

模板法合成含镧的层状无机-有机纳米复合材料

许军舰 张庆敏 金 钟 褚海斌 李 彦*

(北京分子科学国家实验室, 纳米器件物理与化学重点实验室,
北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871)

摘要: 以表面活性剂十二烷基磺酸钠为模板制备了含稀土元素 La 的无机-有机纳米复合材料。通过 XRD、SEM、HRTEM、EDX 等的表征, 证明所得的稀土复合物为层状结构, 且十二烷基磺酸钠与 La 的比例为 1:1。考察了反应温度、反应时间以及原料配比等对复合物结构的影响。

关键词: 镧; 十二烷基磺酸钠; 层状; 无机-有机复合物; 模板

中图分类号: O611.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2006)08-1411-05

Templated Synthesis of Lanthanum-containing Inorganic-organic Nanocomposites

XU Jun-Jian ZHANG Qing-Min JIN Zhong CHU Hai-Bin LI Yan*

(Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Key Laboratory for the Physics and
Chemistry of Nanodevices, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

Abstract: A kind of inorganic-organic nanocomposites containing lanthanum was synthesized using the sodium dodecyl sulfonate as template. From the characterization of XRD, EDX, SEM, and HRTEM, the composites were found to be with a layered structure, and the molar ratio of S to La was 1:1. The effects of molar ratio of the surfactant to the rare earth ions, reaction time and temperature on the layered structures of the composites were studied.

Key words: lanthanum; sodium dodecyl sulfonate; layered; inorganic-organic composites; template

稀土元素有着特殊的 4f 电子, 因此许多含稀土元素的化合物在发光、催化、电学、磁学等领域都有很广泛的应用。当含稀土的复合材料本身具有一些特殊的结构时, 往往会对其性能产生有利的影响, 或赋予材料一些新颖的性质, 因此在应用方面就会显示出更大的价值。如具有中孔或层状结构的含稀土的材料就被预计在气体的选择性吸附与分离和磁性材料方面具有广阔的应用前景, 而且, 这种中孔或层状稀土复合物还可以用作一些具有特殊功能的材料的载体。Hosono 等人就曾发现一些层状的稀土复合物具有特殊的半导体性质^[1]; Chan 等人合成了一系

列的具有层状结构的 $\text{LnNi}_{1-x}\text{Sb}_2$ ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{Gd-Er}$), 并发现它们有很强的反铁磁性及磁致电阻^[2]。综上所述, 制备一些具有特殊结构的含稀土的复合物材料, 不论对于理论研究还是应用研究都是十分有意义的。

早在 1993 年, Stucky 等人就预言超分子模板合成的方法可用于制备具有中孔结构的金属化合物材料^[3]。目前, 人们已经利用这种方法合成出许多中孔的金属氧化物, 如 $\text{Al}^{[4]}$ 、 $\text{Fe}^{[5]}$ 、 $\text{Ti}^{[6]}$ 、 $\text{Zr}^{[7]}$ 、 $\text{Hf}^{[8]}$ 、 $\text{V}^{[9]}$ 、 $\text{Nb}^{[10]}$ 、 $\text{Ta}^{[11]}$ 、 $\text{Mn}^{[12]}$ 和 $\text{Sn}^{[13]}$ 等的氧化物。在合成这些中孔材料时, 人们常常采用阴离子表面活性剂作为模板剂。由于具有小的头基, 阴离子表面活性剂常常导致层状

收稿日期: 2006-05-16。收修改稿日期: 2006-07-21。

国家自然科学基金委员会(No.90406018)、科技部(No.2001CB610501)及教育部资助项目。

*通讯联系人。E-mail: yanli@pku.edu.cn

第一作者: 许军舰, 男, 28 岁, 博士生, 研究方向: 纳米材料。

材料的生成,一般得到的都是表面活性剂分子和无机材料组成的层状复合材料。近年来的研究表明,有机-无机复合材料往往具有一些独特的物理化学性质。例如,层状 CdS-有机物复合体预计将有奇特的光电性质^[14];层状 SnS_2 -十六烷基胺复合物被证明是一种热致液晶,可用于显示器和传感器^[15];层状表面活性剂- TiO_2 中介相在室温下显示了不同寻常的发光性质,其原因推测为 TiO_2 与表面活性剂相互作用的结果^[16]等等。

