

L-赖氨酸插层水滑石-蒙脱石复合物的制备与表征

郭俊青¹ 李 佳^{1,2} 王海霞¹

(1.西安交通大学理学院,西安 710049;2.三星(中国)半导体有限公司,西安 710000)

摘 要 以 *L*-赖氨酸(*L*-Lys)、Zn-Al 水滑石(LDH)、蒙脱石(MMT)为原料制备了一种层状复合物(*L*-Lys-LDH-MMT),讨论了超声复合、搅拌复合以及原位合成 3 种工艺对材料结构的影响。X 射线衍射分析表明,利用上述 3 种工艺制备的 *L*-Lys-LDH-MMT 均出现了 MMT 及 LDH 的特征衍射峰,原位合成法制备的复合物中 MMT 的特征衍射峰较弱。扫描电镜和透射电镜分析表明,通过超声复合和搅拌复合制备的复合物均具有层状结构。热重分析表明,与超声复合法相比,搅拌复合法制备的 *L*-Lys-LDH-MMT 热稳定性较好,且总失重率低于前体 *L*-Lys-LDH 及 *L*-Lys-MMT。

关键词 *L*-赖氨酸,水滑石,蒙脱石,层状复合物

Preparation and characterization of *L*-lysine intercalated hydrotalcite-montmorillonite complex

Guo Junqing¹ Li Jia^{1,2} Wang Haixia¹

(1.School of Science,Xi'an Jiaotong University,Xi'an 710049;

2.Samsung China Semiconductor,Xi'an 710000)

Abstract A kind of layered complex (*L*-Lys-LDH-MMT) based on layered double hydroxides (LDH), montmorillonite (MMT) nanosheets and *L*-Lysine (*L*-Lys) was fabricated. Three different synthesis methods: ultrasonic, stir and in-situ synthesis were discussed. XRD pattern showed that the characteristic diffraction peak of MMT and LDH appeared in *L*-Lys-LDH-MMT synthesized by ultrasonic, stir and in-situ synthesis. However, MMT characteristic diffraction peak of complex prepared by in-situ synthesis was weak. SEM and TEM showed that the complexes prepared by ultrasonic and stirring self-assembly had layered structure. TG showed that the thermal stability of *L*-Lys-LDH-MMT from stir method was better than that from ultrasonic complex method, and its total weight loss rate was lower than the precursors *L*-Lys-LDH and *L*-Lys-MMT.

Key words *L*-lysine, hydrotalcite, montmorillonite, layered complex

层状双羟基复合金属氧化物(LDH)也称水滑石,由于独特的层状结构、碱性及阴离子交换等性质使得其具有广泛的应用^[1-2]。LDH 的通式为 $[M^{II}_x M^{III}_y(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$,其中 M^{II} 表示二价金属阳离子, M^{III} 表示三价金属阳离子, A^{n-} 代表无机或有机阴离子, m 是结晶水的数目^[3-5]。蒙脱石(MMT)是阳离子型层状黏土,由两个硅氧四面体片层、一个中间铝八面体片层组成,具有阳离子交换性、酸性等独特性质^[6-7]。

根据无机层状材料 LDH 和 MMT 的特性制备的复合物引起了研究人员的兴趣。在分子化学方面,Zammarano 等^[8]通过共沉淀法制备了作为高分子填料的 LDH-MMT 材料。Huang 等^[9]通过层层

自组装制备了聚乙烯醇/带电无机纳米片(PVA/MMT/PVA/LDH)_n 超薄膜。Dong 等^[10]制备了环氧树脂-LDH-MMT 涂层,与未被修饰以及被单一的 LDH 及 MMT 修饰的环氧涂层相比,涂层的耐腐蚀性得到提高。在生物方面,Deák 等^[11]制备了对 pH 敏感的 LDH-Ag⁺-MMT 溶胶-凝胶系统,Liu 等^[12]利用层层自组装法制备了包含 LDH-MMT 的发光薄膜,发光寿命明显延长。在催化方面,李娜^[13]将十二烷基硫酸钠改性的 LDH、十六烷基三甲基溴化铵改性的 MMT 分别剥离再复合,用于催化甘油生成丙二醇。

