

交换时间对离子交换法合成谷氨酸/锌铝层状双氢氧化物的结构和热稳定性的影响

岑芳芳 沙兆林 陆天虹 李淑萍*

(南京师范大学化学与环境科学学院,江苏省生物功能材料重点实验室 南京 210097)

摘 要 采用离子交换法实现了谷氨酸(Glu)插层到 ZnAl 层状双氢氧化物(ZnAl-LDH)中而形成 Glu/ZnAl-LDH 纳米复合材料,并用 X 射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外(FT-IR)光谱、透射电子显微镜(TEM)以及热失重-差热(TG-DTA)分析等测试技术,研究了交换时间对 Glu/ZnAl-LDH 纳米复合材料结构的影响。发现当交换时间为 1 d 时,Glu/ZnAl-LDH 纳米复合材料粒子的结晶度好,Glu 分子均以垂直形式插入,此时 Glu 在层间达到交换平衡。当交换时间为 2 d 时,部分 Glu 开始以水平方式插入 ZnAl-LDH 纳米材料层间。但当交换时间进一步延长时,ZnAl-LDH 纳米材料的结构发生部分坍塌,而且 ZnAl-LDH 纳米材料在微酸性的 Glu 溶液中发生部分溶解而使其六边形的结构出现破损。由于 Glu 插入 ZnAl-LDH 纳米复合材料层间后,其稳定性得到提高,因此,ZnAl-LDH 纳米材料可以作为优良的生物分子的载体和储存器。

关键词 ZnAl 层状双氢氧化物,谷氨酸,离子交换法

中图分类号:O611.6

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2010)05-0553-05

DOI:10.3724/SP.J.1095.2010.90440

层状双氢氧化物(LDH)又称类水滑石,是典型的阴离子型层状材料,其层间离子具有可交换性^[1]。LDH 是一类带永久正电荷的优良的载体材料^[2],可与多种阴离子进行交换,得到不同结构和功能的柱撑类 LDH 材料,因此,近年来引起了学术界的关注。对于柱撑类 LDH 材料,目前主要的研究方向已经从插入无机酸和有机酸^[3,4]逐步向插入氨基酸^[5]等生物分子方面转移。在 LDH 层间贮存大量的带负电荷的生物分子,不仅能有效地保持生物分子的化学性质和生物活性,并且在酸性条件下能无降解地释放生物分子,最大限度地减少了生物分子的运载损失,因此,LDH 是一种新型的生物物质的载体和储存器^[6]。生物分子/LDH 纳米复合材料是近年来新发展的一个非常活跃的领域,如 Choy 等^[7,8]在这方面进行了广泛的研究工作,分别于 1999 年和 2000 年报道合成出核苷单磷酸盐/LDH 和 DNA/LDH 等生物分子/LDH 纳米复合材料,发现 LDH 不仅具有良好的生物兼容性,并且与某些生物分子还表现出了优良的协同作用。

到目前为止,虽然报道了许多合成生物分子/LDH 纳米复合材料的方法,如共沉淀法^[9]、离子交换法^[10]、重构法^[11]、煅烧水合法^[12]、溶胶-凝胶法、沉淀热转化法^[13]等。但研究仅仅停留在制备成功一种生物分子/LDH 纳米复合材料方面,而研究合成条件对生物分子/LDH 纳米复合材料结构的影响,系统探讨影响其结构的可能机理等的研究还很少见报道。本文在合成 ZnAl-LDH 的基础上,用离子交换法合成了 Glu/ZnAl-LDH 纳米复合材料,系统研究了交换时间对 Glu/ZnAl-LDH 纳米复合材料结构的影响。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

Glu(惠兴生化试剂有限公司),其它试剂均为分析纯,所有溶液均用三次蒸馏水配制。

D/max-2500PC 型 XRD 仪(日本理学公司),靶压 200 kV,靶流 100 mA,CuK α 射线源为光源,波长 0.154 06 nm,用石墨单色器滤波;Bruker Tensor 27 型 FT-IR 光谱仪(德国布鲁克公司),样品与 KBr 质量

