

LMH 超分子纳米复合材料的研究进展

刘建强^{1,2} 侯万国¹ 张春光^{1*}

(¹ 山东大学胶体与界面化学教育部重点实验室 ² 山东大学物理与微电子学院 济南 250100)

摘 要 介绍了基于层状金属氢氧化物的超分子纳米复合材料的研究现状, 并对其应用进行了展望。该体系是以层状金属氢氧化物为主体骨架, 在其层间引入功能性分子而成, 主体材料可以满足客体分子体积匹配、电性匹配和空间构型匹配等条件而形成超分子纳米复合材料, 并且在一定条件下, 可以实现可控插层与释放, 是一类非常有前景的复合功能材料。

关键词 层状金属氢氧化物 超分子纳米复合材料

Recent Development On the Study Of Layered Metal Hydroxide Supramolecular Nanocomposite

Liu Jianqiang^{1,2}, Hou Wanguo¹, Zhang Chunguang^{1*}

(¹ Key Laboratory of Education Ministry on Colloid & Interface Chemistry, Shandong University Jinan 250100)

(² School of Physics and Microelectronics, Shandong University Jinan 250100)

Abstract This paper describes the synthesis and characterization of supramolecular nanocomposite materials based on the layered metal hydroxide (LMH) and the prospects its applications. The host materials can meet the matching of volume, electricity and construction of the guest molecules, so they can form the supramolecular nanocomposite and make the controllable intercalation or release come to true in certain conditions. It will be a kind of promising complex functional material promising series of potential complex functional material.

Key words Layered metal hydroxide, Supramolecular, Nanocomposite

层状金属氢氧化物(layered metal hydroxide, 简称 LMH), 也叫层状二元氢氧化物(layered double hydroxide, 简称 LDH)或混合金属氢氧化物(mixed metal hydroxide, 简称 MMH), 有时也被称作阴离子粘土(anion clay)或类水滑石化合物(hydrotalcite-like compound, 简称 HTLC), 是由两种或两种以上金属离子组成的氢氧化物。LMH 在 19 世纪中期被瑞典科学家发现, 1915 年才由 Manasse 等给出确切的分子式, 随着 Feitknecht 等^[1]合成出了一系列类水滑石之后, 人们对此类化合物的兴趣日益浓厚, LMH 的合成及应用研究成为人们关注的课题之一。

LMH 结构如同天然的水滑石, 基本构造单元是八面体^[2], 八面体中心是金属离子, 六个顶角是氢氧根离子, 相邻八面体间靠共用边相互联结形成二维延续的配位八面体结构层, 单元层以面-面堆叠形成晶体颗粒构成层状结构, 决定了它多以片状形态存在。LMH 理想分子式为 $[M^{II}_x M^{III}_{1-x}(\text{OH})_2]_{\text{intra}}[A^{m-}_{x/m} \cdot n\text{H}_2\text{O}]_{\text{inter}}$, 其中 M^{II} 和 M^{III} 是金属阳离子, A 是阴离子, intra 和 inter

刘建强 男, 30 岁, 讲师, 主要从事分散体系与超细粉及新型电子工业清洗技术研究。*联系人, E-mail: cgzhang@sdu.edu.cn
教育部跨世纪人才基金资助项目

2002-12-18 收稿, 2003-01-26 修回

分别代表层内空间和层间地域, 结构中类水滑石层由共边的 $M(OH)_6$ 八面体构成, 部分 M^{II} 被 M^{III} 取代产生多余的正电荷, 使得 LMH 带正电荷, 晶体结构中多余的正电荷由层间阴离子平衡以维持整个分子的电中性, 层间通道中的阴离子是可交换的。

通常说特殊的结构必将具有特殊的性质, 会产生新的应用, 所以 LMH 以其带永久正电荷的层状结构, 并且层间具有可交换的阴离子的特殊结构, 日益引起人们的重视。目前合成的层状金属氢氧化物的尺寸一般都在几十到几百个纳米之间, 是一类新型纳米材料^[3], 根据超分子化学的定义, 层状金属氢氧化物中的层板为主体, 在一定条件下层间阴离子与其它分子或离子发生交换反应, 可以在其层间引入功能性分子, 由于主体材料的层电荷密度和层间阴离子具有很大的可调性, 可以满足客体分子体积匹配、电性匹配和空间构型匹配等条件就可以形成所谓的超分子纳米复合材料(supramolecular nanocomposite material, 简称 SNM), 这是 LMH 研究的一个新方向, 是一类非常有前景的复合功能材料。