本研究利用 LDH、MMT 以及 *L*-赖氨酸(*L*-Lys)制备 *L*-Lys-LDH-MMT 复合物,探讨了超声

基金项目:国家自然科学基金(21173019)

作者简介:郭俊青(1993-),女,硕士,研究方向为插层材料。

复合、搅拌复合和原位合成3种工艺对材料结构的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Na-MMT, CHCl_3 , *L*-Lys, HCl, NaOH, 以上试剂均为分析纯;实验用水为去离子水。

德国布鲁克 D8 Advance X 射线衍射仪(XRD);德国 Bruker 光谱仪器公司的 Tensor 27 型傅里叶红外光谱仪(FT-IR);日本 JEOL 电子株式会社的 JSM-6700F 型扫描电子显微镜(SEM);日本电子株式会社的 JEM-2100 型高分辨透射电子显微镜(TEM);德国 NETZSCH 公司的 NETZSCH TG209 型热重分析仪(TG)。

1.2 *L*-Lys 插层水滑石(*L*-Lys-LDH)的制备

以共沉淀法制备 $\text{Zn}/\text{Al}-\text{NO}_3$ -LDH 时,金属离子总浓度为 1mol/L 、溶液体积为 30mL 、锌铝摩尔比为 2。待反应结束后,将反应悬浮液分成 A 和 B 两部分。A 液留在反应瓶中,在氮气保护下、滴加质量浓度为 0.04g/mL 的 *L*-Lys 水溶液,边滴加边剧烈搅拌,滴加完成后继续将悬浮液搅拌反应 24h,再分成 A1 和 A2 两部分;将 A1 直接抽滤,A2 在 80°C 水热反应釜中晶化 24h、自然冷却至室温后抽滤,依次用去离子水和无水乙醇洗涤滤饼, 80°C 干燥、研磨待用,产品分别记为 *L*-Lys-LDH A1 和 *L*-Lys-LDH A2。将 B 液在 80°C 水热反应釜中晶化 24h 后再重复 A 液的离子交换操作,产品分别记为 *L*-Lys-LDH B1 和 *L*-Lys-LDH B2。

1.3 *L*-Lys 插层蒙脱石(*L*-Lys-MMT)的制备

将 1.0g Na-MMT 在 100mL 去离子水中预膨胀 24h,用 0.1mol/L HCl 调节悬浮液 $\text{pH}=4$,滴加质量浓度为 0.02g/mL 的 *L*-Lys 水溶液,边滴加边剧烈搅拌,滴加完成后将悬浮液继续搅拌 24h,过滤,用去离子水洗涤滤饼, 80°C 干燥、研磨。

1.4 *L*-Lys-LDH-MMT 的制备

1.4.1 超声复合法

将 0.1g *L*-Lys-LDH 和 0.1g *L*-Lys-MMT 分别在 50mL CHCl_3 中超声处理 15min,然后将上述两种悬浮液混合并超声处理 20min;再将悬浮液慢慢滴加至玻璃表面使 CHCl_3 挥发,沉积物即为所制复合物,记为 *L*-Lys-LDH-MMT-U。

1.4.2 搅拌复合法

分别将 0.1g $\text{Zn}/\text{Al}-\text{NO}_3$ -LDH 与 0.1g Na-

MMT 各自分散在 50mL 去离子水中,将两者的悬浊液交替滴加到 150mL 质量浓度为 1.3g/L 的 *L*-Lys 溶液中,滴加完成后室温下搅拌 24h,过滤、依次用去离子水和无水乙醇洗涤、 80°C 干燥、研磨备用,所制复合物记为 *L*-Lys-LDH-MMT-S。

