

氢氧化锌合苯甲酸层状化合物的水热合成与表征

苗建英^{*1} 王宏社¹ 赵立芳¹ 刘宗怀²

(¹ 宝鸡文理学院化学化工系, 宝鸡 721007)

(² 陕西师范大学化学与材料科学学院, 西安 710062)

关键词: 层状化合物; 氢氧化锌合苯甲酸; 水热合成

中图分类号: O614.24¹; O625.51¹

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)05-0900-05

Hydrothermal Synthesis and Characterization of the Layered Compound Zinc Hydroxide-Benzoic Acid

MIAO Jian-Ying^{*1} WANG Hong-She¹ ZHAO Li-Fang¹ LIU Zong-Huai²

(¹Department of Chemistry and Chemical Engineering, Baoji University of Arts and Sciences, Baoji, shaanxi 721007)

(²College of Chemistry and Material Science, Shannxi Normal University, Xi'an 710062)

Abstract: The organic-inorganic layered compound zinc hydroxide-benzoic acid with basal spacing of 1.92 nm was synthesized hydrothermally using amorphous $\text{Zn}(\text{OH})_2$ and benzoic acid at the reaction temperature of 90~130 °C, the molar ratio of $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}/\text{Zn}$ (Containing 6 mmol of Zn) of 0.4~0.6, 20 mL H_2O and the reaction time of 6 h. The character, structure, particle morphology and chemical composition of the layered compound were characterized by means of XRD, TG-DTA, SEM, TEM and elemental analysis. The results indicate that the layered compound is of plate-like morphology and that with the temperature raising of hydrothermal synthesis, the particle of plate-like piece becomes smaller. The chemical formula of the layered compound could be written as $\text{Zn}(\text{OH})_{2-y} \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_y \cdot 0.3\text{H}_2\text{O}$, $0.36 \leq y \leq 0.54$.

Key words: layered compound; zinc hydroxide-benzoic acid; hydrothermal synthesis

层状化合物是由某种特定结构的基本单元通过共用角、边或面堆积而成的空间网状结构, 是一种重要的固体功能材料。由于其特有的层状结构和层间化学反应活性使其在吸附、传导、分离和催化领域具有广阔的应用前景^[1-4]。特别是 Zn/Al 层状双金属氢氧化物 (LDHs) 更是吸引了许多学者的研究兴趣, 并被认为是开发前景极为广阔的功能性材料^[5]。层状氢氧化锌合苯甲酸作为一种无机-有机分子水平的纳米复合物比常规复合材料有更优异的性

能, 可作为聚合物基超韧高强材料^[6], 还可用于制备特种 ZnO, 这种 ZnO 在电子和光学仪器中作为传导材料和光学材料具有潜在的应用^[7]。同时, 这些锌的层状物由于其层间距的可控变换, 也是合成多种含锌功能材料的理想前驱体。

Ogata 等先后报道了用 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 与脂肪族酰氯或羧酸在有机溶剂中反应制备了具有层状碱式金属盐 (LBMs) 结构的有机-无机层状化合物氢氧化碳酸锌, 并进行了该类层状化合物的基本性质研究^[8,9]。但

收稿日期: 2005-10-31。收修稿日期: 2005-12-30。

国家自然科学基金资助项目 (No.20471036), 陕西省教育厅自然科学基金资助项目 (No.00JK126)。

*通讯联系人。E-mail: miaojy8763@163.com

第一作者: 苗建英, 男, 48 岁, 副教授; 研究方向: 纳米材料。

由于此类合成反应中所用的有机溶剂成本高,易挥发,污染环境,对人体也有一定危害,因而使其应用和推广受到了很大限制。本文在水相体系中应用水热反应,以自制的无定形 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 和 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ 为原料成功合成了层间距为 1.92 nm 的有机-无机氢氧化锌合苯甲酸层状化合物,探讨了各种因素对水热合成条件的影响,并通过 XRD、TG-DTA、SEM、TEM 和元素分析等手段对合成产物进行了表征。

1 实验部分

1.1 样品制备

在 3~5 °C 时把 0.24 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液 250 mL 缓慢加到同体积 0.12 mol·L⁻¹ 的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中,保持 3~5 °C 连续搅拌 0.5 h,陈化 4 h,抽滤沉淀,用蒸馏水洗涤至无 NO_3^- 离子,得到制备层状氢氧化锌合苯甲酸的初始原料湿样。将该湿样平均分成 5 份,并与苯甲酸的物质的量比分别为 1:0.3, 1:0.4, 1:0.5, 1:0.6, 1:0.7。加入 20 mL 蒸馏水于衬有聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中,将湿样与苯甲酸在反应釜中 90~150 °C 条件下进行水热合成反应 6 h,样品过滤、洗涤,50 °C 烘干,即可得到合成产物。

