

插层复合材料

张玉清 彭淑鸽 等 编著



科学出版社

www.sciencep.com

插层复合材料

张玉清 彭淑鸽 等 编著

本书由河南科技大学学术著作出版基金资助出版

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书共 6 章, 主要介绍了离子插层复合材料、纳米粒子插层复合材料、生物分子插层复合材料、聚合物插层复合材料及其制备方法、结构表征方法、性能、应用及最新进展。同时, 为了让读者能更好理解本书的内容, 特在第 1 章对层状材料进行了概述。在本书最后 1 章, 对插层复合材料今后的发展方向进行了展望。

本书可供科研机构中的专业研究者参考, 还可作为高等院校化工材料类专业高年级本科生及研究生教学用书。

图书在版编目 (CIP) 数据

插层复合材料/张玉清等编著. —北京: 科学出版社, 2008

ISBN 978-7-03-021957-2

I. 插… II. 张… III. 复合材料 IV. TB33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 083891 号

责任编辑: 吴凡洁 唐保军/责任校对: 陈丽珠

责任印制: 刘士平/封面设计: 陈 敬

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

竣工印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2008 年 6 月第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2008 年 6 月第一次印刷 印张: 15 1/2

印数: 1—3 000 字数: 299 000

定价: 40.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换〈环伟〉)

前 言

插层复合材料是 20 世纪 50 年代由 Mcdonnell 提出的, 他通过离子交换使钾离子插入石墨的片层间, 从而制得插层复合材料。而后, 国内外研究人员逐渐将插层复合材料的研究扩展到离子插层、生物插层、纳米粒子插层等领域, 制备出具有各种特殊功能的插层复合材料, 发表了大量具有创新性的成果。如果能及时将国内外有关插层复合材料的最新研究成果加以概括总结, 出版一部关于插层复合材料的书籍, 对于国内对该领域有兴趣的研究人员无疑会提供有益的帮助。目前, 国内尚没有一部全面介绍插层复合材料的著作。鉴于以上认识, 我们组织了从事插层复合材料研究的人员编写了本书, 期望能对促进我国插层复合材料的研究、加快插层复合材料的产业化提供有益的帮助。

本书共分为 6 章, 分别介绍了离子插层复合材料、纳米粒子插层复合材料、聚合物插层复合材料、生物分子插层复合材料及其制备方法、性能和最新进展。同时, 为了使读者能更好地理解本书的内容, 我们在第 1 章对层状材料进行了概述。

张玉清教授负责本书的总体规划及审阅, 并撰写了本书的第 2 章及第 6 章的部分内容, 彭淑鸽博士撰写本书的第 1 章和第 4 章, 赫玉欣博士撰写了本书的第 2 章及第 6 章的部分内容, 刘继纯博士撰写了本书的第 3 章, 陆昶博士撰写了本书的第 5 章。

由于时间仓促, 编著者水平有限, 书中的不足在所难免, 敬请读者给予批评指正。

作 者

2008 年 1 月

目 录

前言

第 1 章 无机层状化合物材料	1
1.1 无机层状化合物的结构特点	1
1.2 无机层状化合物的类型	1
1.2.1 阳离子型层状化合物	1
1.2.2 阴离子型层状化合物	1
1.2.3 中性层状化合物	1
1.3 几种典型的层状化合物	3
1.3.1 蒙脱石	3
1.3.2 麦加石	4
1.3.3 层状钛酸盐	5
1.3.4 层状钙钛矿	6
1.3.5 层状双氢氧化物	7
1.3.6 石墨	8
1.4 插层化合物的制备	9
1.4.1 直接反应法	9
1.4.2 离子交换法	11
1.4.3 分子嵌入法	13
1.4.4 剥离重组法	14
1.5 无机层状复合材料的应用	15
1.5.1 在吸附、分离及催化方面的应用	16
1.5.2 在新型光、电、磁等功能方面的应用	17
1.5.3 在聚合物纳米复合材料方面的应用	18
1.5.4 在生物酶固定方面的应用	19
参考文献	20
第 2 章 离子插层复合材料	24
2.1 阴离子型层状化合物	24
2.1.1 阴离子型层状化合物的性质简介	25
2.1.2 水滑石的制备方法	26
2.1.3 有机物插层 LDHs 的方法	28