比为 1:100;WCT-2A 型热分析仪(北京光学仪器厂),加热速率 15 °C/min,加热至 750 °C;H-7650-HITA-CHI 型透射电子显微镜(日本日立公司),工作电压 200 kV。

1.2 共沉淀法合成 Zn-Al-LDH

取一定量的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (摩尔比为 2:1) 溶于适量沸水中,配成混合盐溶液。另取一定量的 NaOH 和 NaNO_3 (摩尔比为 3:2),溶于适量沸水中,配成共沉淀剂。在 N_2 气保护和搅拌下,将共沉淀剂快速加入至混合盐溶液中,保持 pH 值为 7.5 ~ 8。室温下搅拌 1 h,离心洗涤滤饼 4 次,然后将得到的滤饼在密封和 80 °C 下胶溶 8 h,所得样品干燥后即得 ZnAl-LDH 纳米复合材料。

1.3 离子交换法合成 Glu/LDH 复合材料

取一定量的 0.1 mol/L Glu 溶液加入 ZnAl-LDH 中(Zn^{2+} 、 Al^{3+} 与 Glu 的摩尔比为 2:1:1.4),在室温下剧烈搅拌 10 min,于 80 °C 放置不同的时间后(分别为 1、2、3、4 和 5 d),取出,进行离心洗涤,所得样品干燥后即得 Glu/ZnAl-LDH 纳米复合材料。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

ZnAl-LDH 纳米复合材料的 XRD 见图 1。由图可见,最强的[003]和[006]晶面的特征衍射峰分别位于 2θ 为 10.0° 和 19.88° 处^[10]。由此计算出层间距, $d_{003} = 0.89 \text{ nm}$, $d_{006} = 0.45 \text{ nm}$ 。这 2 个衍射峰高且窄,表明此时样品的结晶度好,晶相单一。

由不同交换时间得到的 Glu/ZnAl-LDH 纳米复合材料的 XRD 谱与 ZnAl-LDH 纳米复合材料的 XRD 相比较可知,所有的复合材料均具有典型的 LDH 层状结构(所有的复合材料均具有 LDH 层状结构的特征衍射峰)。当交换时间为 1 d 时,从 XRD 谱(图 1 曲线 a)中可以看出,与纯 LDH 样品的衍射图相比,纳米复合材料的[003]和[006]晶面的特征衍射峰均向低角度方向移动,分别负移至 2θ 为 6.92° 和 13.61° 处, d_{003} 和 d_{006} 分别为 1.300 和 0.819 nm,这与母体相比,层间距和层内间距均增大了,表明 Glu 阴离子已经插入到 ZnAl-LDH 层间。此时,[003]和[006]衍射峰的峰形高且窄,表明样品的结晶度较好,晶体结构基本没有受到破坏。根据 Steven 等^[14]的分子模拟结果,对层间 Glu 阴离子的排列方式进行了模拟,如图 2 所示。图中可见,随着交换时间的增加,Glu 阴离子在 LDH 层间同时出现了 2 种不同的排列方式^[9],有一部分 Glu 阴离子基本上以垂直排列的方式存在于 ZnAl-LDH 层间,另一部分 Glu 阴离子以水平排列的方式存在于 ZnAl-LDH 层间。

0.1 mol/L Glu 溶液的弱酸环境不利于提高 Glu/ZnAl-LDH 纳米复合材料的结晶度(结晶度用 X 射

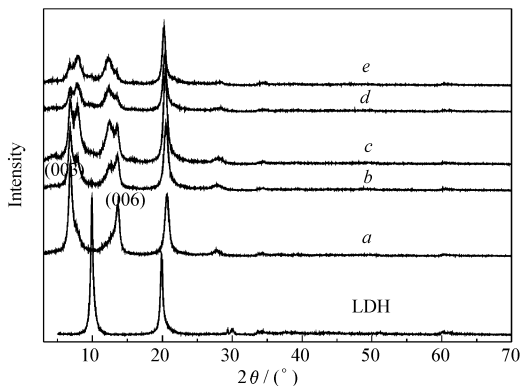


图 1 不同交换时间下制得的 Glu/ZnAl-LDH 纳米复合材料的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of Glu/ZnAl-LDH nano-composite materials obtained at exchange time of (a)1, (b)2, (c)3, (d)4 and (e)5 days