1.2 样品的表征

用日本岛津 Shimadzu XRD-6100 型 X 射线衍射仪(XRD)测试样品的晶型结构,Cu K α 射线,波长 0.154 18 nm,管电压 35 kV,管电流 30 mA,2 θ 为 3°~60°。热重和差热分析(TG-DTA)用日本岛津 Shimadzu DTG-60H 测定,空气中升温速率 10 °C·min⁻¹。扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)分别用日本电子公司 Jeol JSM-5500S 和 Jeol JEM3010 观察,元素分析用 VarioEL III(德国)测定。

2 结果与讨论

2.1 水热合成条件对产物的影响

图 1 为苯甲酸(图 1A)和初始原料湿样(图 1B)在不同物质的量比下,加入 20 mL 水于 90 °C 水热反应 6 h 所得产物的 XRD 衍射图。初始原料在 2 θ 为 30°附近仅有一个小的宽衍射带,而无明显衍射峰,表明该初始原料为非晶态物质,经鉴定分析该原料中无 NO_3^- 离子和 ZnO,其化学组成为 $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 26.4\text{H}_2\text{O}$,说明为无定形 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 。反应所得产物和氢氧化锌与苯甲酸的物质的量比 $n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}/n_{\text{Zn}}$ 有关。当 $n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}/n_{\text{Zn}}=0.3$ 时, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 反应不够完全,产物中有

少量 ZnO(图 1C)。当 $n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}/n_{\text{Zn}}=0.4\sim 0.6$ 时得到了层间距主要为 1.92 nm 的层状相,其主要衍射峰的 d 值为 1.923、0.962、0.640、0.485、0.384 和 0.321 nm(图 1D、1E、1F),该层状相的第 6 级典型衍射线也可以清楚地观察到,说明合成产物具有规则的层状构造。当 $n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}/n_{\text{Zn}}=0.7$ 时,产物中除了可观察到 1.92 nm 的层状相以外,在 1.44 nm 位置处有明显的新层状相出现(图 1G),说明当 $n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}/n_{\text{Zn}}$ 增加时,层间存在的苯甲酸根也相应增加,层间苯甲酸根和层之间的静电引力增加导致了一种更加紧密的层状结构。

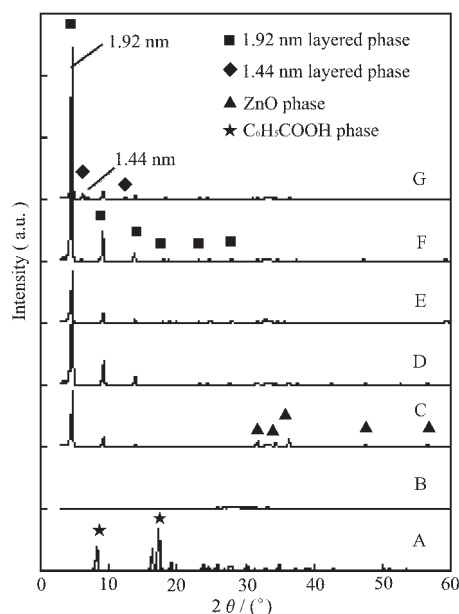


图 1 苯甲酸(A),反应初始原料(B)和反应产物(C~G)的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of benzoic acid(A), the starting material (B) and products obtained (C~G) at 90 °C for 6 h $n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}/n_{\text{Zn}}=0.3$ (C), 0.4 (D), 0.5 (E), 0.6 (F), 0.7 (G)

在 70~150 °C 水热条件下,进行了合成产物随水热温度变化的实验研究。根据水热合成产物的 XRD 图,将温度、 $n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}/n_{\text{Zn}}$ 和生成产物的关系总结在图 2 中。由图 2 可以看出,水热处理温度较低时(70 °C),反应不够完全,不能得到目的产物纯相,产物中含有未反应的 ZnO。水热处理温度高于 150 °C,使得 1.92 nm 的层状相稳定性降低,并导致 1.92 nm 的层状相部分分解生成 ZnO。因此,层间距为 1.92 nm 的层状化合物水热合成的条件为:水热温度 90~130 °C 时, $n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}/n_{\text{Zn}}$ 为 0.4~0.6。

除水热反应温度和 $n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}/n_{\text{Zn}}$ 对合成产物的影响外,也进行了处理介质水的含量对于合成产物影