2.1.4 阴离子型层状化合物的应用	30
2.2 阳离子型层状化合物	37
2.2.1 天然层状化合物	37
2.2.2 人造阳离子层状化合物	50
2.3 非离子型层状化合物	56
2.3.1 石墨的理化性质	56
2.3.2 石墨的表面改性方法	57
2.3.3 石墨插层化合物的制备	58
2.3.4 应用	63
参考文献	69
第3章 纳米粒子插层复合材料	72
3.1 概述	72
3.2 纳米粒子插层复合材料的制备方法	73
3.2.1 纳米粒子直接插层法	74
3.2.2 纳米粒子原位生成插层法	75
3.2.3 剥离重组插层法	75
3.3 纳米粒子-层状硅酸盐插层复合材料的制备与性能	76
3.3.1 纳米银-层状硅酸盐插层复合材料的制备与性能	77
3.3.2 纳米金-层状硅酸盐插层复合材料的制备与性能	83
3.3.3 纳米铂-层状硅酸盐插层复合材料的制备与性能	86
3.3.4 纳米钯-层状硅酸盐插层复合材料的制备与性能	89
3.3.5 纳米硫化镉-层状硅酸盐插层复合材料的制备与性能	93
3.4 纳米粒子-石墨插层复合材料的制备与性能	97
3.5 纳米粒子-层状双氢氧化物插层复合材料的制备与性能	102
3.6 纳米粒子-层状溶致液晶插层复合材料的制备与性能	105
参考文献	109
第4章 生物分子插层复合材料	112
4.1 概述	112
4.2 生物分子的特点	113
4.3 酶的固定化方法	114
4.3.1 非共价结合法	115
4.3.2 化学结合法	115
4.3.3 包埋法	116
4.4 层状材料固定酶的优势	116
4.5 层状材料固定酶的方法	117

4.5.1 离子交换法	117
4.5.2 剥离重组法	120
4.6 生物分子插层复合物的结构表征	133
4.6.1 光谱方法	133
4.6.2 X射线衍射	138
4.6.3 元素分析	143
4.6.4 电镜方法	144
4.7 生物分子插层复合物的性能表征	146
4.7.1 催化性能	147
4.7.2 电化学性能	154
4.8 生物分子插层复合物的应用	157
4.8.1 固定化酶	157
4.8.2 生物传感器	158
4.9 展望	161
参考文献	162
第5章 聚合物插层复合材料	165
5.1 概述	165
5.2 插层复合材料的制备方法	166
5.2.1 层状材料的有机化处理	166
5.2.2 聚合物插层复合材料的制备方法	169
5.3 热塑性塑料插层复合材料	178
5.3.1 聚酰胺插层复合材料	179
5.3.2 聚苯乙烯插层复合材料	183
5.3.3 聚丙烯插层复合材料	187
5.3.4 聚乙烯插层复合材料	190
5.3.5 热塑性聚酯插层复合材料	195
5.3.6 其他热塑性聚合物插层复合材料	199
5.4 热固性塑料插层复合材料	202
5.4.1 不饱和聚酯/蒙脱土插层复合材料	202
5.4.2 环氧树脂/蒙脱土插层复合材料	205
5.4.3 酚醛树脂插层复合材料	208
5.5 弹性体插层复合材料	209
5.5.1 聚氨酯插层复合材料	209
5.5.2 橡胶插层复合材料	213
参考文献	219

第 6 章 其他插层材料	223
6.1 药物分子插层材料	223
6.2 染料分子插层材料	226
6.2.1 螺吡喃及其衍生物插层	227
6.2.2 偶氮类化合物插层	228
6.2.3 二芳基乙烯类插层	229
6.2.4 有机激光染料插层蒙脱土光致发光纳米复合物	229
6.2.5 展望	232
6.3 其他插层材料	232
参考文献	237

第 1 章 无机层状化合物材料

1.1 无机层状化合物的结构特点

层状化合物是一类具有层状主体结构的化合物，如无机硅酸盐、磷酸盐、钛酸盐、层状双氢氧化物、石墨、双硫属化物、 V_2O_5 、 MoO_3 等。层状化合物具有由特定的结构单元通过共角、边、面堆积而成的空间结构，层间距一般为几个纳米，处于分子水平，层间有可移动的带相反电荷的离子或中性分子，用以补偿层板的电荷平衡。层内存在强烈的共价键作用，层间则有一种弱的相互作用：电中性层时，一般是范德华力；电正性或电负性时，是静电力。基于层状化合物的这一结构特点，其具有两个特殊的性质：①层间离子的可交换性（不改变层的主体结构）；②交换后的产物具有较高的稳定性。层间离子可以被交换而不破坏层板的基本结构，这为基于层状化合物构筑复合材料打下了基础。