1997 年,Yada 等人合成了基于镓、钇的十二烷基硫酸钠复合中孔材料,以十二烷基硫酸钠的聚集体作为模板,在不同条件下可得到层状或六方结构^[17-19]。他们后来又首次合成和表征了一系列的稀土化合物的中孔材料,并研究了它们特殊的磁学性质^[20]。

在本文中,我们用阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠作为模板剂,合成并表征了含 La 的无机-有机层状纳米复合材料,并对其不同合成条件对复合物结构的影响及合成机理进行了讨论。

1 实验部分

取 20 mL 浓度为 $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 水溶液于 50 mL 小烧杯中,另取 0.277 g (1.0 mmol) 的十二烷基硫酸钠溶于上述溶液,并将烧杯置于恒温水浴中。在剧烈搅拌的同时,在体系中缓慢滴加 10 mL $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液,体系中即刻产生白色沉淀。恒温下继续搅拌 8 h,将沉淀过滤,用去离子水及无水乙醇洗净后,在空气中自然晾干,就可得到含 La 的无机-有机纳米复合物。

所得样品分别用 X-射线粉末衍射(XRD)(Rigaku D/Max2000, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射,扫描范围 $1.2^\circ \sim 17^\circ$)、能量分散 X-射线分析 (EDX)、扫描电镜 (SEM)(AMRAY 1910 FE,加速电压 200 kV)、电子衍射(ED)及高分辨透射电镜 (HRTEM)(Hitachi 9000 HAR, 加速电压 300 kV)等表征。

2 结果与讨论

在 20°C 恒温 8 h 下制得的含 La 复合物样品经 XRD 表征后,可得到如图 1(a)所示结果。从图中可以看出,在小角度衍射下 4 个主要衍射峰基本呈等间距排列,所计算的相应的面间距 d 值分别为 2.96 nm、1.46 nm、0.97 nm 和 0.73 nm,其比值为 12:6:4:3。这说明所得复合物样品为层状结构,同时可以推

测出上述 4 个峰分别对应着层状结构的(001)、(002)、(003)和(004)面的衍射。图 1(b)中 EDX 结果表明,复合物样品中有一组在 2.35 keV 的 S 元素的能谱峰,S 应该来源于表面活性剂十二烷基硫酸钠;另一组有 3 个峰,分别在 4.65、5.04、5.78 keV,这分别对应着 La 元素的 $L\alpha$ 、 $L\beta$ 、 $L\gamma$ 的衍射。从 EDX 结果可以计算出元素物质的量比 $n_{\text{La}}:n_{\text{S}}$ 大约为 1:1。这表示这种层状复合物由等物质的量的 La 的化合物和表面活性剂组成。

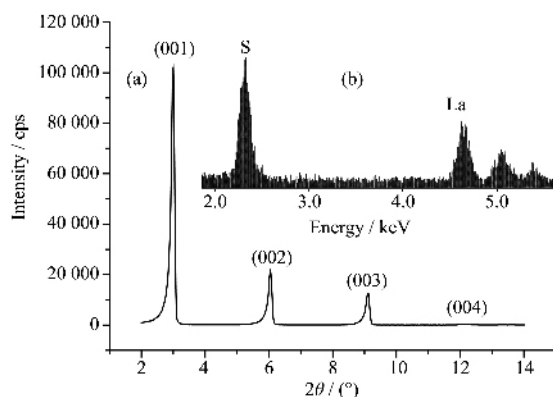


图 1 含 La 复合物的 XRD(a)和 EDX(b)结果
Fig.1 XRD pattern (a) and EDX spectrum (b) of the composites

通过改变十二烷基硫酸钠与 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 的配比(S/La)以及不同的反应温度和反应时间,我们可以得到不同的复合物。实验发现,这些复合物均为层状结构,但是其层间距也就是最大晶面间距 d_{max} 值有所不同(表 1)。从表 1 中可以看出,随着表面活性剂和金属离子比例的增加,复合物层间距逐渐减小(样品 1、2、3、4);随着反应温度增加,层状复合物层间距先增加,温度继续升高时趋于一个平台(样品 5、2、6、