响的研究。在初始原料含锌 6.0 mmol, $n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}/n_{\text{Zn}} = 0.6$ 及 90 °C 水热条件下, 处理介质水的用量为 10 mL、20 mL、30 mL 时所得合成产物的 XRD 图如图 3 所示。当反应介质水量的相对少时(10 mL), 反应物浓度增大, 导致了产物中 1.44 nm 层状相析出 (图 3A)。随着反应介质水量增加, 反应物浓度在合适的范围内, 水热处理将生成相对较纯的标题产物 (图 3B)。随着水量的继续增加, 体系反应物浓度降低, 化学平衡向反应物方向移动, 使氧化锌余量增多 (图

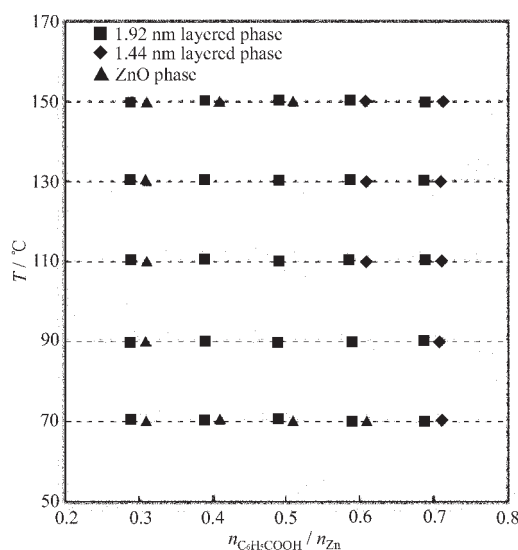


图 2 水热合成产物的生成相图

Fig.2 Phase diagram for the formation of hydrothermal synthesis product

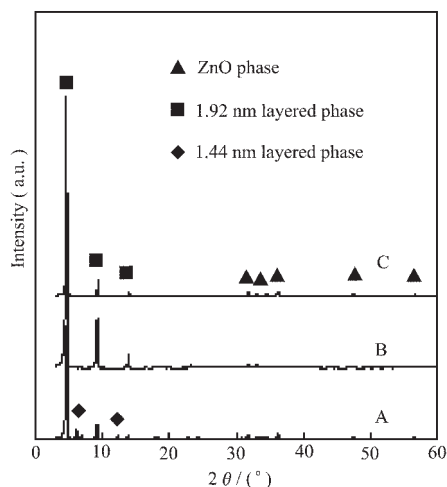


图 3 $n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}/n_{\text{Zn}} = 0.6$, 90 °C, 不同水量时合成产物的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of products obtained at 90 °C in different amount of distilled water
 $n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}/n_{\text{Zn}} = 0.6$; water volume / mL: 10(A), 20(B), 30(C)

3C)。因此在水热处理温度和 $n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}/n_{\text{Zn}}$ 条件一定时, 反应处理介质水的量有最佳值(本实验中以 20 mL 为宜)。

2.2 产物组成分析

对于水热条件下合成的 1.92 nm 氢氧化锌合苯甲酸层状化合物的纯相, 经 TG-DTA 分析测定了组成化学式中 $\text{Zn}(\text{OH})_{2-y}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的 n 值约为 0.3。将合成样品在 130 °C 热处理 2 h, 然后进行元素分析, y 值计算结果列于表 1 中。由表 1 可以看出, y 值变化范围在 0.36~0.54 之间。在 $n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}/n_{\text{Zn}}$ 一定时, 温度改变几乎不影响 y 值, 随着 $n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}/n_{\text{Zn}}$ 增加, 层间存在的苯甲酸根也相应增多, y 值也线性增加, 其结构不发生变化。但当 $n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}/n_{\text{Zn}}$ 大于 0.6, 温度高于 110 °C 时, 导致有 1.44 nm 层状相生成 (图 2)。因为随着温度的升高和苯甲酸量的增多, 有利于生成 1.44 nm 的层状相, 而不利生成 1.92 nm 的层状相。

表 1 $\text{Zn}(\text{OH})_{2-y}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_y \cdot 0.3\text{H}_2\text{O}$ 组成分析

Table 1 Analysis of the components of $\text{Zn}(\text{OH})_{2-y}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_y \cdot 0.3\text{H}_2\text{O}$

$T/^\circ\text{C}$	$y(\text{Zn}(\text{OH})_{2-y}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_y)$		
	$n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}/n_{\text{Zn}} = 0.4$	$n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}/n_{\text{Zn}} = 0.5$	$n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}/n_{\text{Zn}} = 0.6$
90	0.37	0.46	0.54
110	0.36	0.46	—
130	0.36	0.45	—