1 超分子纳米复合材料的合成与表征

1.1 超分子纳米复合材料的合成方法

一般来说形成超分子纳米复合材料需要两个步骤, 首先要有合适的主体骨架材料, 即层状金属氢氧化物; 第二步就是要把功能性分子引入层间形成超分子纳米复合材料; 另外也有一步合成法, 即把制备层状金属氢氧化物的原料与功能性分子同时混合反应得到产物。超分子纳米复合材料的制备主要有共沉淀法, 即按一定比例配制混合盐溶液, 再加共沉淀剂使金属离子一起从溶液中沉淀出来, 要求体系 pH 在 8~10 之间, 也有人利用尿素水解提供的碱性氛围而发生共沉淀反应^[4]; 焙烧复原法, 就是利用“记忆效应”将 LMH 焙烧成氧化物后, 在一定条件下与其它离子重新组合形成新的复合材料; 水热合成法^[5], 即将混合盐溶液与共沉淀剂混合后得到的沉淀与母液, 在密封条件下进行水热合成制备。另外还有表面活性剂间接方式^[6]、重构或再堆积方式^[7]、插层复合法、溶胶凝胶法、前驱体法、LB 膜法、纳米粒子直接分散法等方法。在以上合成方法中, 由于共沉淀法条件温和, 易于控制, 因此被广泛采用。杨亲正^[8]等还采用了一种相对比较简单的方法进行 LMH 制备。

1.2 复合材料的超分子组装

超分子纳米复合材料中存在一个组装体系^[9], 即由一个二维主体材料和一个聚合物或功能分子客体两部分构成。特别对于层状金属氢氧化物类主体材料, 可以提供多种多样的组分和可变的层电荷密度, 还有可交换的层间离子, 此外 LMH 由多个共边八面体相聚构成, 其二维骨架更易于变形。由于 LMH 的以上特性, 可以根据需要选择某种或多种功能分子, 在一定条件下通过离子交换或插入的方法, 将功能材料引入 LMH 层间, 赋予其特定的功能, 完成功能化组装, 这一过程在自发条件下进行则被称为自组装。在这里插层反应可以看作是一个组装过程, 可以将功能性分子、离子有目的的组装到或插入到 LMH 层间, 实现其新性质、新功能和新应用, 既具有纳米材料的特点又具有复合材料的优势, 这一过程可以得到具有新功能或多功能的超分子纳米复合材料。

1.3 超分子纳米复合材料的表征

几乎所有的常规表征手段都可以用于超分子纳米复合材料的表征, 例如元素分析、XRD、

FT-IR、NMR、TG-DTA、TEM、SEM、UV-vis 等,有时为了表征复合材料的特殊性质也会采取某些特殊手段,如 XPS、TCD、TPR,在表征材料磁性性质要用到振动样品磁强计等,近年来有人采用原位技术^[10]进行超分子纳米复合材料反应动力学和机理的研究,原位 XRD 技术可以同步观察布拉格反射的特征和反应过程中相关反应物、中间产物和最终产品的衍射峰的强度,Fogg 等^[11]利用时间分辨原位能量分散 XRD 技术研究了 $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的离子交换过程,发现反应开始阶段有中间产物迅速形成,但最终转变为目标产物。

2 超分子纳米复合材料的应用研究现状

2.1 催化剂

由于 LMH 骨架中金属离子有着多种多样的组成,并且具有特殊的类水滑石空间结构,正好符合有机反应中均相或者多相催化剂的要求,而且从 LMH 可以得到层状金属氧化物(layered metal oxide, LMO),所以 LMH 在催化剂与催化剂前驱体的应用方面令人瞩目^[12,13],尤其是环保、仿生或者绿色催化剂正在成为一个新的研究热点。Guo 等^[12]研究了钨系多金属氧酸盐柱撑的 LMH 合成与光催化活性,并推测了光催化的反应机理。Sels 等^[14]用钨酸盐交换反应的 MgAl 或 NiAlLMH 作为温和溴化反应的仿生催化剂,具有低成本和多功能并且在温和条件下比单质溴具有更高的溴化效率,且易于工业化,可发展成为一种清洁高效的溴化剂和环氧化媒介。Choudary 等^[15]首次利用钨酸盐交换反应的 MgAlLMH 作为叔胺在水中氧化反应的绿色催化剂,催化效率高,生产过程简单,并且在水相体系下作用,具有很高的潜在的商用价值。