1.2 无机层状化合物的类型

划分层状化合物类型的方法很多，如可根据其化学组成、层板带电状况等来划分。一般以层状主体是否带电划分^[1,2]为阳离子型、阴离子型及中性层状化合物，下面分别进行介绍。

1.2.1 阳离子型层状化合物

阳离子型层状化合物其板层由带负电的结构单元通过共用边、角、面形成层状框架或网络。板层带负电，其电荷的补偿是通过层间可移动的阳离子或中性分子来实现的。具有代表性的阳离子型层状化合物主要有层状磷酸盐、硅酸盐、钛酸盐，以及过渡金属混合氧化物等。

1.2.2 阴离子型层状化合物

阴离子型层状化合物其层状主体构架由带正电的结构单元组成，层间存在可自由移动的阴离子或中性分子，用来补偿电荷平衡。具有代表性的阴离子型层状化合物是水滑石矿物以及类水滑石结构的层状双氢氧化物（LDHs）。

1.2.3 中性层状化合物

中性层状化合物是指层状主体结构呈电中性的层状材料。这类化合物研究较

多的是石墨、层状双硫属化合物、 MoO_3 、 V_2O_5 等。

无机层状化合物典型的结构特征是：纳米量级的二维层板纵向有序排列形成三维晶体结构，层板内原子间多为共价键结合，层间为范德华力或其他弱的静电相互作用力，所以这种材料沿平行于层板方向容易发生层间解离。层板呈电中性时，层间一般为范德华力；在电正性或电负性层时则是弱的静电力。表 1.1 是根据层板性质所列的一些典型的无机层状结构材料，层板厚度范围在 $5\sim 22\text{\AA}$ 。

表 1.1 无机层状化合物分类列表

类型	名称以及分子式
(1) 不带电层	
(a) 绝缘体	
黏土矿	高岭石、地开石、叶蜡石等
氰化物	Hofmann 型化合物: $\text{Ni}(\text{CN})_2\text{NH}_3$ Hofmann 型化合物: $\text{A}^{\text{II}}\text{Ni}(\text{CN})_4(\text{NH}_3)_2$ 其中 $\text{A}^{\text{II}}=\text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}$
(b) 导体	
单元素	石墨
金属二硫化物	MX_2 其中 $\text{M}=\text{Sn}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$
氧化物	五氧化二砷 三氧化钨
(2) 带电层	
(a) 正电荷层	
黏土矿	水滑石
层状双氢氧 (类水滑石)	$[\text{M}^{\text{I}}]_{-x}\text{M}^{\text{II}}(\text{OH})_2[\text{A}_{x/n}]_m\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{I}}=\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Zn}$; $\text{M}^{\text{II}}=\text{Al}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{V}$; A^{n-} 为阴离子)
(b) 负电荷层	
绝缘体	
黏土	蒙脱石、皂石、蛭石、白云石
过渡金属的二氧化物	
金属氧化物	$\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}\text{O}_2$ (M^{I} 为碱金属离子; $\text{M}^{\text{II}}=\text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) 层间为碱金属离子钛酸盐、铌酸盐以及铈钛酸盐 铈酰矾酸盐 $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n[\text{UO}_2\text{V}_3\text{O}_9]$
导体	
多元硫化物	AMS_2 ($\text{M}=\text{Cr}, \text{V}$; $\text{A}=\text{Na}, \text{K}$), ACuFeS_2 ($\text{A}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$), Li_2FeS_2 和 $\text{K}_2\text{Pt}_4\text{S}_6$

层板骨架有的不带电，有的带正电荷或负电荷（表 1.1）。若带电荷，则层间存在带相反电荷的离子与之相平衡，整体呈现电中性。因此，根据层板骨架带电荷情况，又可将其分为两大类（表 1.1），即电中性和带电荷层板骨架，再根