2.3 产物热稳定性分析

图 4 给出了 $n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}/n_{\text{Zn}} = 0.5$, 110 °C 合成样品的 TG-DTA 曲线。从室温到 130 °C, 失重率约为 3.5%, 主要表现为失去层间水。随着热分解温度的提高, 试样在 175、443 °C 产生吸热峰, 在 486 °C 有强放热峰。每个吸热峰和放热峰伴随有质量的损失。吸热峰 175 °C 归属为氢氧化锌层中羟基的脱水峰, 氢氧化锌层中羟基的脱水伴随着层状结构破坏。吸热峰 443 °C 归属为苯甲酸盐融化产生的强吸热峰。放热峰 486 °C 是苯甲酸盐在空气中氧化和分解产生的放热峰^[10]。

为了进一步了解合成样品的热稳定性, 在特定温度下热处理 2 h, XRD 分析结果(图 5)表明: 合成样品在 130 °C 是稳定的, 170 °C 时层状结构已有破坏, 240 °C 时 d 值为 1.92 nm 衍射峰未观察到。说明层状结构已经破坏, 并导致苯甲酸盐的生成。450 °C 时苯甲酸盐部分分解生成 ZnO, 600 °C 时苯甲酸盐全部分解为 ZnO。

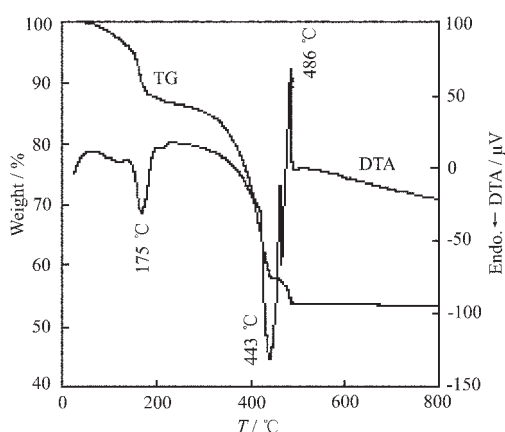


图4 合成样品的 TG-DTA 曲线

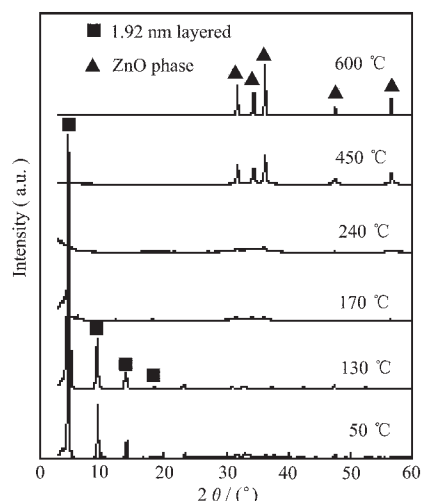
Fig.4 TG-DTA curves of the prepared sample at 90 °C for 6 h, $n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}/n_{\text{Zn}}=0.5$ 

图5 合成样品在不同温度下热处理 2 h 的 XRD 图

Fig.5 XRD patterns of the prepared sample heated for 2 h

2.4 形貌特征

图6中A,B,C,D分别为90、110、130、150 °C,在 $n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}/n_{\text{Zn}}=0.5$ 时合成样品的SEM照片。SEM表征结果显示,水热合成的样品为板状形貌特征,90 °C时合成的样品结晶比较大,板状厚度在0.48~0.66 μm之间。由于合成得到的层状氢氧化锌合苯甲酸的层间距为1.92 nm,按平均板状厚度0.57 μm计算可知该厚度的板状体大约是由300个氢氧化锌合苯甲酸纳米层重叠而形成的(图6A)。随着水热合成温度的升高,重叠度降低,层状颗粒也变小变薄(图6B,6C)。但到达150 °C时,由于该层状化合物部分分解导致产物中存在有ZnO, ZnO的小颗粒在板层表面可清楚的看到(图6D箭头所示的小颗粒)。TEM研究结果也表明,由纳米单元层重叠而形成的层状结构可以清楚地观察到(图7)。