表 1 不同反应条件下制得的 La 的复合物样品的 d_{max} 值

Table 1 d_{max} values of the composites synthesized under different conditions

Sample No.	S/La	Temperature / $^\circ\text{C}$	Time / h	d_{max} / nm
1	0.5	40	8	3.87
2	1	40	8	3.80
3	2	40	8	3.77
4	3	40	8	3.62
5	1	20	8	2.98
6	1	60	8	3.74
7	1	80	8	3.80
8	1	40	1	3.22
9	1	40	4	3.34

7);随着反应时间的延长,产物的层间距也逐渐增加(样品 8、9、2)。

通常,在制备中孔二氧化硅时表面活性剂和硅前体化合物的比例(S/M)的不同可导致不同结构的材料。比如,在合成 MCM-41 时^[21,22],当 S/M 比例控制在 0.25~1.0 之间时可以得到六方的中孔材料;当比例在 1.0~1.5 之间就会得到立方相;在 1.2~2.0 之间通常得到层状相。其他反应条件的改变也会造成相变^[23,24]。Xu 等人^[24]在合成 MCM-48 时报道了在 273 K 下相变次序为 H1 → L1 → V → L2。但是,同样的反应条件下,293 K 时只得到了 MCM-41。在合成 SBA 时,Huo^[23]也发现了在不同的酸性或碱性条件下相转变是完全不同的。Yada 等^[20]发现几种稀土层状材料随着时间的增长会向六方相转变,他认为这是由层状结构中的稀土化合物的缩合与交联而引起了表面活性剂分子的重排导致的。通过产物的 XRD 结果可以知道,在我们所制备的 La 的层状复合物的实验过程中,十二烷基磺酸钠与 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 的比例、反应时间和温度的变化均未引起相转变的发生,只是引起了复合物层间距的少许变化,说明在我们所研究的条件下这些因素的变化对复合物结构的影响是微弱的。

图 2 和图 3 分别为表 1 中样品 9 的扫描电镜(SEM)和高分辨电镜(HRTEM)照片。图 2 显示了复合物样品具有片状形貌,这种片状形貌可以认为是通过取向聚集而形成的^[25]。图 3 清楚地表明此样品为层状结构。经过计算,层间的距离约为 3.3 nm,这与表 1 中 XRD 测得的层间距 d 是完全一致的。左上方的插图显示的是对应的富里埃变换,清晰、规整的斑点也反映了其整齐的层状结构。