据整体化合物的导电性还可将其具体分类。在带电荷层板骨架中,根据其电荷种类可分为带正电荷层板骨架和带负电荷层板骨架,其层内分别分布着阴离子和阳离子,习惯上将前者称为阴离子型层状化合物,后者称为阳离子型层状化合物。无机层状化合物的性质主要取决于层板骨架的电荷种类及整体化合物的导电情况,因此这种分类方法更具系统性和科学性。由层板电导性不同也可分成以下两类:一类结构的层板相是绝缘体或者半导体的能隙比较大,具有一定的惰性,常用作各种催化剂载体;另一类结构层板相具有导电性或者半导体能隙较小,展示了很好的氧化还原性,常用作电极材料和传感材料等。

1.3 几种典型的层状化合物

1.3.1 蒙脱石

蒙脱石(montmorillonite)是我国丰产的一类天然黏土矿物,是一种层状硅酸盐(LS)。其结构片层处于纳米尺度,包含有三个亚层,在两个硅氧四面体亚层中间夹含一个铝氧八面体亚层,亚层之间通过共用氧原子以共价键连接,结合极为牢固(图1.1)。整个结构片层厚约1nm,由于铝氧八面体亚层中的部分铝原子被低价原子取代,片层带有负电荷,过剩的负电荷靠游离于层间的 Na^+ 、

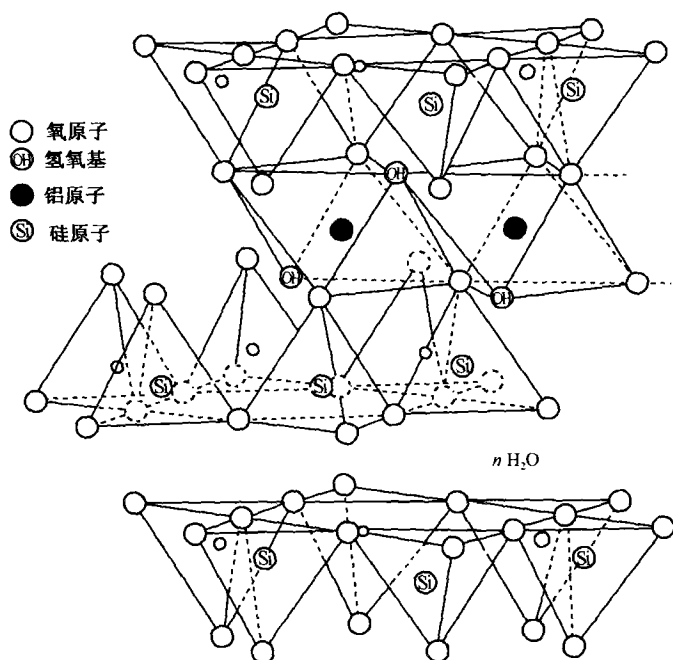


图 1.1 蒙脱石的结构

Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等阳离子进行电荷平衡。

1.3.2 麦加石

硅酸钠 Na-magadiite ($\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 是一种天然矿物, 1967 年由 Eugster 在肯尼亚的 Magadi 湖中首次发现^[3], 目前通过水热合成的方法可以较方便地在实验室中制得。它的层板由带负电的 SiO_4 四面体组成, 层板电荷由层间带正电的 Na^+ 平衡^[4]。由于 Na-magadiite 层板结构中不包含容易水解的铝, 因而具有较好的化学(耐酸)及热稳定性^[5]。Na-magadiite 具有层状结构材料的一些典型性质。例如, 对水、小分子以及极性有机分子的吸附, 层间 Na^+ 的可交换性。这些性质促进了 Na-magadiite 在作为阳离子交换剂^[6,7]、吸附剂^[8,9] 和催化剂^[10] 方面的应用。经酸处理以后, Na-magadiite 可以转化为晶态的 H-magadiite 固态酸^[11], H-magadiite 表面的硅羟基可以同一系列有机胺反应, 更易形成插层化合物。这些经过有机铵预插层的 magadiite 复合物可以作为柱撑反应^[12~14] 和高分子纳米复合物^[15,16] 的活性前驱体。Na-magadiite 层间有可被交换的水合钠离子, 层板具有较好的膨胀性, 可以容纳小到质子、大到高分子等客