2.2 吸附剂、吸收剂和离子交换剂

LMH 由于具有特殊的层状结构和正电环境,可以轻易的对负电粒子进行吸附或吸收,并且层间离子可以被其他阴离子交换,是一类理想的离子交换剂。到目前为止,人们系统研究了多种类型的插层客体:包括无机阴离子^[16]或有机阴离子^[17]、脂肪酸^[18]、金属配位化合物和金属含氧酸离子^[19]等,对苯二酸盐和邻苯二酸盐通过选择性的离子交换插入 Ca_2AlLMH 中^[20],You 等研究了煅烧 LMH 对麦草畏的吸收^[21],煅烧 LMH 可以明显增大其阴离子交换容量,而且表面活性剂也会增强 LMH 对有机物,例如水中的有机污染物 1,2,4-三氯苯和 1,1,1-三氯乙烷的吸收^[6],所以它是一种更好的去除污染阴离子的吸附剂。超分子纳米复合材料是以插层反应为基础的,其中表面活性剂的插层是一个重要的研究方向,表面活性剂的引入,不仅可以改变层间距,也可以通过表面活性剂自身的疏水亲油性质改变层状材料的吸附性能,通过表面活性剂的插层反应可以实现功能性大分子的二次插层或多次插层,以满足特定功能性的超分子纳米复合材料的需要。Eduardo 等^[22]利用表面活性剂成盐萃取机理提出一种通过 LMH 层间阴离子交换插层的新方法,具有高交换率、高选择性和定量控制的特点。

2.3 新奇的运输器

LMH 以其独特的阴离子交换性可以作为无机载体,水溶液中带负电的生物功能性分子可以通过简单的离子交换过程被引入氢氧化物层间形成生物性 LMH 纳米复合体。Choy 等^[23]研究发现,由于静电作用,带负电的生物分子可以稳定插入水镁石层通道空间。如图 1 所示,DNA 分子可以插入 LMH,阳离子层和阴离子生物分子的复合降低了带负电的细胞膜和阴离子生物分子之间的静电斥力,提高了生物分子运输到细胞中的效率。同时,氢氧化物层可以通过在酸性介质如细胞液中溶解而完全去除,被俘生物分子得到复原;层间生物分子可以被细胞电解液中其

他离子部分置换, 这样被俘的生物分子也可以从层间释放到细胞内部。Ren 等^[24]利用谷氨酸离子柱撑 LMH 对青霉素 G 酰基转移酶的固定进行研究, 发现被称作固定酶(IME)的生物无机纳米复合材料的形成是一个三步过程。

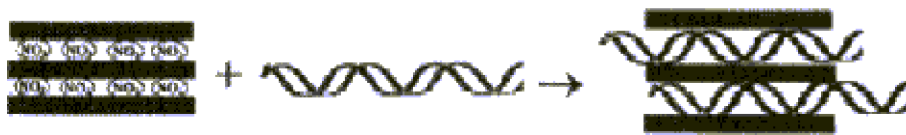


图 1 DNA 分子插入 LMH 示意图^[23]

Fig.1 Schematic diagram for DNA inserted into LMH^[23]

一系列治疗心血管病的药物、镇静剂、止疼药等都是羧酸或是羧酸衍生物, 目前药物活性分子的插入与可控释放也是一个研究热点。Aamir 等^[25]利用 LMH 的阴离子交换性, 研究了药物活性分子与 LiAl-LMH 的插层与控制释放, Ambrogi 等^[26]详细研究了镇静剂布洛芬的插入与释放, 如图 2 对比释放试验曲线所示, 在 pH 7.5 条件下, LMH-IBU 经过 20min 释放 60%, 100min 释放 100%, 并且插入主体层间的模型药物布洛芬与肠道缓冲液中所含磷酸根离子进行交换反应, 为一级动力学模型。Hussein 等^[27]研究了一种植物生长调节剂 α -萘乙酸 NAA 在 ZnAl-LMH 层板中的控制释放, 发现释放速率依赖释放中介即水溶液的初始 pH。