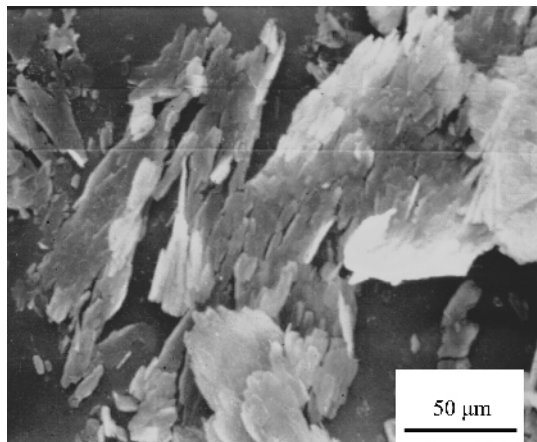


图 2 含 La 的复合物样品的 SEM 照片

Fig.2 SEM image of the layered composite

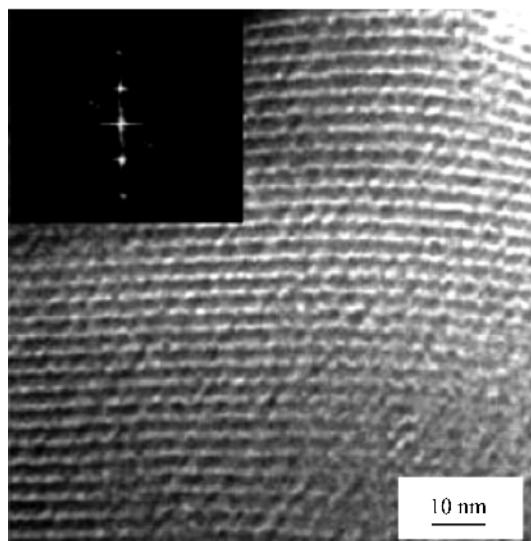


图 3 层状复合物样品的 HRTEM 照片

Fig.3 HRTEM image of the layered composite

在我们的实验中,采用了阴离子表面活性剂——十二烷基磺酸钠作为模板剂。实际上,在我们的所采用的浓度下,十二烷基磺酸钠在水溶液中形成的是球状胶团^[26]。当高电荷的+3 价态的稀土离子加入溶液中时,稀土离子和 $-\text{SO}_3^-$ 之间强烈的电性相互作用可导致 $-\text{SO}_3^-$ 的双电子层变小,这样有利于层状结构的生成。因此,表面活性剂的自组装作用和金属离子与表面活性剂的极性头基间的静电引力的协同作用导致了层状结构纳米复合物的生成。

通过上文的一些结果我们可以推测,所制备的含 La 的层状复合物应为表面活性剂双分子层和层状结构的无机物交替构成的,而且表面活性剂的亲水基部分与无机物结合,疏水基的烷基链部分互相融合。根据文献^[26,27]可知,十二烷基磺酸钠双分子层的烷基链部分的垂直长度约为 3.4 nm,而我们所得样品的层间距(包括烷基链层和无机层两部分)大约分布在 2.9~3.9 nm 的范围内,因此,我们推断表面活性剂双分子层的烷基链存在着一定的角度。这种表面活性剂双分子层的倾斜角是普遍存在的^[15,26,27]。图 4 示意了层状复合物的可能结构。在此结构的基础上我们可以对表 1 中反应条件对产物层间距的影响给予解释。

当溶液中的 S/La 逐渐变小时,更多的无机物种填充在双分子层间。对于每个表面活性剂分子来说相当于金属离子的浓度变大了,而较大的金属离子浓度使表面活性剂极性端的互斥性减弱,从而使得表面活性剂分子间可以靠得更紧,但与此同时也会

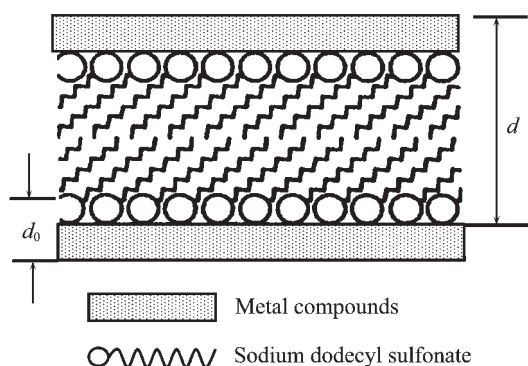


图 4 含镧层状复合物的结构示意图

Fig.4 Schematic structure of the Lanthanum-containing nanocomposites

导致表面活性剂双分子层之间由于电荷密度的增高而互斥力加大,这样便会引起表面活性剂烷基链的倾角变小。无机物种的填充和表面活性剂分子倾角减小导致了面间距 d 的增大。

反应时间对复合物层间距的影响与原料配比的影响有些相似。随着反应时间变长,一方面是无机物种的填充逐渐增加,另一方面有机物种-无机物种的缩合与交联更加充分和紧密,表面活性剂双分子层之间由于电荷密度的增高而互斥力加大,这样便会引起表面活性剂烷基链的倾角变小。由此,合成的层状复合物的面间距 d 也变得更大。

而温度的影响可能会复杂一些。对无机物种的生成来说,温度越高反应越迅速、越彻底;而表面活性剂烷基链的聚集状态以及表面活性剂与稀土离子之间的相互作用在不同的温度下也很有可能并不相同,这些都会导致表面活性剂烷基链在不同的温度下的倾角有所不同。这些因素综合作用的结果使得层间距在温度超过 40 °C 后基本不再变化。

3 结 论

利用表面活性剂十二烷基磺酸钠为模板,制备了含 La 的无机-有机复合物。XRD 以及 HRTEM 的表征结果证明了这种复合物为层状结构。经过实验考察,表面活性剂和稀土离子的原料配比(S/La)、反应时间、反应温度等对复合物的层状结构骨架没有影响,但对复合物层状结构的层间距有一定程度的影响。其中,复合物的层间距随 S/La 比例的增大而逐渐变小,随反应时间的增长而增大,随反应温度升高但在达一定值后不再改变。上述复合物的合成方法操作十分简单,同时由于含稀土元素的化合物在