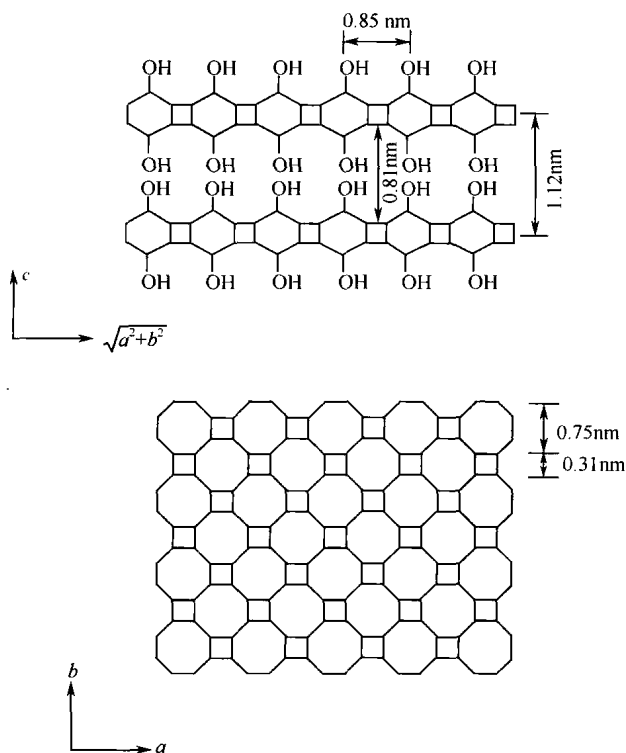


图 1.2 层状硅酸盐 magadiite 层板结构示意图

体。性能各异的客体分子同 magadiite 主体材料形成的纳米复合材料在催化、吸附以及新型功能材料等领域具有重要的应用价值。magadiite 层结构的规整性和层间距可控性使其成为功能复合材料制备领域中的重要无机主体材料之一。

Magadiite 的层板结构处于黏土和沸石的骨架结构之间,也就是说, magadiite 的层板是一种带孔的结构。由于 magadiite 的精确结构没有确定,这里的结构模型采用目前国际上大多数人认同的 magadiite 的结构^[17,18]。它的结构示意图如图 1.2 所示。1988 年, Garces 等为 magadiite 的层板结构提出了另外一种结构模型。他们认为 magadiite 的层板结构的孔由六元环组成而非八元环,而且层板上具有伸向层间的一系列 Si-O 组成的五元环结构^[19]。

1.3.3 层状钛酸盐

高效太阳能转换材料和环境友好材料是 21 世纪纳米材料的研究重点之一,层状钛酸盐(titanate)是目前发现光催化活性较高的一类半导体层状金属化合物,且可通过化学方法对其进行分子水平的设计与剪裁,进一步提高其催化活性。纳米 TiO_2 一直是纳米材料领域研究的重点和热点,被广泛认为是最具有潜力的光催化剂。而层状钛酸盐经酸交换后,其产物可以认为是一种特殊状态的 TiO_2 , 被称为纳米结构的水合 TiO_2 , 同时层状钛酸盐价格低廉制备简便。目前

