

插层组装与功能材料

段 雪 张法智 等编著



化学工业出版社

· 北 京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

插层组装与功能材料/段雪, 张法智等编著. —北京:
化学工业出版社, 2006. 10
ISBN 978-7-5025-9538-8

I. 插… II. ①段…②张… III. 功能材料-合成-
方法 IV. TB34

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 121987 号

插层组装与功能材料

段雪 张法智 等编著

责任编辑: 高 炜

文字编辑: 颜克俭

责任校对: 陈 静 宋 夏

封面设计: 张 辉

*

化学工业出版社出版发行

(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

购书咨询: (010)64518888

购书传真: (010)64519686

售后服务: (010)64518899

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京云浩印刷有限责任公司印刷

三河市前程装订厂装订

开本 850mm×1168mm 1/32 印张 12¼ 字数 331 千字

2007 年 1 月第 1 版 2007 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 978-7-5025-9538-8

定 价: 29.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

序

插层结构材料是近年来迅速发展的一类新型功能材料。它的构筑基元和结构的可调控性和多样化,为其发展提供了广阔空间,可作为催化材料、分离和吸附材料、功能性助剂材料、生物医药材料等,广泛应用于国民经济多个领域。20世纪90年代以来,国内外研究机构和产业界对它日益重视。

北京化工大学近代化学研究所经过近15年的不懈努力,在插层结构材料组装理论与应用研究中取得了重要进展。基于化工原理,针对插层结构控制,提出了成核/晶化隔离、旋转液膜反应器快速成核、层状前驱体、返混沉淀、程序控温动态晶化和非平衡晶化等系列组装方法,有效地控制了插层产物主体层板结构和层间客体取向等微观结构,以及晶粒尺寸与其分布等介观形貌,发展了插层组装方法学;基于材料学与化学原理,针对材料功能性对插层结构的要求,设计并制成了插层结构选择性红外吸收材料、高抑烟无卤阻燃剂、无毒热稳定剂、高饱和磁化强度尖晶石铁氧体、磁性纳米催化剂和插层结构电极材料等系列新型功能材料。然后,为了解决国民经济发展中的实际问题,将研究成果转化为生产力,突破了关键工程化技术和应用技术,建成了万吨级工业生产线。

本书作者在上述系列研究的基础上,参考国内外相关文献,从基础研究和应用实践两大视角出发,分三部分描述了插层结构材料。第一部分是制备篇,主要介绍了制备与组装原理、途径、动力学、选择性等;第二部分是结构篇,主要介绍了插层结构材料的结构、形貌、热分解及表面性质等;第三部分是应用篇,主要介绍了插层结构材料作为功能性助剂材料、生物医药材料、光电磁材料、催化材料、分离和吸附材料的应用研究。因此,本书是新型功能材料领域中一部难得的、全面深入介绍插层结构功能材料的书籍。本书的出版为涉足该领域的研究生以及对该领域感兴趣的初学者提供了一本基础性教材,并能对读者起到引导和启发作用。

本书的另一特色是“因材施教”，介绍了如何利用插层结构材料的特性，把它应用到催化材料、分离和吸附材料、功能性助剂、生物医药材料领域；还有是如何突破关键工程化和应用技术，把开发的新插层结构功能材料推向工业化。这些经验对于从事功能材料研发的科研人员具有重要借鉴意义。

A stylized handwritten signature in black ink, consisting of three main characters: '高' (Gao), '俊' (Jun), and '杰' (Jie), which together mean 'Gao Junjie'.