很多领域都具有应用价值,因此,这种层状复合物的制备在材料应用方面将会是很有意义的。

参考文献:

- [1] Ueda K, Hiramatsu H, Hirano M, et al. *Thin Solid Films*, **2006**,**496**(1):8~15
- [2] Thomas EL, Moldovan M, Young D P, et al. *Chem. Mater.*, **2005**,**17**:5810~5816
- [3] Huo Q, Margolese DL, Ciesla U, et al. *Chem. Mater.*, **1994**,**6**:1176~1191
- [4] (a)Yada M, Kitamura H, Machida M, et al. *Langmuir*, **1997**,**13**:5252~5257
(b)Bagshaw S A, Pinnavaia T J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**,**34**:2014~2017
(c)Yada M, Machida M, Kijima T. *Chem. Commun.*, **1996**,**6**:769~770
(d)Vaudry F, Khodabandeh S, Davis M E. *Chem. Mater.*, **1996**,**8**:1451
- [5] Tolbert S H, Sieger P, Stucky G D, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**,**119**(37):8652~8661
- [6] Antonelli D M, Ying J Y. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**,**34**:2014~2017
- [7] (a)Ciesla U, Schachit S, Stucky G D, et al. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**,**35**:541~543
(b)Kim A, Bruinsma P, Chen Y, et al. *Chem. Commun.*, **1997**,**2**:161~162
- [8] Liu P, Liu J, Sayari A. *Chem. Commun.*, **1997**,**6**:577~578
- [9] (a)Luca V, MacLachlan D J, Hook J M, et al. *Chem. Mater.*, **1995**,**7**:2220~2223
(b)Liu P, Moudrakovski I L, Liu J, et al. *Chem. Mater.*, **1997**,**9**(11):2513~2520
- [10]Antonelli D M, Ying J Y. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**,**35**:426~430
- [11]Antonelli D M, Ying J Y. *Chem. Mater.*, **1996**,**8**(4):874~881
- [12]Tian Z R, Tong W, Wang J Y, et al. *Science*, **1997**,**276**(5314):926~930
- [13]Ulagappan N, Rao C N R. *Chem. Commun.*, **1996**,**14**:1685~1686
- [14]Osenar P, Braun P V, Stupp S I. *Adv. Mater.*, **1996**,**8**(12):1022~1025
- [15]Jiang T, Ozin G A. *J. Mater. Chem.*, **1997**,**7**(11):2213~2222
- [16]Lin W Y, Pang W Q, Sun J Z, et al. *J. Mater. Chem.*, **1999**,**9**(3):641~642
- [17]Yada M, Kitamura H, Machida M, et al. *Langmuir*, **1997**,**13**(20):5252~5257
- [18]Yada M, Kitamura H, Machida M, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**,**10**:1547~1550

- [19]Yada M, Kitamura H, Machida M, et al. *Inorg. Chem.*, **1998**, **37**(25):6470~6475
- [20]Yada M, Kitamura H, Ichinose A, et al. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1999**,**38**(23):3506~3510
- [21]Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, et al. *Nature*, **1992**, **359**:710~712
- [22]Beck J S, Vartuli J C, Roth W J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**,**114**:10834~10838
- [23]Huo Q, Margolese D I, Stucky G D. *Chem. Mater.*, **1996**,**8** (5):1147~1160
- [24]Xu J, Luan Z, He H. *Chem. Mater.*, **1998**,**10**(11):3690~3698
- [25](a)Yang H, Coombs N, Ozin G A. *Nature*, **1997**,**386**(6626): 692~695
- (b)Qi L, Ma J, Cheng H, et al. *Chem. Mater.*, **1998**,**10**(6): 1623~1626
- [26]QI Li-Min(齐利民), MA Ji-Ming(马季铭). *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*(*Chemical Journal of Chinese Universities*), **1999**,**4**:507~510
- [27]Gao Q M, Chen J S, Xu R R. *Chem. Mater.*, **1997**,**9**(2):457~462