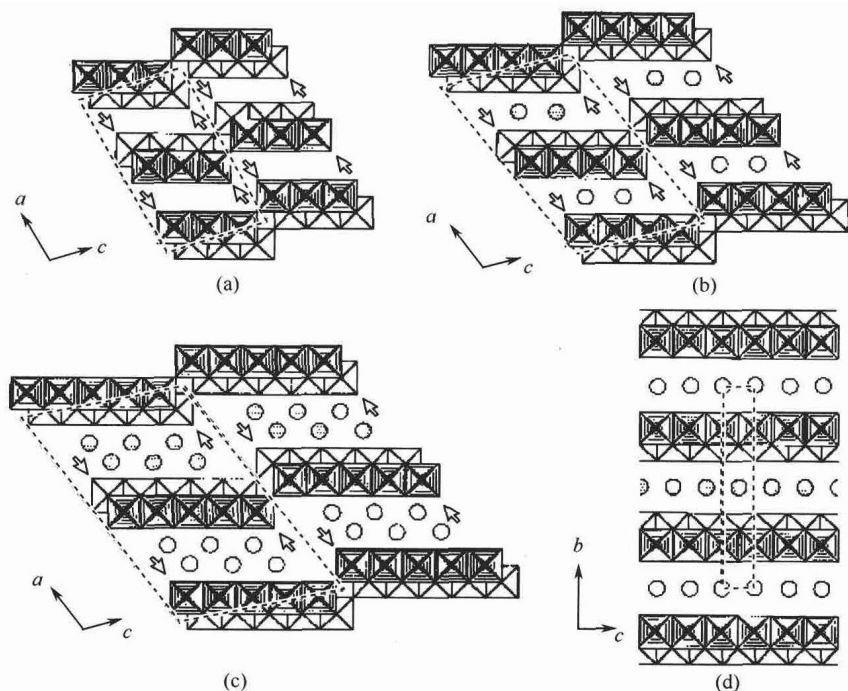


图 1.3 几种固钛酸的结构

已合成的水合钛酸盐主要有 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 、 $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot 1.2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{H}_x\text{Ti}_{2-x/4}\square_{x/4}\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (x 约为 0.7, $\square$ 为空位缺陷), 分别对应下图 1.3 中的 (a)、(b)、(c) 和 (d) [20~26]。在上面四种固钛酸中, 图 1.3(d) 结构的固钛酸层间电荷密度最小, 仅大于黏土的层间电荷密度。

1.3.4 层状钙钛矿

钙钛矿是具有 ABO_3 结构的金属氧化物, 如图 1.4(a) 所示, B 是小的过渡金属阳离子, A 是大的 s、d 或 f 区阳离子。B 位于八个氧分子的空隙, 与氧一起形成 $\text{BO}_{6/2}$ 八面体, 而 A 位于八个共角连接的 $\text{BO}_{6/2}$ 八面体形成的立方体的空隙。层状钙钛矿结构是由二维钙钛矿层板和其他结构交替生长得到的。常见的层状钙钛矿结构包括: Dion-Jacobson (D-J) 系列, 分子式为 $\text{A}'[\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}]$; Ruddlesden-Popper (R-P) 系列, 分子式为 $\text{A}_2'[\text{A}_{n-2}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}]$ 和 Aurivillius 系列结构等 [图 1.4(b)、(c)、(d)]。D-J 结构每一个单元层间含有一个阳离子, 而 R-P 结构每一个单元层间含有两个阳离子, 其层间电荷密度是 D-J 结构的两倍。Aurivillius 结构是由二维钙钛矿层板和铋氧层共价连接而成的 [27]。

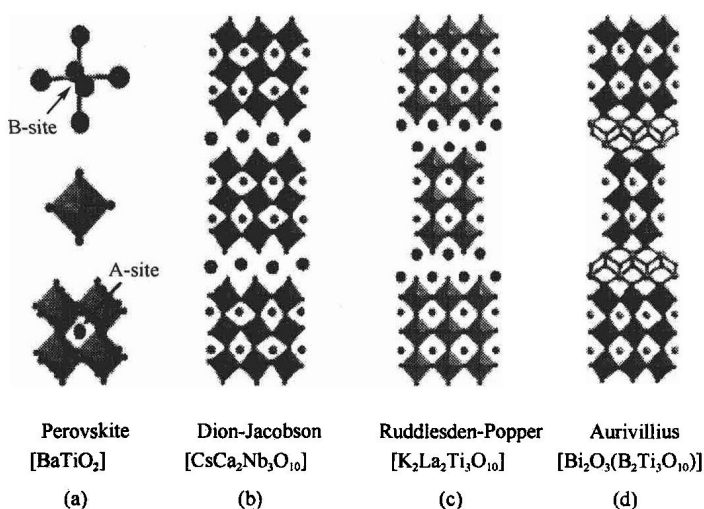


图 1.4 钙钛矿结构和层状钙钛矿结构示意图

(a) 钙钛矿; (b) 层状钙钛矿 D-J 相; (c) 层状钙钛矿 R-P 相;
(d) 层状钙钛矿 Aurivillius 相

层状铌酸盐是具有 D-J 结构的 $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 。1981 年, Dion 等 [28] 首次提出 $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 的结构。[Ca₂Nb₃O₁₀] 片层的基本结构单元是立方结构, NbO_6 八面体位于立方结构的顶角, Ca^{2+} 位于立方结构的体心, 每一晶层由 3 层 NbO_6 八面