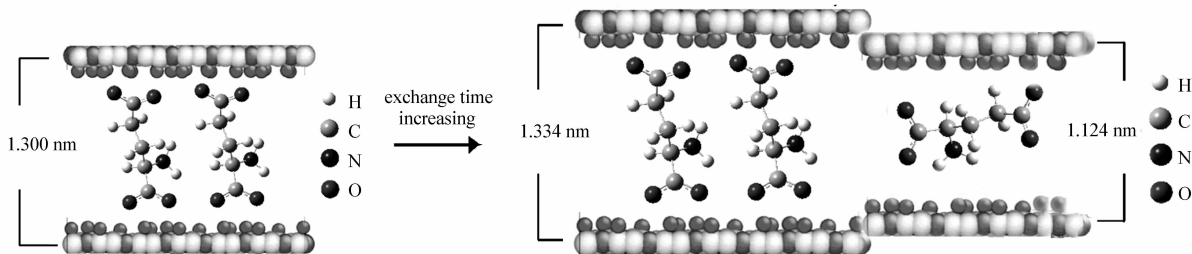


图 2 不同交换时间下制得的 Glu/ZnAl-LDH 纳米复合材料的排列方式示意图

Fig. 2 Scheme of the arrangement of Glu/ZnAl-LDH nano-composite materials obtained at exchange time of 1 and 5 days

线衍射峰的峰强度来表征),这是因为酸性环境会破坏类水滑石的层状结构,因此,随着交换时间的增加,复合材料的X射线衍射峰的峰强度会逐渐降低。由图1还可以看出,随着交换时间的增加,复合材料的[003]和[006]峰均出现了在高角度分峰的情况,且分峰逐渐明显。这种情况的出现是由于Glu阴离子在层间的排列方式发生了变化,即由原来单纯的垂直排列变化为单层的垂直排列和水平排列相结合,而且随着交换时间的增加,水平排列的方式愈发明显。这也与酸性条件下LDH层状结构的部分坍塌有关,随着交换时间的增加,[003]和[006]衍射峰的强度降低,Glu/ZnAl-LDH纳米复合材料的结晶度降低,坍塌程度增加。

表1 不同交换时间下制得的Glu/ZnAl-LDH纳米复合材料的晶体结构数据

Table 1 Structural data of Glu/ZnAl-LDH nano-comosite materials obtained at different exchange time

Exchange time/day	Basal spacing/nm		Interlayer spacing/nm	
1	1.300		0.819	
2	1.303	1.138	0.823	0.658
3	1.307	1.135	0.827	0.655
4	1.322	1.141	0.842	0.661
5	1.334	1.124	0.854	0.644

2.2 红外分析

图3为不同交换时间下制得的Glu/ZnAl-LDH纳米复合材料的FT-IR谱。图中可见,位于 3480 cm^{-1} 处的很强的宽峰是ZnAl-LDH纳米材料中的 OH^- 伸缩峰。位于 1384 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 NO_3^- 的振动,当交换反应发生后, NO_3^- 的振动峰强度明显减弱,位于 1590 和 1400 cm^{-1} 处的峰是Glu中 $\text{R}-\text{COO}^-$ 的非对称和对称振动峰,它们的出现表明Glu已经成功插入到LDH层间(见曲线a、b、c、d、e)。在低频振动区间,出现的吸收峰对应着点阵震动模式($\text{Al}-\text{O}$, $\text{Zn}-\text{O}$, $\text{Al}-\text{O}-\text{Zn}$ 等)。