1.4.3 原位合成法

配制 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 摩尔比为 $2:1$, Zn^{2+} 、 Al^{3+} 离子总浓度为 0.25mol/L 的金属混合硝酸盐溶液 60mL ,将 200mL *L*-Lys-MMT 悬浮液置于三颈瓶中,在氮气保护下,将上述金属盐溶液和 0.5mol/L 的 NaOH 溶液同时滴加到三颈瓶中,最后 pH 值控制在 10 左右,滴加完毕后升温至 80°C ,继续搅拌反应 24h,抽滤、洗涤、 80°C 条件下干燥、研磨备用。所制复合物记为 *L*-Lys-LDH-MMT-I。

2 结果与讨论

2.1 *L*-Lys-LDH 结构分析

LDH 与通过不同方法制备的 *L*-Lys-LDH 的 XRD 谱图如图 1 所示。由图 1 可知,通过共沉淀法合成的 LDH 具有水滑石的特征衍射峰,即(003)、(006)和(009)晶面。(003)晶面对应的衍射角 2θ 为 11.823° ,通过布拉格方程($2d\sin\theta=n\lambda$,其中 λ 是 X 射线的波长, $\lambda=0.154\text{nm}$)计算的 LDH 层间距为 0.748nm 。对比 XRD 谱图中不同合成方法制备的 *L*-Lys-LDH 的 4 条谱线,发现除谱线 d 以外,(003)晶面的衍射峰位置均在 11.741° 左右,应用布拉格方程,计算出其对应的层间距为 0.753nm ,比水滑石的层间距(0.748nm)大,说明 *L*-Lys 进入水滑石层间。对比不同方法制备的 *L*-Lys-LDH,发现前体 LDH 及 *L*-Lys-LDH 的后处理对 *L*-Lys 插层 LDH 的影响不大,故为简化制备过程,选取 *L*-Lys-LDH A1 作为 *L*-Lys-LDH-MMT 的前体,以下 *L*-Lys-LDH 的相关测试均为 *L*-Lys-LDH A1。

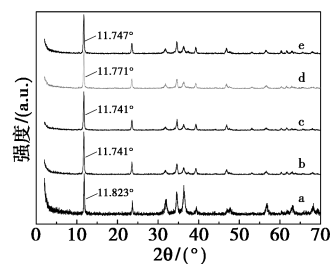


图 1 LDH 与不同方法制备的 *L*-Lys-LDH 的 XRD 谱图

(a: $\text{Zn}/\text{Al}-\text{NO}_3$ -LDH; b: *L*-Lys-LDH A1;
c: *L*-Lys-LDH A2; d: *L*-Lys-LDH B1; e: *L*-Lys-LDH B2)

图 2 是 LDH、*L*-Lys-LDH 和 *L*-Lys 的 FT-IR

谱图。由图 2 可见: 3442cm^{-1} 处的强峰是 LDH 层板吸附水分子的伸缩振动吸收峰; 1653cm^{-1} 处是 $-\text{OH}$ 的弯曲振动吸收峰; 1384cm^{-1} 为 NO_3^- 的特征吸收峰。通过对比发现, *L*-Lys-LDH 在 2932cm^{-1} 处出现了 $-\text{CH}_2-$ 的特征吸收峰, 进一步表明 *L*-Lys 嵌入了 LDH 层间。

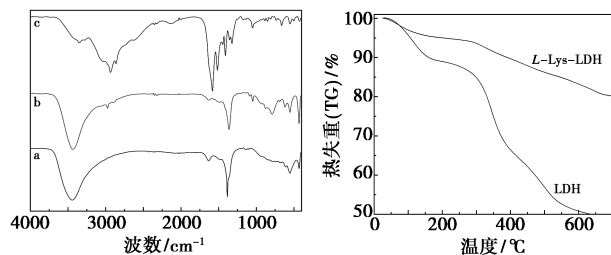


图 2 样品的 FT-IR 谱图
(a: LDH; b: *L*-Lys-LDH; c: *L*-Lys)

