

纳米 Zn-Mg-Al 水滑石的制备、表征及记忆功能*

邓 欣¹, 方 真¹, 张 帆^{1,2}, 龙运多¹

(1 中国科学院西双版纳热带植物园昆明分部生物能源组, 昆明 650223; 2 湘潭大学化工学院, 湘潭 411105)

摘要 在超声波反应器中以尿素为沉淀剂制备纳米 Zn-Mg-Al 水滑石, 并对其进行 X 射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、X 射线能谱(EDS)、差示扫描量热(DSC)和扫描电子显微镜(SEM)表征, 考察了纳米 Zn-Mg-Al 水滑石的记忆功能。研究表明, 纳米 Zn-Mg-Al 水滑石呈良好的层状结构, 晶粒粒径分布均匀, 化学式为 $\text{Zn}_{0.087}\text{Mg}_{0.667}\text{Al}_{0.333}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.167} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, 且具有较好的记忆功能。

关键词 固体碱 超声波 水滑石 记忆功能 沉淀

中图分类号: TQ645.1 **文献标识码**: A

Preparation, Characterization and Memory Function of Zn-Mg-Al Hydrotalcite Nanoparticles

DENG Xin¹, FANG Zhen¹, ZHANG Fan^{1,2}, LONG Yunduo¹

(1 Biomass Group, Xishuangbanna Tropical Botanical Garden, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650223;

2 School of Chemical Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105)

Abstract Zn-Mg-Al hydrotalcite is synthesized by coprecipitation with urea as precipitation agent in an ultrasonic reactor, and it is characterized by XRD(X-ray diffraction), FT-IR(Fourier-transform infrared spectra), EDS(Energy dispersive X-ray spectroscopy), DSC(Differential scanning calorimetry) and SEM(Scanning electron microscope). The memory function of Zn-Mg-Al hydrotalcite is investigated. Experimental results show that the molecular formula of Zn-Mg-Al hydrotalcite is $\text{Zn}_{0.087}\text{Mg}_{0.667}\text{Al}_{0.333}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.167} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ and it has high layer structure, distributed uniform and displayed excellent memory function.

Key words solid catalyst, ultrasonic, hydrotalcite, memory function, precipitation

0 引言

发展生物柴油, 原料是关键。一般来说, 植物油的价格占生物柴油生产成本的 70%~80%。世界各国都选择有自身优势的原料来发展生物柴油, 如美国生产生物柴油的原料主要是转基因大豆油, 欧盟和加拿大等以菜子油为原料, 巴西以蓖麻油、转基因大豆油为主要原料。中国人口众多, 采用菜子油、大豆油、向日葵油等可食用油为原料制备生物柴油是不可行的, 小桐子油不可食用但它和菜子油等可食用油有相似的化学组成, 以小桐子油为原料制备生物柴油的应用和推广正是现阶段解决中国能源替代问题的最佳手段^[1-10]。

中国科学院西双版纳热带植物园采用转基因技术对小桐子进行遗传改良研究, 获得高产、高油和抗逆的转基因小桐子优良品种——皱叶黑高桐, 并在云贵地区大规模种植, 为生物柴油的产业化提供原料。中国科学院西双版纳热带植物园生物能源组在自身大量实验的基础上, 提出以小桐子油为原料制备生物柴油的新工艺及其连续化生产工艺装置,

并已申报专利(CN101029243A 和 CN201280541Y)^[11,12]。该专利所用的纳米 Zn-Mg-Al 催化剂酯交换反应, 生物柴油收率高, 可重复使用, 分离效果好, 能显著降低生产成本。

1 实验

1.1 纳米 Zn-Mg-Al 水滑石的制备

以分析纯的 H_2NCONH_2 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 称取适量的原料装入盛有 250mL 去离子水的三口瓶中, 将三口瓶放入超声波反应器中, 当溶液温度超过 90℃ 后, 尿素开始分解, 并有气体从溶液中逸出。约 1h 后, 溶液由澄清变为浑浊, 1.5h 后变成乳液, 恒温反应数小时。100℃ 微波晶化生成物, 以保证尿素分解完全, 抽滤, 将所得物质于 100℃ 干燥 18h, 制成纳米 Zn-Mg-Al 水滑石样品, 简称纳米 Zn-Mg-Al LDH。

1.2 纳米 Zn-Mg-Al 水滑石的记忆功能

将 Zn-Mg-Al LDH 在 500℃ 高温煅烧 6h (Zn-Mg-Al LDH 高温煅烧物简称 CLDH)。在一定量的 Na_2CO_3 水溶液

* 国家高技术研究发展计划资助项目(2003AA214061); 中国科学院知识创新工程重要方向性项目(KSCX2-YW-G-075)