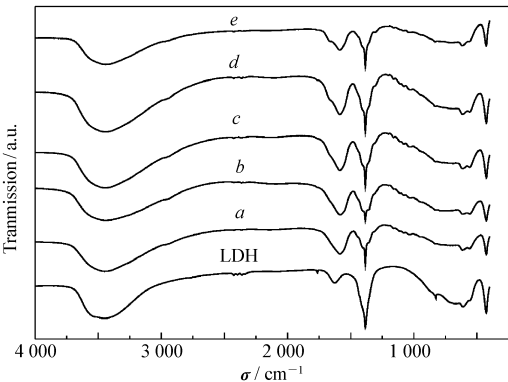


图3 不同交换时间下制得的Glu/ZnAl-LDH纳米复合材料的FT-IR光谱

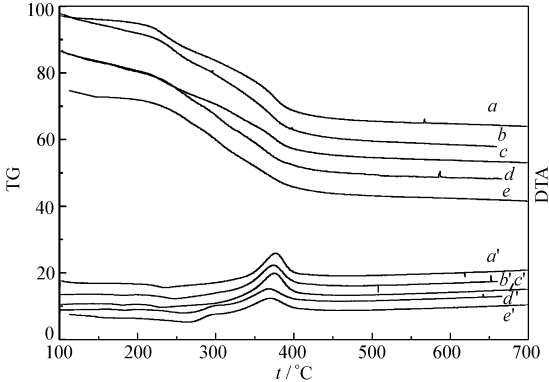


图4 不同交换时间下制得的Glu/ZnAl-LDH纳米复合材料的TG-DTA谱

Fig. 3 FT-IR spectra of Glu/ZnAl-LDH nano-composite materials obtained at exchange time of (a)1, (b)2, (c)3, (d)4 and (e)5 days

Fig. 4 TG-DTA curves of Glu/ZnAl-LDH nano-composite materials obtained at exchange time of (a,a')1, (b,b')2, (c,c')3, (d,d')4 and (e,e')5 days

2.3 热稳定性分析

母体ZnAl-LDH的失重行为大体分为2个阶段^[15]:(1)层间水分子的脱去行为,为8%~10%;(2)氢氧化物层的去羟基和层间阴离子的分解,约为25%^[16],而生物分子/LDH的失重行为则与LDH的有所不同。不同交换时间下,制得的Glu/ZnAl-LDH纳米复合材料的热失重行为见图4(不同交换时间下的TG曲线均是从100%开始的,为了能更清晰地比较各条曲线的变化,将TG曲线进行了等间隔的移动)。由图4的TG曲线可见,Glu/ZnAl-LDH纳米复合材料的热失重过程可以分为3个阶段:第一阶段是从室温至170℃左右,这主要是层间吸附和插层中水分子的去除,这一阶段的质量损失约为8%;第二阶段包括2个过程,一是从250℃开始的ZnAl-LDH氢氧化物层的去羟基化,二是从200~300℃的

层间 Glu 的分解行为;第三阶段是从 200 ~ 500 °C 的层间氨基酸分子的分解过程。由于去羟基化的失重值是一个固定值,而且其失重值较小(与阶段二的其它热失重行为比起来,去羟基化的影响很小),因此过程二和三的热失重值在一定程度上可以代表层间插入的 Glu 的多少,由图可见,当交换时间为 1、2、3、4 和 5 d 时,其值分别为 29.5%、32.3%、26.1%、30.8% 和 28.8%,所以,当交换时间为 1 d 时, Glu 在层间就达到了交换平衡。从 Glu/ZnAl-LDH 纳米复合材料的 DTA 曲线可以看出,样品 *a* ~ *e* 对应放热峰的峰值温度在 365 ~ 378 °C 之间,这说明插入 ZnAl-LDH 层间的 Glu 的分解温度的范围为 365 ~ 378 °C,而自由的氨基酸的分解温度在 280 ~ 300 °C^[17],这说明 Glu 进入 ZnAl-LDH 层间后,使 Glu 的热稳定性得到较大的提高,因此 ZnAl-LDH 可以作为优良的生物分子的载体和储存器。