2006 年 3 月 30 日

目 录

概述	1
----------	---

第一篇 制备篇

何静、卫敏、段雪

第 1 章 阴离子型层状材料的制备化学	7
1.1 LDHs 的基本结构	7
1.1.1 金属离子种类	8
1.1.2 金属离子摩尔比	13
1.1.3 层间阴离子	15
1.1.4 水合状态	16
1.2 影响结晶度的因素	17
1.2.1 物料配比和浓度	17
1.2.2 pH 值	17
1.2.3 晶化过程	18
1.3 制备方法	19
1.3.1 共沉淀法	20
1.3.2 焙烧复原法	28
1.3.3 模板合成法	29
1.3.4 表面原位合成法	29
1.3.5 气液接触法	32
1.3.6 其他方法	34
1.4 结束语	36
参考文献	36

第 2 章 阴离子型插层结构材料的组装化学	48
-----------------------------	----

2.1 插层组装原理	48
2.1.1 插层客体的选择	48
2.1.2 插层组装的驱动力	49
2.2 插层组装方法	51
2.2.1 共沉淀法	51
2.2.2 离子交换法	53

2.2.3 焙烧复原法	56
2.2.4 其他方法	57
2.3 插层组装动力学的研究	60
2.4 插层组装的影响因素	61
2.5 插层组装选择性的研究	63
2.6 结束语	65
参考文献	65

第二篇 结构篇

张慧、杨兰、李峰、王连英

第3章 X射线粉末衍射技术研究

阴离子型层状及插层材料的结构	75
3.1 阴离子型层状及插层材料的晶体化学特征及晶胞参数的测定	75
3.1.1 LDHs 的晶体化学特征	75
3.1.2 简单无机阴离子插层 LDHs	78
3.1.3 有机阴离子插层 LDHs	80
3.1.4 杂多酸阴离子插层 LDHs	82
3.1.5 复合型 LDHs 材料	86
3.2 影响阴离子型层状及插层材料晶胞参数的因素	89
3.2.1 层板金属阳离子摩尔比的影响	89
3.2.2 层板金属阳离子种类的影响	92
3.2.3 层间阴离子的影响	94
3.3 线宽法测定 LDHs 的粒径	101
3.4 原位 XRD 技术在阴离子型层状及插层材料结构研究中的应用	104
3.4.1 热分解行为研究	105
3.4.2 插层动力学研究	109
3.5 结束语	109
参考文献	110

第4章 红外光谱和拉曼光谱技术研究

阴离子型层状及插层材料的结构	120
4.1 LDHs 层板的振动光谱	120
4.1.1 MgAl-LDHs 的振动光谱	120
4.1.2 层板金属阳离子对 LDHs 振动光谱的影响	122

4.2 无机阴离子插层 LDHs 的振动光谱	125
4.2.1 简单无机阴离子插层 LDHs	125
4.2.2 金属配合物阴离子插层 LDHs	135
4.2.3 同多酸和杂多酸阴离子插层 LDHs	138
4.3 有机阴离子插层 LDHs 的振动光谱	140
4.3.1 阴离子型颜料插层 LDHs	140
4.3.2 有机酸插层 LDHs	141
4.3.3 氨基酸插层 LDHs	143
4.3.4 聚合物插层 LDHs	145
4.4 水分子对 LDHs 振动光谱的影响	146
4.5 结束语	146
参考文献	147

第 5 章 固体核磁共振技术研究

阴离子型层状及插层材料的结构	152
5.1 LDHs 主体层板金属阳离子的化学环境	154
5.1.1 层板金属阳离子 Mg^{2+}	154
5.1.2 层板金属阳离子 Al^{3+}	154
5.2 LDHs 层间客体的状态	158
5.2.1 层间客体的确认	158
5.2.2 层间客体的构象	160
5.2.3 层间客体的聚合反应	162
5.3 LDHs 主客体之间的相互作用	165
5.4 LDHs 焙烧产物中金属阳离子 M^{3+} 及—OH 的化学环境	167
5.4.1 金属阳离子 M^{3+} 的化学环境	167
5.4.2 主体层板—OH 的化学环境	169
5.5 结束语	170
参考文献	171