图 3 Zn/Al- NO_3 -LDH、*L*-Lys-LDH 的 TG 曲线图

图 3 是 Zn/Al- NO_3 -LDH、*L*-Lys-LDH 的 TG 曲线。从图 3 可以看出, *L*-Lys-LDH 的失重率只有 Zn/Al- NO_3 -LDH 的 1/3, 表明 *L*-Lys 的插层使得 Zn/Al- NO_3 -LDH 的热稳定性得到提高。

2.2 *L*-Lys-MMT 结构分析

图 4 为 Na-MMT 和 *L*-Lys-MMT 的 XRD 谱图。由图 4 可以看出, MMT 经过 *L*-Lys 插层后, (001) 晶面的衍射角 2θ 从 6.040° 变为 5.903° , 所对应的层间距从 1.462nm 增加至 1.496nm , 表明 *L*-Lys 插入 Na-MMT 层间。

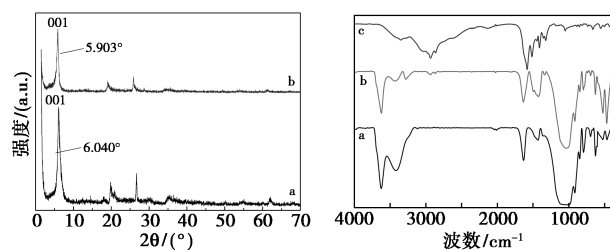


图 4 Na-MMT(a) 和
L-Lys-MMT(b) 的
XRD 谱图

图 5 样品的 FT-IR 谱图
(a: Na-MMT; b: *L*-Lys-MMT;
c: *L*-Lys)

图 5 为样品的 FT-IR 谱图。由图 5 可知, *L*-Lys-MMT 在 2932cm^{-1} 出现了 $-\text{CH}_2-$ 的特征吸收峰, 验证了图 3 得出的结论。综上所述, 使用离子交换法可将 *L*-Lys 插入 Na-MMT 层间。

图 6 是 Na-MMT 与 *L*-Lys-MMT 的 TG 曲线。与 MMT 相比, *L*-Lys-MMT 表面吸附水和层间水失重率减小, 且温度区间增大, 原因可能在于 *L*-Lys 的离子交换作用致使水合阳离子脱失, 同时也可能是 *L*-Lys 进入层间, 占据了层间水分子原有的位置。

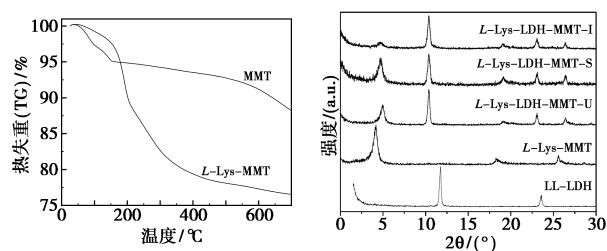


图 6 Na-MMT 与 *L*-Lys-
MMT 的 TG 曲线图

图 7 样品的
XRD 谱图

2.3 *L*-Lys-LDH-MMT 结构分析

2.3.1 XRD 表征

图 7 是 *L*-Lys-LDH、*L*-Lys-MMT 及 *L*-Lys-LDH-MMT 的 XRD 谱图。复合物具有的特征衍射角 2θ 及对应的层间距如表 1 所示。结果表明, 利用 3 种方法制备的 *L*-Lys-LDH-MMT 的 XRD 谱图中均出现了 LDH 的 (003) 晶面及 MMT 的 (001) 晶面, 但通过原位合成法制备的复合物中 MMT 的 (001) 晶面对应的衍射峰较弱。此外, 复合物 *L*-Lys-LDH-MMT 中 LDH 的 (001) 晶面及 MMT 的 (003) 晶面对应的层间距数值相较于 *L*-Lys-MMT、*L*-Lys-LDH 都发生了变化, 推测可能是由于 LDH 与 MMT 复合, 两者间的静电引力使得层间距缩小。