2.4 TEM 分析

不同交换时间下制得的 Glu/ZnAl-LDH 纳米复合材料的透射电子显微镜见图 5。从图中可以看到,离子交换法得到的复合材料粒子尺寸较大,与母体规则的六边形相比,复合材料的形貌仍保持了母体的特征^[18]。当交换时间较短时,粒子呈规则的六边形;当交换时间较长时,如超过 4 d 时,粒子出现破损,形状的不规则程度也增加。这说明,在离子交换过程中,交换时间过长会引起 ZnAl-LDH 的六角片层的部分溶解,而使结构遭到破坏。0.1 mol/L 的 Glu 溶液呈现弱酸性,ZnAl-LDH 的碱性氢氧化物片层结构在弱酸性条件下一开始会保持晶型的完整,时间长了片层会因酸碱中和而出现破损(见图 5*d* 和 5*e*)。所以,用离子交换法制备 Glu/LDH 纳米复合材料,交换时间不宜过长。

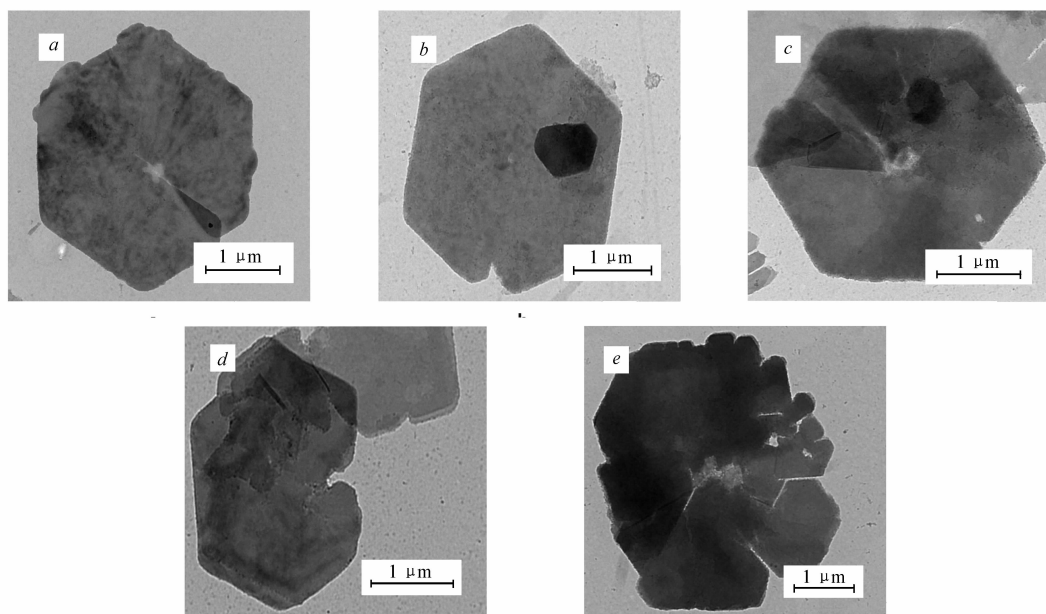


图5 不同交换时间下制得的 Glu/ZnAl-LDH 纳米复合材料的 TEM 照片

Fig.5 TEM images of Glu/ZnAl-LDH nano-composite materials obtained at exchange time of (a)1, (b)2, (c)3, (d)4 and (e)5 days