第 6 章 穆斯堡尔谱技术研究

阴离子型层状及插层材料的结构	174
6.1 MgFe-LDHs 及其衍生物	175
6.1.1 MgFe-LDHs 热分解过程中 Fe^{3+} 的化学环境	175
6.1.2 MgFe-LDHs 催化剂活化前后 Fe 物种的变化	178

6.2	由 LDHs 层状前驱体法制备高磁性能尖晶石	182
6.3	$\text{Fe}^{\text{II}} \text{Fe}^{\text{III}}$ 层状双羟基硫酸盐绿锈二的结构有序性	186
6.4	$\text{ZnFe}^{\text{III}} \text{SO}_4$ -LDHs 组成及晶体结构	187
6.5	CoCuFe -LDHs	188
6.6	LDHs 中 Sn^{4+} 的局域结构	191
6.7	结束语	193
	参考文献	193

第 7 章 热分析技术研究

	阴离子型层状及插层材料的热分解性质	196
7.1	二元 LDHs 的热分解性质	197
7.2	多元 LDHs 的热分解性质	203
7.3	杂多酸阴离子插层 LDHs 的热分解性质	209
7.4	金属配合物阴离子插层 LDHs 的热分解性质	211
7.5	LDHs 的热分解动力学	213
7.6	结束语	215
	参考文献	215

第 8 章 显微技术研究

	阴离子型层状及插层材料的形貌及显微结构	217
8.1	扫描电子显微镜 (SEM) 技术研究阴离子型层状及插层材料的形貌	217
8.1.1	SEM 技术简介	217
8.1.2	LDHs 晶粒的形貌	219
8.1.3	LDHs 热分解产物的形貌	223
8.2	透射电子显微镜 (TEM) 技术研究阴离子型层状及插层材料的形貌及显微结构	223
8.2.1	TEM 技术简介	223
8.2.2	LDHs 晶粒的形貌	225
8.2.3	LDHs 的显微结构和晶体缺陷	226
8.2.4	双金属复合氧化物 (LDO) 的孔结构及成孔机理	229
8.3	原子力显微镜 (AFM) 技术研究阴离子型层状及插层材料的形貌及显微结构	230
8.3.1	AFM 技术简介	230

8.3.2 LDHs 膜的表面结构	233
8.3.3 LDH 晶粒的显微结构	235
8.4 结束语	237
参考文献	237

第 9 章 氮气吸脱附技术和

程序升温脱附（还原）技术研究

阴离子型层状及插层材料的表面性质	240
9.1 阴离子型层状及插层材料的表面物理性质	240
9.1.1 LDHs 的表面物理性质	241
9.1.2 无机含氧酸金属离子（OM）插层 LDHs 的表面结构	245
9.1.3 LDHs 焙烧产物的表面物理性质	248
9.2 阴离子型层状及插层材料的表面化学性质	252
9.2.1 阴离子型层状及插层材料的酸碱性质	252
9.2.2 阴离子型层状及插层材料的氧化还原性质	260
9.3 结束语	265
参考文献	266

第三篇 应用篇

李殿卿、杨文胜、张法智、林彦军、段雪

第 10 章 阴离子型层状及插层结构功能性助剂材料	275
10.1 红外吸收材料	275
10.1.1 红外吸收材料简介	275
10.1.2 层状及插层结构选择性红外吸收材料的性能及应用	278
10.2 紫外阻隔材料	283
10.2.1 紫外阻隔材料简介	283
10.2.2 层状及插层结构选择性紫外阻隔材料的性能及应用	287
10.3 阻燃剂	290
10.3.1 阻燃剂简介	290
10.3.2 层状及插层结构阻燃剂的性能及应用	295
10.4 热稳定剂	298
10.4.1 热稳定剂简介	298
10.4.2 层状及插层结构热稳定剂的性能及应用	302
10.5 高性能染料及颜料	306