邓欣: 男, 1982 年生, 助理研究员 Tel: 0871-5190637 E-mail: dengxin@xtbg.ac.cn 方真: 通讯作者, 男, 1963 年生, 博士, 研究员, 博导

中加入 2g CLDH, 快速搅拌 2h, 溶液温度控制在 45℃, 抽滤, 干燥, 得还原后的 Zn-Mg-Al LDH, 记作 RLDH。

2 结果与讨论

2.1 纳米 Zn-Mg-Al LDH 的表征

2.1.1 XRD 表征

以尿素为沉淀剂制备纳米 Zn-Mg-Al LDH, 其 XRD 分析结果见图 1。

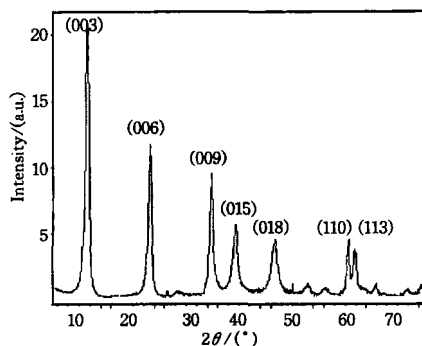
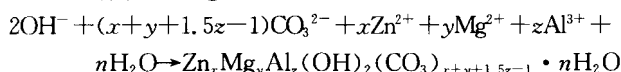


图 1 Zn-Mg-Al LDH 的 XRD 分析

Fig. 1 XRD analysis of Zn-Mg-Al hydrotalcite

由图 1 可知, 衍射角 2θ 在 11.40° 、 23.16° 、 34.76° 、 39.28° 、 46.88° 、 60.72° 和 61.92° 对应的 (003)、(006)、(009)、(015)、(018)、(110) 和 (113) 衍射峰为高结晶度水滑石的特征衍射峰。Zn-Mg-Al LDH 双层结构中, 羟基-OH 堆积形成密置双层, Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 随机分布在羟基密堆积形成的密置双层八面体空隙中, 形成带正电基本层, 柱撑阴离子 CO_3^{2-} 和自由水或结合水分布在双层结构中, 形成 Zn-Mg-Al LDH 颗粒^[13-15]。纳米 Zn-Mg-Al LDH 反应机理为:



式中: x 、 y 、 z 分别表示 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 的物质的量。

表 1 为纳米 Zn-Mg-Al LDH 的晶体参数。纳米 Zn-Mg-Al LDH 属六方晶系, 根据 XRD 衍射图可计算出晶胞参数 a 和 c 。 a 为水滑石 Brucite 层中金属阳离子间的距离, $a = 2d(110) = 0.304\text{nm}$, $d(110)$ 晶面的间距反映晶体晶胞原子排列密度; c 为晶胞厚度, $c = 3d(003) = 2.318\text{nm}$, $d(003)$ 晶面的间距反映晶体层间距。根据 Scherer 方程可计算纳米 Zn-Mg-Al LDH 的平均晶粒, a 轴方向晶粒尺寸为 36nm , c 轴方向晶粒尺寸为 28nm 。纳米 Zn-Mg-Al LDH 片层厚度为 0.472nm , 故通道高度为 0.301nm 。

表 1 Zn-Mg-Al LDH 的晶体参数

Table 1 Lattice parameters of Zn-Mg-Al LDH

样品	a/nm	c/nm
Zn-Mg-Al LDH	0.304	2.318

纳米 Zn-Mg-Al LDH 的 EDS 分析见图 2。由图 2 可知, Zn-Mg-Al 原子比为 $1:8:4$ 。由 XRD、EDS 和元素分析可得出纳米 Zn-Mg-Al LDH 的化学式: $\text{Zn}_{0.087}\text{Mg}_{0.667}\text{Al}_{0.333}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.167} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 。

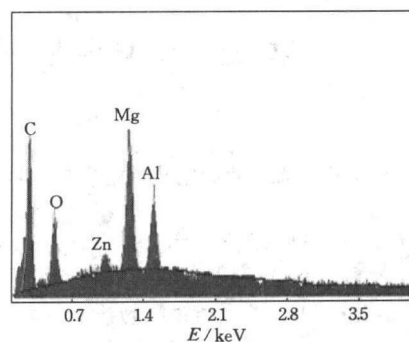


图 2 Zn-Mg-Al LDH 的 EDS 分析

Fig. 2 EDS analysis of Zn-Mg-Al hydrotalcite

2.1.2 DSC 表征

纳米 Zn-Mg-Al LDH 的 DSC 图谱见图 3。由图 3 可知, 纳米 Zn-Mg-Al LDH 有 2 个吸热峰, 最大损失质量为总质量的 38.27%。第一吸热峰是纳米 Zn-Mg-Al LDH 失去表面吸附水和层间结合水, 占纳米 Zn-Mg-Al LDH 总质量的 15.4%, 其中表面吸附水占 4.65%, 层间结合水占 10.75%; 第二吸热峰是纳米 Zn-Mg-Al LDH Brucite 层脱去羟基, 同时 CO_3^{2-} 以 CO_2 形式逸出, 占纳米 Zn-Mg-Al LDH 总质量的 22.87%^[15]。