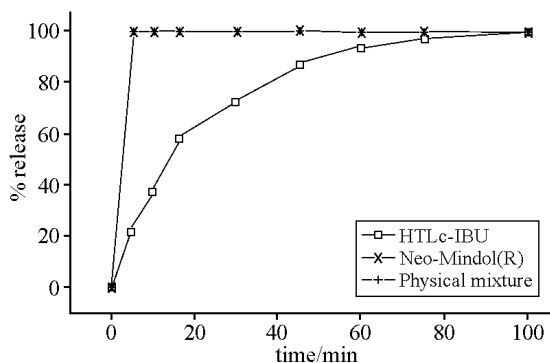


图 2 对 LMH-IBU(HTLc-IBU)、商业成品和物理混合物对比释放试验曲线^[26]

Fig.2 Release curves of IBU from LMH-IBU, one product named Neo-Mindol® and physical mixture^[26]

LMH 特殊的层板结构, 可以提供一个相对稳定, 不受外界干扰并且具有一定形状和大小选择性的主体结构, 如果客体分子满足体积匹配、电性匹配和空间构型匹配等条件, 就会发生插入或者俘获现象而形成新的纳米复合材料, 从超分子的观点上看来, 即形成所谓的超分子纳米复合材料。在一定条件下, 可以用 LMH 来运输某些特殊功能的离子或分子, 并且可以通过控制某些条件, 诸如中介的 pH、环境的离子浓度与种类等, 使客体从主体层板中释放出来, 实现某种特殊功能。另一方面, 可以有目的地合成 LMH 来满足某些特殊功能的离子或分子插入或转移的需要, 因为 LMH 骨架离子的选择范围非常大并且合成方法简便易行, 在一定程度上增加了这个方法的可行性。

2.4 聚合物 LMH 与有机无机纳米复合材料

这两种复合材料是超分子纳米复合材料中的重要组成部分。氨基酸和聚氨基酸插层可以形

成生物无机粘土^[28], Wilson 等^[29]研究了聚合物插层的 LMH 纳米复合材料表面与界面性质, Besse 等^[30]综述了聚合物 LMH 纳米复合材料的现状和应用前景, 并且提出了原位聚合、聚合物直接插入、重构与再堆积过程几类制备机制。LMH/聚合物纳米复合材料具有很广的应用前景, 可以用作如质子导体、粘土改性电极、电池、光色谱材料、催化剂及废物载体材料等, 还可以保护聚合物防止紫外分解, 用作阻燃剂等, 可能成为一类潜在的复合功能材料^[31]。Mohd Zobir bin Hussein 等^[31]通过自发自组装方法, 在镁铝 LMH 无机薄层中插入有机染料萘酚蓝黑(NBB)得到一种层状纳米复合材料, 热分析表明 NBB 插入 LMH 形成 NIMAL 的热稳定性比其钠盐形式的同类物更好, 电镜照片(见图 3)表明 LMH 的形态和它的纳米复合材料非常相似, 皆为大团和非孔结构, 表明插入反应对最终纳米复合材料形态影响不大。

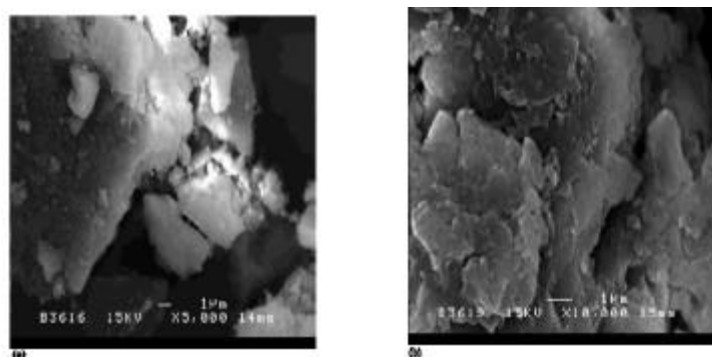


图 3 SEM 测得表面形貌 MAL (a) 纳米复合材料 NIMAL (b)^[32]

Fig.3 The SEM picture of MAL (a) and NIMAL (b)^[32]