10.5.1 染料及颜料简介	306
10.5.2 插层结构染料及颜料的性能及应用	309
10.6 结束语	317
参考文献	318

第 11 章 阴离子型层状及插层结构生物医药材料 322

11.1 药物缓释剂	323
11.1.1 药物缓释剂简介	323
11.1.2 插层结构药物缓释剂的性能及应用	324
11.2 农药缓释剂	326
11.2.1 农药缓释剂简介	326
11.2.2 插层结构农药缓释剂的性能及应用	327
11.3 杀菌防霉材料	333
11.3.1 杀菌防霉材料简介	333
11.3.2 杀菌防霉材料的性质及影响因素	334
11.3.3 层状及插层结构杀菌防霉材料的性能及应用	335
11.4 结束语	336
参考文献	337

第 12 章 阴离子型层状及插层结构光电磁材料 340

12.1 电化学储能材料	340
12.1.1 电化学储能材料简介	340
12.1.2 层状结构电化学储能材料的性能及应用	340
12.2 磁性材料	346
12.2.1 磁性材料简介	346
12.2.2 插层结构磁性材料的性能及应用	346
12.3 光学功能材料	350
12.3.1 光学功能材料简介	350
12.3.2 插层结构光学功能材料的性能及应用	350
12.4 结束语	352
参考文献	353

第 13 章 阴离子型层状及插层结构 催化、分离及吸附材料 355

13.1	催化剂简介	356
13.2	层状及插层结构催化材料	356
13.2.1	固体碱催化剂	356
13.2.2	高分散金属催化剂	359
13.2.3	氧化还原催化剂	360
13.3	层状及插层结构固定化酶催化材料	363
13.3.1	酶固定化的方式及发展	363
13.3.2	固定化酶的性能及影响因素	364
13.3.3	插层结构固定化酶的性能及应用	365
13.4	层状及插层结构离子交换材料	368
13.4.1	离子交换材料简介	368
13.4.2	层状及插层结构离子交换材料的性能及应用	369
13.5	层状及插层结构吸附材料	370
13.5.1	吸附材料简介	370
13.5.2	层状及插层结构吸附材料的性能及应用	372
13.6	结束语	374
	参考文献	375

概 述

插层组装是在保持层状主体骨架结构的前提下，基于化学原理引入功能性客体形成具有主客体特征的超分子结构的组装化学。利用组装化学原理构筑超分子插层结构先进功能材料，特别是以层状材料为主体经二维插层组装结构高度有序和具有多种优异功能的先进材料，已成为插层化学领域的关注热点。自 1977 年在法国召开第 1 届国际插层化学大会以来，以插层组装为主题的国际学术研讨会至 2005 年已召开 13 届。以插层组装为内容的研究报道逐年增加，自 1995 年以来，10 年内发表的 SCI 论文数目几乎增加一倍，2004 年达到 2029 篇。关于插层组装方面的专著和综述性论文也相继出版和发表。历经近 30 年的发展，插层组装在应用化学、无机化学和物理化学等学科交叉的基础上，逐渐发展并形成了新兴研究领域。构筑层状及插层结构材料的推动力一般为共价键、离子键、氢键、静电力、亲（疏）水力、范德华力及其相互作用，又由于构筑基元和结构的多样化和可调控性，此类材料具有极大的结构设计空间，从而功能组合性能被极大强化，可广泛应用于国民经济众多领域和行业，如化工、轻工、电子、信息、军工、制药和环保等。其产业关联度大、渗透性强，近年来引起了各国研究者和产业界的高度重视。据不完全统计，目前国际市场此类材料的需求量约为 2000 万吨，并以每年增加 40% 的速率高速增长，同时拉动了百倍于自身吨位的传统产品的发展和技术进步，在国民经济发展中发挥着越来越重要的战略作用。

层状材料是一类具有特殊结构和功能的主体化合物，可分为阳离子型黏土（包括蒙脱土、高岭土等）、阴离子型黏土（包括水滑石类化合物等）、石墨、层状金属化合物、过渡金属硫化物以及金属盐类层状化合物等。水滑石类化合物包括水滑石（hydrotalcite）