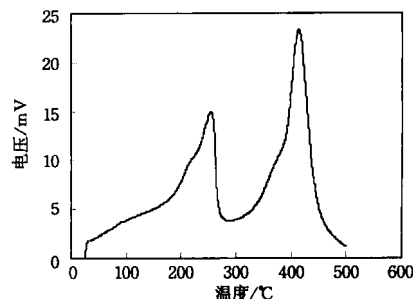


图 3 Zn-Mg-Al LDH 的 DSC 分析

Fig. 3 DSC analysis of Zn-Mg-Al hydrotalcite

2.1.3 SEM 表征

纳米 Zn-Mg-Al LDH 的高真空 SEM 图谱见图 4。由图 4 可知, 纳米 Zn-Mg-Al LDH 呈良好的层状结构, 粒径分布均匀, 平均直径为 271.8nm , 厚度为 56.2nm 。

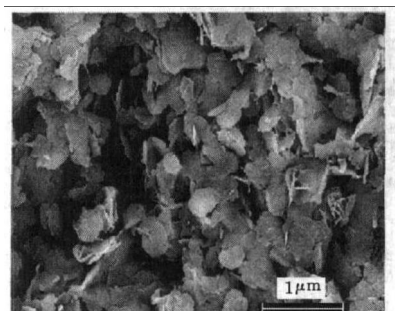


图 4 Zn-Mg-Al LDH 的 SEM 分析

Fig. 4 SEM analysis of Zn-Mg-Al hydrotalcite

2.2 纳米 RLDH 的表征

2.2.1 XRD 表征

纳米 RLDH 的 XRD 分析见图 5。由图 5 可知, RLDH

具有高结晶度水滑石的特征衍射峰,表明纳米 Zn-Mg-Al LDH 具有较好的记忆功能,经 500℃ 高温煅烧 6h 后在 Na_2CO_3 水溶液中仍可恢复原貌。纳米 RLDH 特征衍射峰 (003)、(006)、(009)、(015)、(018)、(110) 和 (113) 峰型尖锐,且均比纳米 Zn-Mg-Al LDH 特征衍射峰的对称性好,表明纳米 RLDH 比纳米 Zn-Mg-Al LDH 的结晶度高。RLDH 晶胞参数 a 为 0.306nm, c 为 2.32nm,与纳米 Zn-Mg-Al LDH 的晶胞参数相比基本不变,这进一步说明纳米 Zn-Mg-Al LDH 有很好的记忆功能。

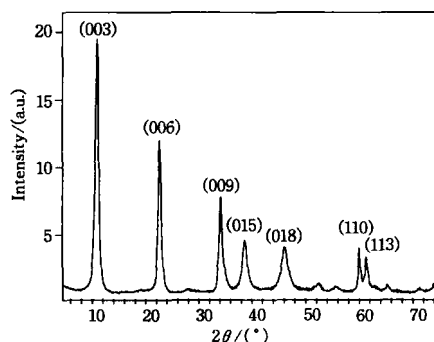


图 5 R-LDH 的 XRD 分析

Fig. 5 XRD analysis of R-LDH

2.2.2 IR 表征

纳米 RLDH 和 Zn-Mg-Al LDH 的 IR 分析见图 6。

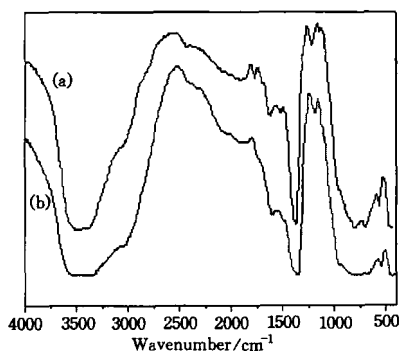


图 6 Zn-Mg-Al LDH(a) 和 RLDH(b) 的 IR 分析

Fig. 6 IR analysis of Zn-Mg-Al LDH(a) and RLDH(b)

