Double Hyd oxides [J], Axta Chimica Sinica, 2007, 65(23): 2738-2742.
邢方方, 倪哲明, 王平等. 超分子结构姜黄素插层镁铝水滑石的组装、结构及缓释性能[J]. 化学学报, 2007, 65(23): 2738-2742.
- [8] Lei Li, Zheng Wen, Dazhou Chen, Hua Tang, Preparation and Characterization of Chromophores Pillared Zn-Al-LDH [J]. Journal of Inorganic Materials, 2009, 24(5): 1019-1024.
李蕾, 文征, 陈大舟等. 生色基团插层锌铝水滑石的制备和性质[J]. 无机材料学报, 2009, 24(5): 1019-1024.
- [9] Guoping Zhang, Guili Tang. 100 Kinds of Agricultural Chemicals in Common User Guide [M], Beijing China Agriculture Press, 1994: 49-51.
张国平, 唐桂礼. 100 种常见农业化学物质使用指南 [M]. 北京: 中国农业出版社, 1994: 49-51.