和类水滑石 (hydrotalcite-like compound), 其主体一般由两种金属的氢氧化物构成, 因此又称为层状双羟基复合金属氢氧化物 (layered double hydroxides, 简称为 LDH)。LDH 的插层化合物称为插层水滑石。水滑石、类水滑石和插层水滑石统称为水滑石类插层材料 (LDHs), 其最为典型的结构特征是, 纳米量级的二维层板纵向有序排列形成三维晶体结构, 其层板金属元素主要为镁和铝, 原子间为共价键合; 层间存在阴离子, 以弱化学键, 如离子键、氢键等与主体层板相连接。层板骨架带有正电荷, 层间阴离子与之平衡, 整体呈现电中性。其化学组成通常为: $Mg_{1-x}M_x^{3+}(OH)_2A_{x/n}^{n-}mH_2O$ 。其中, M^{3+} 为离子半径与镁相近的三价金属离子, A^{n-} 为 n 价阴离子。

因 LDHs 的特殊层状结构及组成, 其在以下方面具有可调控性。

① 层板化学组成的可调控性 LDHs 的层板化学组成可根据应用需要进行调整。另外在一定范围内调变原料配比, 层板化学组成亦可发生变化, 进而导致层板化学性质、层板电荷密度等相应变化。

② 层间离子种类及数量的可调控性 根据应用需要, 利用主体层板的分子识别能力, 采用插层或离子交换的方式进行组装, 可改变其层间离子种类及数量, 进而使 LDHs 的整体性能发生较大幅度变化。

③ 晶粒尺寸及其分布的可调控性 控制 LDHs 的合成条件, 可在 20~60nm 范围内精准调整晶粒尺寸, 同时使晶粒尺寸分布窄化, 达到均匀分散。

LDHs 的发展已经历了一百多年的历史, 但直到 20 世纪 60 年代才引起物理学家和化学家的极大兴趣。早在 1842 年瑞典人 Circa 就发现了天然 LDHs 矿物的存在, 20 世纪初人们就已发现了 LDHs 的加氢催化活性。1942 年, Feitknecht 等首次通过金属盐溶液与碱金属氢氧化物反应合成了 LDHs, 并提出了所谓双层结构的设想。1969 年, Allmann 等测定了 LDHs 单晶的结构, 首次确定

了 LDHs 的层状结构。70 年代 Miyata 等对结构进行了详细的研究, 并对其作为催化材料的应用进行了探索性研究, 作为一种催化新材料, 它在许多反应中显示了良好的应用前景。在此阶段, Taylor 和 Rouxhet 还对 LDHs 热分解产物的催化性质进行了研究, 发现其是一种性能良好的催化剂和催化剂载体。80 年代 Reichle 等研究了 LDHs 及其焙烧产物在有机催化反应中的应用, 指出它在碱催化、氧化还原催化过程中有重要的价值。自 90 年代以来, LDHs 层状晶体结构的灵活多变性被充分揭示, 尤其是其可经组装得到更强功能的插层结构材料, 引起了国际上相关领域的高度关注。在层状前体制备、结构表征、结构模型建立、插层组装动力学和机理、插层组装体的功能开发等方面得到了诸多具有理论指导意义的结论和规律。特别是近年来, 基于超分子化学定义及插层组装概念, 有关 LDHs 的研究工作获得了更深层次上的理论支持。LDHs 插层组装体的主体层板内存在强的共价键, 层间则是一种弱的相互作用力, 主体与客体之间通过静电作用、氢键、范德华力等结合, 且主、客体均以有序的方式排列, 这种具有特殊结构的多元素、多键型化学聚集体已不是一般概念上的分子化合物, 而是一类具有超分子结构的分子复合材料。此类材料特殊的结构使其同时具备了插层客体和 LDHs 主体的许多优点, 故其在吸附、催化、医药、电化学、光化学、农药、军工材料等许多领域已经或即将展现出极为广阔的应用前景。