表 1 *L*-Lys-LDH、*L*-Lys-MMT 及 *L*-Lys-LDH-MMT 的特征晶面衍射角 2θ 和层间距 (d)

样品	MMT 的 (001) 晶面		LDH 的 (003) 晶面	
	$2\theta/^\circ$	d/nm	$2\theta/^\circ$	d/nm
<i>L</i> -Lys-LDH	—	—	11.741	0.753
<i>L</i> -Lys-MMT	5.903	1.496	—	—
<i>L</i> -Lys-LDH-MMT-U	6.636	1.333	11.787	0.750
<i>L</i> -Lys-LDH-MMT-S	6.385	1.383	11.770	0.751
<i>L</i> -Lys-LDH-MMT-I	6.398	1.380	11.753	0.752

2.3.2 *L*-Lys-LDH-MMT 的形貌分析

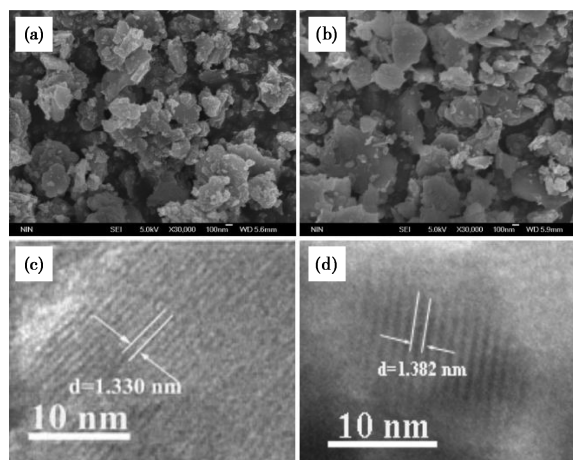


图 8 不同复合工艺制备的 *L*-Lys-LDH-MMT 的
SEM 和 TEM 图

[(a) 超声法的 SEM 图; (b) 搅拌法的 SEM 图;
(c) 超声法的 TEM 图; (d) 搅拌法的 TEM 图]

图8是采用超声复合法和搅拌复合法制备的 *L*-Lys-LDH-MMT 的 SEM 和 TEM 图。从图 8(a) 和 8(b) 的 SEM 图可以看出,两个样品的形貌和尺寸没有明显的差异,均由片层组成。从图 8(c) 和 8(d) 的 TEM 图可以清晰地看到样品的层次,图中的层间距分别为 1.330nm 和 1.382nm,这与通过 XRD 计算的层间距 1.333nm 和 1.383nm 基本相等。SEM 和 TEM 观察结果表明,通过搅拌复合法和超声复合法制备了具有层状结构的 *L*-Lys-LDH-MMT 复合物。

2.3.3 *L*-Lys-LDH-MMT 的热稳定性分析

L-Lys-LDH、*L*-Lys-MMT 和不同复合工艺制备的 *L*-Lys-LDH-MMT 的 TG 曲线如图 9 所示。从图 9 可以看出, *L*-Lys-LDH-MMT-U、*L*-Lys-LDH-MMT-S 在温度升至 650℃ 时两者失重率分别为 23.9%、17.8%,说明搅拌复合法制备的 *L*-Lys-LDH-MMT 的热稳定性比超声复合法高,而且复合物的总失重率低于前体 *L*-Lys-LDH 和 *L*-Lys-MMT。

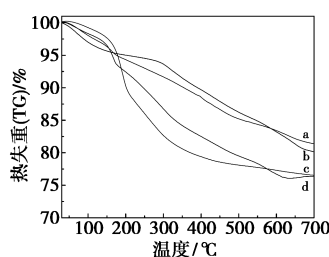


图9 样品的 TG 曲线图
(a: *L*-Lys-LDH-MMT-S; b: *L*-Lys-LDH;
c: *L*-Lys-LDH-MMT-U; d: *L*-Lys-MMT)