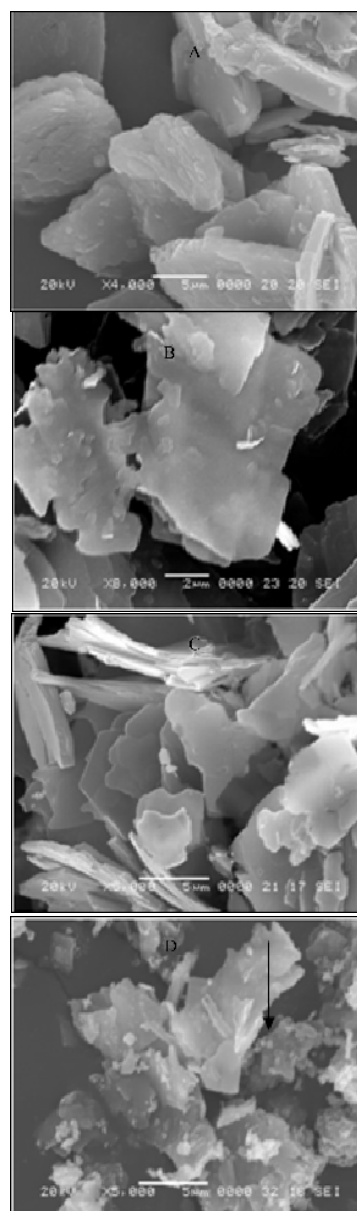


图6 合成样品在90(A), 110(B), 130 (C), 150 °C(D)的SEM照片

Fig.6 SEM images of the sample by hydrothermal synthesis at 90(A), 110(B), 130 (C), 150(D) °C

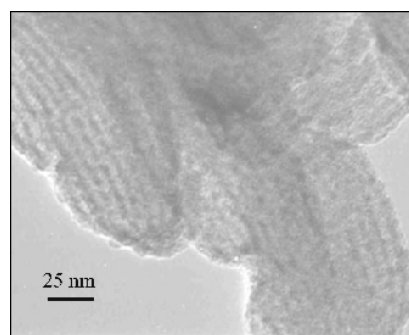


图7 合成样品的TEM照片

Fig.7 TEM images of the sample prepared at 110 °C

3 结 论

以无定形 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 与苯甲酸用水热法成功合成了层间距为 1.92 nm 的有机-无机氢氧化锌合苯甲酸层状化合物,产品结晶好、纯度高、具有板状形貌特征,并且随着水热合成温度升高,层状颗粒变小。水热合成的反应条件为:温度 90~130 $^{\circ}\text{C}$ 、 $n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}/n_{\text{Zn}}$ 物质的量比为 0.4~0.6(含锌 6 mmol)、水量 20 mL、反应时间 6 h。水热合成的层状化合物在 130 $^{\circ}\text{C}$ 是稳定的,170 $^{\circ}\text{C}$ 时层状结构开始破坏,240 $^{\circ}\text{C}$ 时层状结构完全破坏,并导致苯甲酸盐的生成,600 $^{\circ}\text{C}$ 时苯甲酸盐全部分解为 ZnO 。该层状化合物的组成为 $\text{Zn}(\text{OH})_{2-\gamma} \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_{\gamma}$, $0.36 \leq \gamma \leq 0.54$ 。

参考文献:

- [1] Tsuneo M, Masako U, Isao K. *J. Catal.*, **1997**,**168**:26~34
- [2] GUO Xian-Ji(郭宪吉), HOU Wen-Hua(侯文华), YAN Qi-Jie(颜其洁), et al. *Kexue Tongbao(Chinese Science Bulletin)*, **2002**,**47**(22):1681~2689
- [3] SHANGGUAN Wen-Feng(上官文峰). *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **2001**,**17**(5):619~626
- [4] WU Ji-Lin(吴季林), Lin Yi(林熠). *Cuihua Xuebao (Chinese Journal of Catalysis)*, **2001**,**22**(2):209~211
- [5] ZHANG Lei(张磊), CHENG Peng(程鹏). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **2003**,**19**(1):7~14
- [6] QIAN Jia-Sheng(钱家盛), HE Ping-Sheng(何平笙). *Gong-neng Cailiao(Journal of Functional Materials)*, **2003**,**34**:371~374
- [7] Reynolds D C, Look D C, Jogai B, et al. *J. Appl. Phys.*, **2000**,**88**:2152~2156
- [8] Ogata S, Tasaka Y, Tagaya H, et al. *Chem. Lett.*, **1998**,**237**~238
- [9] Ogata S, Tagaya H, Karasu M, et al. *J. Mater. Chem.*, **2000**, **10**:321~325
- [10] WANG Wen-Wu(王文武), XI Mei-Yun(席美云), SUN Ju-Tang(孙聚堂). *Wuhan Ligong Daxue Xuebao (Journal of Wuhan University of Technology)*, **2001**,**23**(5):1~4