因 LDHs 的特殊结构而产生的多种功能, 使其成为近年来发达国家竞相研究和开发的新型材料。国外相关研究起步较早, 涉及的应用领域也较多, 现已进入工业化实施阶段, 在欧洲、日本和美国, LDHs 作为具有多种用途的特种材料开始逐步进入商品市场。根据英国 ICI 公司提供的数据, 1997 年欧洲市场 LDHs 的销售量达 5000t, 其中用于农用塑料作红外吸收材料约占 60%, 用于农用塑料及化妆品作紫外阻隔材料约占 20%, 用于催化材料、吸附材料和载体材料约占 5%, 用于离子交换材料约占 5%, 用于医药材料约占 5%, 其他用途 5%。尽管一批插层结构分子复合材料已经

进入产业化阶段，然而该领域尚存在诸多悬而未决的重大科学问题，如层状前体及插层结构的理论构筑原则、插层组装过程科学及理论、超分子结构的精确描述及其性能预测、层板主体与层间客体间电子转移机理及控制、层板主体对层间客体的分子识别、层内限域空间的化学反应行为及操纵等，成为制约此类功能材料实现创新和可持续发展的关键因素。纵观超分子插层结构功能材料的历史沿革及以可持续发展的战略高度分析其发展，可以预测此领域未来的发展趋势将通过系统和深入的基础研究，解决相关科学问题，提出和建立插层组装理论，构建以插层结构功能材料的高水平科学平台，在理论指导下，实现此类材料的结构创新和制备技术创新，同时有针对性地开展应用研究。随着研究的深入，LDHs 的应用领域将会大大地拓宽，必将会成为一类极具研究潜力和使用价值的新材料。

北京化工大学近代化学研究所的李博、张娴、徐向宇、田晓飞、刘晓磊、邹亢、姜继东、孟锦宏、张英超、亢永珍、田媛媛、杨巧珍、刘晓峰、王云峰、黄蕾、郭盛昌、毛纾冰、张香梅、杨永辉、王毅、陈冬梅、李秀梅、雷晓东、陈虹芸、王彦昌、郭孝孝、付珊珊、孙勐、赵丽丽等博士和硕士研究生参与了文献查阅和图表绘制等工作。在此一并致谢。

第一篇

制备篇

何 静 卫 敏 段 雪

第 1 章

阴离子型层状材料的制备化学

阴离子型层状材料以水滑石类化合物为主。水滑石类化合物包括水滑石 (hydrotalcite) 和类水滑石 (hydrotalcite-like compound), 其主体一般由两种金属的氢氧化物构成, 因此又称为层状双羟基复合金属氢氧化物 (layered double hydroxide, 简称为 LDH)。LDH 的插层化合物称为插层水滑石。水滑石、类水滑石和插层水滑石统称为水滑石类插层材料 (LDHs)。20 世纪 90 年代以来, LDHs 在催化、生物、电子、吸波、环保等领域得到了广泛应用或显示出巨大的应用前景。同时, LDHs 的制备研究也得到了迅速发展。除了最初的共沉淀法, 又先后出现了离子交换法、水热合成法、焙烧复原法、模板法等合成方法。本章较为详细地总结了 LDHs 的制备化学进展, 并对 LDHs 的化学组成和结构特点做了分析和探讨。

1.1 LDHs 的基本结构

LDHs 是由层间阴离子与带正电荷层板有序组装而形成的化合物, 其结构类似于水镁石 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 由 MO_6 八面体共用棱边而形成主体层板。LDHs 的化学组成具有如下通式: $[\text{M}_{1-x}^{2+}\text{M}_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}(\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, 其中 M^{2+} 和 M^{3+} 分别为二价和三价金属阳离子, 位于主体层板上; A^{n-} 为层间阴离子; x 为 $\text{M}^{3+}/(\text{M}^{2+} + \text{M}^{3+})$ 的摩尔比值; m 为层间水分子的个数。位