体构成。晶层带负电，层与层之间靠与 K^+ 静电引力结合在一起。上下两个晶层之间相错 $1/2$ 个结构单元，如图 1.5 所示。

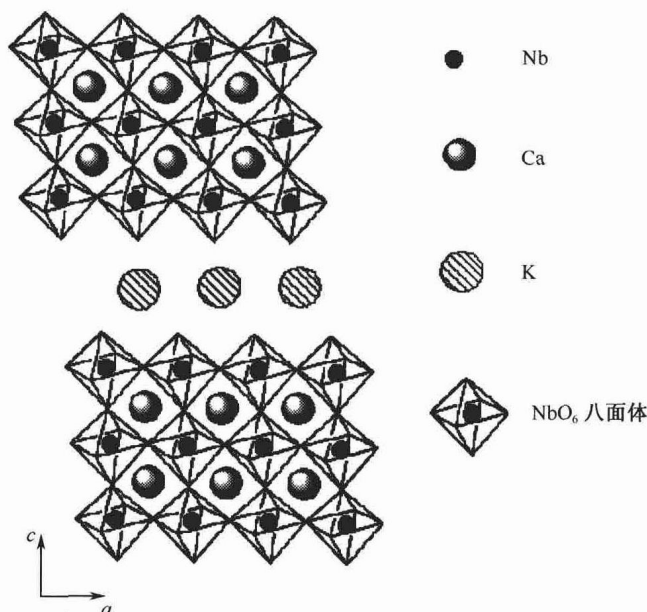


图 1.5 层状铌酸盐 $KCa_2Nb_3O_{10}$ 的结构示意图

1.3.5 层状双氢氧化物

层状双氢氧化物，又称阴离子黏土或水滑石类化合物，是一类重要的层状无机晶体材料，主要包括水滑石、类水滑石和柱撑水滑石，因其具有层状结构、层板元素的调控性和层间阴离子的可交换性，在催化（如酸碱催化剂、氧化还原催化剂及催化剂载体）、医药（如治疗胃病的抗酸药）、离子交换和吸附、功能高分子材料及添加剂等方面具有广泛用途。

LDHs 其组成通式可表示为 $[M_1^{2+} M_2^{3+} (OH)_2] A_{x/2}^{n-} \cdot yH_2O$ ，其中， M^{2+} 表示二价金属阳离子，如 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 等； M^{3+} 表示三价金属阳离子，如 Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 等； $x = M^{3+} / (M^{2+} + M^{3+})$ 的物质的量比； A^{n-} 表示层间可交换的阴离子，如 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 等。水镁石 $Mg(OH)_2$ 的结构为 $Mg(OH)_6$ 八面体（正八面体结构中心为 Mg^{2+} ，六个顶点为 OH^- ）共用棱组成单元层 V 层与层有序排列成层状结构，层板间以静电力及氢键结合。典型的水滑石类化合物是水滑石 $Mg_6Al_2(OH)_{16} \cdot 4H_2O$ ，将其用 LDHs 的组成通式表示为 $Mg_{0.75}Al_{0.25}(OH)_2 \cdot 0.5H_2O$ 。可见，与水镁石

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ 相比, 其结构类似于水镁石 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (图 1.6), 而位于层板上的 Mg^{2+} 在一定范围内被半径相近的 Al^{3+} 同晶取代, Al^{3+} 占据八面体中 Mg^{2+} 的位置, 使本来呈电中性的水镁石层板上带正电荷, 层间可交换的阴离子 CO_3^{2-} 与层上正电荷平衡, 使整体结构呈电中性。此外, 在层间存在以结晶状态存在的水分子, 这些水分子可以在不破坏层状结构的条件下除去^[29]。

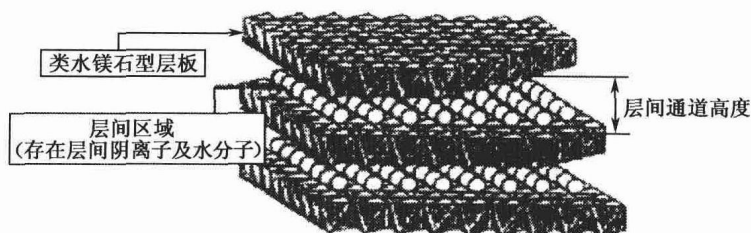


图 1.6 LDHs 的结构示意图

LDHs 具有特殊的层状结构及组成, 其结构具有如下可调控性:

(1) 层板元素的可调控性。只要 M^{2+} 的离子半径与 Mg^{2+} 接近, M^{3+} 的离子半径与 Mg^{2+} 接近, 即可与层板上的 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 同晶取代, 得到层状结构的类水滑石。

(2) 层板化学组成具有的可调控性。在一定范围内调变原料的配比, 使层板上的化学组成发生变化, 可使层板化学性质、电荷密度等发生相应变化, 满足不同需要。如随着层板上 Al^{3+} 含量的增大, 因 Al^{3+} 半径小于 Mg^{2+} , 晶胞参数 a 值减小; 而骨架正电性的增加导致层间作用力增强, 层间距下降, 即晶胞参数 c 减小。

(3) 层间阴离子的可调控性。根据需要, 可采用插层或离子交换改变层间阴离子的种类及数量, 从而使 LDHs 的性能发生显著变化。对于大体积、低电荷密度的阴离子来说, 层间没有足够的空间使其与层板平行, 则离子平面就要发生倾斜, 层间距增大。目前认为层间阴离子可以是无机阴离子、有机阴离子、杂多阴离子、金属有机配合物离子等。

1.3.6 石墨

石墨 (graphite) 是最早研究的层状材料之一, 它是唯一一个由单元素组成的无机层状材料, 石墨具有电中性的层板骨架和导电性, 石墨的结构见图 1.7, 它是由一系列碳层叠加而成, 面上碳原子排列成蜂窝状。面与面之间距离 $3.35\text{\AA}$, 通过范德华力相互作用。

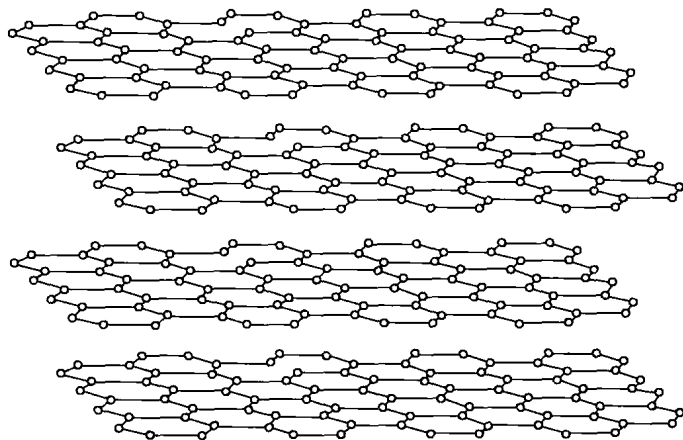


图 1.7 石墨的结构

1.4 插层化合物的制备

由于层状化合物层间以弱的静电力或范德华力连接，在一定条件下，某些客体物质，如原子、分子等，可以克服层间的这种弱的作用力而可逆地插到层间空隙，但不会破坏层板本身的结构。插层技术发展至今，已经出现了种类繁多的插层方法，大致可以概括为直接反应法、离子交换法、分子嵌入法以及剥离重组法。

1.4.1 直接反应法

制备插层化合物最简单的方法就是客体与主体的直接反应。客体分子与含有主体的物种反应，在客体分子的模板作用下进行自组装，一步得到客体分子插层的方法称作直接反应法，如图 1.8 所示。客体如果是液体或低熔点固体，则可直接用作反应剂；而固体是有机客体和有机金属客体，则常常将其溶于极性溶剂中。在制备层状磷酸盐、层状氧化锰、层状双氢氧化物的插层化合物时，经常采用这种方法。

利用直接反应法制备插层化合物的报道很多。Dines 等^[30]和利用锆离子(Zr^{4+})或其他四价金属离子同不同官能团的膦酸酯或膦酸酯共沉淀，通过控制反应物用量和合成气氛，生成了一系列晶态和半晶态的层状磷酸锆及磷酸锆化合物；层间有共价束缚的有机客体分子，从而可以通过有目的引入具有不同官能团的客体分子来达到对层状化合物层间表面的裁剪与设计。Brunet 等^[31]和 Alberti 等^[32]利用锆离子(Zr^{4+})分别同含有膦酸酯官能团的冠醚直接进行酯交换反应，在水及