参 考 文 献

- 1 REN Ling-Ling(任玲玲), HE Jing(何静), DUAN Xue(段雪). *J Chinese Chem Soc*(化学学报)[J], 2001, **11**:21
- 2 Li S P, Xu J J, Chen H Y. *Mater Lett*[J], 2005, **59**:2090
- 3 XING Ying(邢颖), LI Dian-Qing(李殿卿), REN Ling-Ling(任玲玲), Evans D G, DUAN Xue(段雪). *J Chinese Chem Soc*(化学学报)[J], 2003, **2**:267
- 4 ZHANG Wei-Feng(张伟峰), LI Dian-Qing(李殿卿), SUN Meng(孙勖), Evans D G, DUAN Xue(段雪). *Chem J Chinese Univ*(高等学校化学学报)[J], 2004, **10**:1799
- 5 Cao G T, Zhang F, Li D, Wang L G, Ni Z M. *J Chinese Ceram Soc*[J], 2007, **11**:1546
- 6 Li S P, Xu J J, Zhao G, Chen H Y. *Chinese J Chem*[J], 2005, **23**:1343

- 7 Choy J H, Kwak S Y, Jeong Y J, Park J S. *Angew Chem Int Ed*[J], 2000, **39**:4042
- 8 Choy J H, Kwak S Y, Park J S, Jeong Y J, Portier J. *J Am Chem Soc*[J], 1999, **121**:1399
- 9 Aisawa S, Takahashi S, Ogasawara W, Umetsu Y, Narita E. *J Solid State Chem*[J], 2001, **162**:52
- 10 Aisawa S, Ohnuma Y, Hirose K, Takahashi S, Hirahara H, Narita E. *Appl Clay Sci*[J], 2005, **28**:137
- 11 JIANG Chuan-Fu(姜传福). *J Jinzhou Normal College*(锦州师范学院学报)[J], 2001, **22**(4):33
- 12 Aisawa S, Kudo H, Hoshi T. *J Solid State Chem*[J], 2004, **177**:3987
- 13 Ogawa M, Asai S. *Chem Mater*[J], 2000, **12**:3253
- 14 Reinholdt M X, Kirkpatrick R J. *Chem Mater*[J], 2006, **18**:2567
- 15 Vaysse C L, Guerlou-Demourgues C, Delmas C. *Inorg Chem*[J], 2002, **41**:6905
- 16 WANG Wei(王维), HUANG Nian-Hua(黄年华), LI Zhi-Hua(李治华). *J Wuhan Univ Sci Eng*(武汉科技学院学报)[J], 2008, **21**:43
- 17 REN Ling-Ling(任玲玲), HE Jing(何静), Evans D G, DUAN Xue(段雪). *Chem J Chinese Univ*(高等学校化学学报)[J], 2003, **24**:169
- 18 Li S P. *Colloids Surf A*[J], 2006, **290**:56

Influence of Exchange Time on Structure and Thermal Stability of Glutamic Acid/ZnAl Layered Double Hydroxides *via* Ion Exchange Method

CEN Fang-Fang, SHA Zhao-Lin, LU Tian-Hong, LI Shu-Ping*

(Jiangsu Key Laboratory of Biofunctional Materials, College of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097)

Abstract Glutamic acid (Glu) was intercalated into ZnAl layered double hydroxides (ZnAl-LDH) *via* the ion-exchange method to form Glu/ZnAl-LDH compounds, and the influence of exchange time on the structure of Glu/ZnAl-LDH was systematically investigated by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), transmission electron microscopy (TEM), thermo-gravimetry (TG) and differential thermal analysis (DTA) techniques. It was found that when the exchange time was one day, the crystallinity of Glu/ZnAl-LDH compounds was high and Glu was intercalated vertically into the ZnAl-LDH sheets, and Glu in the layers reached exchange equilibrium at this moment. When the exchange time was 2 days, part of Glu was intercalated horizontally. When the exchange time was further extended, the structure of ZnAl-LDH would be partially collapsed. In addition, the hexagonal shape of ZnAl-LDH compounds would be dissolved partially in the acid solution. Furthermore, the thermal stability of Glu would be increased dramatically when Glu was intercalated into ZnAl-LDH compounds, hence, ZnAl-LDH could be used as the excellent carrier and storage of biomaterial.

Keywords ZnAl layered double hydroxides, glutamic acid, ion exchange method