由图 6 可知,RLDH IR 谱图中在 $1207 \sim 1472\text{cm}^{-1}$ 、 $800 \sim 880\text{cm}^{-1}$ 和 $620 \sim 740\text{cm}^{-1}$ 处出现的吸收峰与 CO_3^{2-} 阴离子柱撑 Zn-Mg-Al LDH 的 3 个吸收峰一致,表明 RLDH 的柱撑阴离子为 CO_3^{2-} 。纳米 Zn-Mg-Al LDH 经 500℃ 高温煅烧 6h 后,柱撑阴离子 CO_3^{2-} 以二氧化碳形式逸出,但高温煅烧物在 Na_2CO_3 水溶液中搅拌 2h 可恢复成 Zn-Mg-Al LDH 原状。纳米 RLDH 和 Zn-Mg-Al LDH 均在 $3300 \sim 3600\text{cm}^{-1}$ 出现强吸收峰,这是由层板上-OH 的伸缩振动所致,层板表面吸附水与柱撑 CO_3^{2-} 阴离子间的氢键作用使层板上-OH 的振动波数比自由态的-OH 低,同时 RLDH 的吸收峰比 Zn-Mg-Al LDH 的吸收峰宽,表明 RLDH 的吸附水更多。 $1207 \sim 1472\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 CO_3^{2-} 吸收峰,与纳米 CaCO_3 中 CO_3^{2-} 相比,波数降低,表明阴离子层间区域 CO_3^{2-} 为非自由

态,与层间-OH 通过氢键相连,使其向低频振动。

3 结论

(1) 纳米 CO_3^{2-} 型 Zn-Mg-Al LDH 的化学式为 $\text{Zn}_{0.087}\text{Mg}_{0.667}\text{Al}_{0.333}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.167} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, 呈良好的层状结构,晶粒粒径分布均匀。

(2) 纳米 Zn-Mg-Al LDH 有较好的记忆功能。纳米 Zn-Mg-Al LDH 经 500℃ 高温煅烧 6h 后,柱撑阴离子 CO_3^{2-} 逸出,但高温煅烧物在 Na_2CO_3 水溶液中搅拌 2h 可恢复成 Zn-Mg-Al LDH 原状。

参考文献

- 1 Zeng H Y, Feng Z, Deng X, et al. Activation of Mg-Al LDH catalyst for transesterification of rapeseed oil [J]. Fuel, 2008, 87(13-14): 3071
- 2 Zeng H Y, Deng X, et al. Preparation of Mg-Al hydrotalcite by urea method and its catalytic activity for transesterification [J]. Am Inst Chem Eng, 2009, 55(5): 1229
- 3 邓欣, 曾虹燕, 冯震. 纳米晶镁铝水滑石制备机理及其抗毒性研究 [J]. 功能材料, 2007, 38(6): 965
- 4 曾虹燕, 邓欣, 廖凯波, 等. 纳米晶镁铝水滑石固定化脂肪酶性质研究 [J]. 化学反应工程与工艺, 2008, 24(5): 455
- 5 邓欣, 曾虹燕, 冯波. 固定脂肪酶催化制备生物柴油条件优化 [J]. 天然产物研究与开发, 2008, 20(1): 113
- 6 邓欣, 曾虹燕, 冯波, 等. 纳米晶镁铝水滑石结晶动力学 [J]. 功能材料, 2008, 39(2): 341
- 7 Zeng H Y, Deng X. Characterization of the lipase immobilized on Mg-Al LDH for bio-diesel [J]. Process Biochem, 2009, 44: 791
- 8 邓欣, 曾虹燕, 屈叶青. 一维阵列银纳米线的制备及其微观结构 [J]. 化学反应工程与工艺, 2007, 23(5): 446
- 9 邓欣, 方真, 胡远飞. 微水相超声波协同纳米 Ca-Mg-Al 固体碱催化制备生物柴油 [J]. 石油化工, 2009, 38(10): 1074
- 10 曾虹燕, 冯震, 邓欣. 合成丙二醇醚用镁铝水滑石的制备及催化性能 [J]. 石油化工, 2008, 37(8): 788
- 11 曾虹燕, 邓欣, 冯震. 生物柴油的生产方法: 中国, CN101029243A [P]. 2007-01-22
- 12 邓欣, 方真, 曾虹燕. 生物柴油连续生产装置: 中国, CN201280541Y [P]. 2009-07-29
- 13 邓欣. 纳米水滑石的超微结构可控制备及应用 [D]. 湘潭: 湘潭大学, 2007
- 14 Liu Y J, Lotero E, Mo X H, et al. Transesterification of poultry fat with methanol using Mg-Al hydrotalcite derived catalysts [J]. Appl Catal A, 2007, 331(1): 138
- 15 Lotero E, Suwannakarn K, Goodwin Jr J G, et al. Stability of sulfated zirconia and the nature of the catalytically active species in the transesterification of triglycerides [J]. J Catal, 2008, 255(2): 279