象 LMH 或类水滑石材料等开放的无机层状体系, 适合作介质或建造高度取向的无机有机纳米层状结构主体, 将有机材料插入二维无机结构可以作为化学反应结构控制的一条重要路线。层间结构被认为是微型反应空间, 同时可以作为模板剂, 使层间客体分子取向和定位, 这种方法已经被用来制备多种无机有机纳米层状结构。例如, 不同的聚合物、表面活性剂、有机酸和染料被插入内部夹层或与无机 LMH 层相互交叉, 可以形成所谓的层状纳米复合材料。

2.5 磁性超分子纳米复合材料

磁性纳米复合材料在生物导弹、化工分离、生物医药、催化反应、磁记录材料及永磁材料等方面具有非常重要的应用。从磁性的观点看来, 尤其在近五年内^[33,34], 层状材料表现出亚铁磁性、铁磁性、反铁磁性或独特的变磁行为特别引人注目, 当 M^{2+} 是二价过渡金属离子如 Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} 时, 层状氢氧化物呈现出具有高于 5T 矫顽场的磁滞后环, 这是迄今为止所报道的此类物质所具有的最高值。对 LMH 超分子纳米复合材料及其氧化物的磁性研究目前正在成为一个新兴的研究热点^[35, 36], 研究表明镁铝水滑石添加磁性基质后仍具有典型的层状结构, 颗粒粒径并没有明显增大, 样品的比饱和磁化强度随磁性基质含量的增加而线性增加, 并且可以将催化性与磁性进行组装, 利用磁性对固体酸催化剂进行分离回收。将磁性基质引入 LMH 的层板中来, 可以赋予其磁性特征, 得到磁性超分子纳米复合材料, 可以开辟超分子纳米复合材料的新应用。

2.6 其应用研究

超分子纳米复合材料还可以作为光功能材料, 用于光催化、能量存储、发光、非线性光学、

光化学开关、光照排等, 四乙烯苯可以在层间光聚合^[37]。大多数层状物质在结构上具有各向异性并可以被展开成膜, 可以用作功能化涂层或隔膜, 为了制得连续透明的 LMH 薄膜, Gardner 等^[38]在非水溶剂中制得醇盐插层的 LMH 前驱体, 然后水解得到合适的胶状悬浮体, 在合适的基片上室温蒸发得到透明的 LMH 薄膜, 与传统方法得到的薄膜比较发现新方法得到的薄膜表面更加平整有序。此外, 拆分 LMH 可以产生一系列新材料^[39,40]具有许多实际应用, 诸如聚合物的增强剂、单分子膜的自组装、LB 膜的制备以及乳液的稳定, 可以按照化学反应性来调整层状化合物的总表面, 可以制备新的多孔或具有一定取向定向材料, 拆层必将成为制备新型超分子纳米复合材料的重要手段。

3 超分子纳米复合材料的应用展望

目前人们对研究如何制备新的固体材料、改进和提高固体材料的性能非常感兴趣, 目的是满足对多功能材料日益增长的需要; 另一方面人们可以根据需要设计新材料, 一改传统上根据材料来设计产品的观念。一种新材料已经不是只具有某种单一功能, 而是要求在一定的条件下可出现多种功能, 能够为高技术产品的智能化、微型化提供材料基础。通过对多种功能材料的组装可以得到全新的多功能材料或者智能材料。本文所述超分子纳米复合材料也属于一种新型功能材料, 随着新的合成方法与表征手段的不断出现, 新型超分子纳米复合材料将不断被合成, 对其结构的解析和反应机理的认识会更加深入, 同时它也会在更加广泛的领域内得到应用。

总之, 可以预言超分子纳米复合材料可以作为生物分子存储器或基因药物的载体, 还可以作为高效廉价的催化剂和离子交换剂, 作为多功能的吸收剂和添加剂, 还会制成光电磁材料, 加工成膜, 用到不同的装置上, 例如电色谱装置, 电池, 传感器或某些分子电子器件, 所以超分子纳米复合材料具有广阔的应用前景, 是一个值得去努力开拓的科学领域。