3 结论

研究了 *L*-Lys-LDH-MMT 层状复合物的制备工艺,并通过 XRD、FT-IR、SEM、TEM 和 TG 测试方法对材料进行了表征。XRD、FT-IR 及 TG 分析表明,采用离子交换法实现了 *L*-Lys 分别插层 LDH 和 MMT。XRD 分析表明,通过超声复合法、搅拌复合法及原位合成法制备的 *L*-Lys-LDH-MMT 复合物均出现了 LDH、MMT 的特征衍射峰,但原位合成法制备的复合物的 MMT 特征衍射峰较弱。通过 SEM、TEM 可观察到超声复合法与搅拌复合法制备的 *L*-Lys-LDH-MMT 复合物具有层状结构,层间距分别为 1.330, 1.382nm。与超声复合法制备的 *L*-Lys-LDH-MMT 相比,搅拌复合法制备的 *L*-Lys-LDH-MMT 具有良好的热稳定性和低失重

率,并且相较于前体 *L*-Lys-LDH 及 *L*-Lys-MMT,热稳定性得到了提高。

参考文献

- [1] Wang Q, O'Hare D. Recent advances in the synthesis and application of layered double hydroxide (LDH) nanosheets[J]. Chemical Reviews, 2012, 112(7): 4124-4155.
- [2] Fan G, Li F, Evans D G, et al. Catalytic applications of layered double hydroxides: recent advances and perspectives [J]. Chemical Society Reviews, 2014, 43(20): 7040-7066.
- [3] Goh K H, Lim T T, Dong Z L. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: a review[J]. Water Research, 2008, 42(6/7): 1343-1368.
- [4] Qu J, Zhang Q W, Li X W, et al. Mechanochemical approaches to synthesize layered double hydroxides: a review[J]. Applied Clay Science, 2016, 119: 185-192.
- [5] Rives V, Del Arco M, Martin C. Intercalation of drugs in layered double hydroxides and their controlled release: a review [J]. Applied Clay Science, 2014, 88-89: 239-269.
- [6] Xi Y F, Frost R L, He H P. Modification of the surfaces of Wyoming montmorillonite by the cationic surfactants alkyl trimethyl, dialkyl dimethyl, and trialkyl methyl ammonium bromides[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, 305(1): 150-158.
- [7] Xi Y F, Frost R L, He H P, et al. Modification of Wyoming montmorillonite surfaces using a cationic surfactant[J]. Langmuir, 2005, 21(19): 8675-8680.
- [8] Zammarano M, Franceschi M, Bellayer S, et al. Preparation and flame resistance properties of revolutionary self-extinguishing epoxy nanocomposites based on layered double hydroxides[J]. Polymer, 2005, 46(22): 9314-9328.
- [9] Huang S, Cen X, Peng H D, et al. Heterogeneous ultrathin films of poly(vinyl alcohol)/layered double hydroxide and montmorillonite nanosheets via layer-by-layer assembly[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2009, 113(46): 15225-15230.
- [10] Dong Y H, Ma L Q, Zhou Q. Effect of the incorporation of montmorillonite-layered double hydroxide nanoclays on the corrosion protection of epoxy coatings[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2013, 10(6): 909-921.
- [11] Deák Á, Janovák L, Tallósy S P, et al. Spherical LDH-Ag⁺-montmorillonite heterocoagulated system with a pH-dependent sol-gel structure for controlled accessibility of AgNPs immobilized on the clay lamellae[J]. Langmuir, 2015, 31(6): 2019-2027.
- [12] Liu M T, Wang T L, Ma H W, et al. Layer-by-layer assembly of luminescent multilayer thin films by MMT, anionic chromophores and magnetic CoAl-LDHs nanosheets[J]. Materials Letters, 2015, 153: 40-43.
- [13] 李娜. 人工合成粘土复合材料的制备及其催化性能的研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2013.

收稿日期: 2017-02-13

修稿日期: 2018-01-24