参考文献

- [1] W H Feitknecht. *Chim. Acta*, 1942, 25: 131.
- [2] 张春光, 徐同台, 侯万国. 正电胶钻井液. 北京: 石油工业出版社, 2000: 5~8.
- [3] 姜 鹏, 侯万国, 韩书华 等. 高等学校化学学报, 2002, 23(1): 78~82.
- [4] U Costantino, F Marmottini, M Nocchetti et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1998: 1439~1446.
- [5] M Ogawa, S Asai. *Chemistry of Materials*, 2000, 12(11): 3253~3255.
- [6] Y You, H Zhao, F V George. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2002, 205:161~172.
- [7] F Leroux, M Adachi-Pagano, Mourad Intissar et al. *J. Mater. Chem.*, 2001: 105~112.
- [8] 杨亲正, 张春光, 孙德军 等. 化学学报, 2002, 60(9): 1712~1715.
- [9] S Leininger, B Olenyuk, P J Stang. *Chem. Rev.*, 2000, 100: 853~907.
- [10] J Perez-Ramirez, G Mul, F Kapteijn et al. *J. Mater. Chem.*, 2001, 11: 821.
- [11] A M Fogg, J S Dunn, S G Shyu et al. *Chem. Mater.*, 1998, 10: 351~355.
- [12] Y Guo, D Li, C Hu et al. *International Journal of Inorganic Materials*, 2001, 3: 347~355.
- [13] A Monzo, E Romeo, C Royo et al. *Applied Catalysis A: General*, 1999, 185: 53~63.
- [14] B Sels, D E de Vos, M Buntinx et al. *Nature*, 1999, 400: 855~857.
- [15] B M Choudary, B Bharathi, R C Venkat et al. *Chem. Commun.*, 2001: 1736~1737.
- [16] 包玉敏, 李连生. 化学通报, 2002, (3): 194~197.
- [17] E Kanezaki. *Materials Research Bulletin*, 1999, 34(9): 1435~1440.
- [18] S Carlino. *Solid State Ionics*, 1997, 98: 73~84.
- [19] V Rives, Mary'a Angeles Ulibarri. *Coordination Chemistry Reviews*, 1999, 181: 61~120.
- [20] F Millange, R I Walton, Lixu Lei et al. *Chemistry of Materials*, 2000, 12(7): 1990~1994.
- [21] Y You, H Zhao, G F Vance. *Applied Clay Science*, 2002, 21: 217~226.

- [22] E L Crepaldi, P C Pavan, J B Valim. *J. Mater. Chem.*, 2000: 1337~1343.
- [23] J H Choy, S Y Kwak, J S Park et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121: 1399~400.
- [24] L Ren, J He, S Zhang et al. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 2002, 18: 3~11.
- [25] I H Aamir, Lixuei, J O Alexander, DermotHare. *Chem. Commun.*, 2001: 2342~2343.
- [26] V Ambrogì, G Fardella, G Grandolini et al. *International Journal of Pharmaceutics*, 2001, 220, 23~32.
- [27] Mohd Zobir bin Hussein, Zulkarnain Zainal, Asmah Hj Yahaya et al. *Journal of Controlled Release*, 2002, 82: 417~427.
- [28] N T Whilton, P J V ickers, Stephen Mann. *J. Mater. Chem.*, 1997: 1623~1629.
- [29] Jr O C Wilson, T Olorunyele, A Jaworski et al. *Applied Clay Science*, 1999, 15: 265~279.
- [30] F Leroux, J P Besse. *Chem. Mater.* 2001, 13: 3507~3515.
- [31] 杨亲正, 张春光, 孙德军. *化学通报*, 2002, 65(8): w57.
- [32] Mohd Zobir bin Hussein, Zulkarnain Zainal, Asmah Hj Yahaya et al. *Materials Science and Engineering*, 2002, B88: 98~102.
- [33] M Kurmoo, H Kumagai, M A Green et al. *J. Solid State Chem.*, 2001, 159(2): 343~351.
- [34] Z L Huang, M Drillon, N Masciocchi et al. *Chem. Mater.*, 2000, 12(9): 2805~2812.
- [35] P Porta, S Morpurgo, Pettiti I. *Journal of Solid State Chemistry*, 1996, 121(2): 372~378.
- [36] 张海永, 景晓燕, 张密林 等. *无机化学学报*, 2002, 2: 185~189.
- [37] T Shichi. *Supramolecular Science*, 1998, 5: 303~308.
- [38] E Gardner, K M Huntoon, T J Pinnavaia. *Adv. Mater.*, 2001, 13(16): 1263~1266.
- [39] M Adachi-Pagano, C Forano, J P Besse. *Chem. Commun.*, 2000: 91~92.
- [40] T Hibino, W Jones, J. Mater. Chem., 2001: 1321~1323.