

二元类水滑石层板组成、结构与性能的理论研究

倪哲明* 潘国祥 王力耕 方彩萍 李 丹

(浙江工业大学化学工程与材料学院, 杭州 310032)

摘要: 采用晶体学理论建立二元类水滑石(LDHs)微观结构模型与静电势能模型, 将层板金属离子间距、层板电荷密度、层间阴离子间距等微观结构参数定量化, 并将层间阴离子的静电势能表示成层板金属离子半径和物质的量之比、插层阴离子尺寸和电荷的函数。研究表明: LDHs 层板金属离子间距应用离子紧密堆积来估算和孔径按阴离子平面六方点阵分布来计算是可行的; 调变层板金属离子种类与物质的量之比影响层间阴离子的稳定性, 势能计算值与文献报道的 LDHs 热稳定性次序一致。所以该模型可用于预测 LDHs 的微观结构参数以及热稳定性, 为新型层状双羟基材料的定向合成提供思路。

关键词: 类水滑石; 静电势能模型; 热稳定性

中图分类号: O641.13; O614

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)01-0091-05

Theoretical Studies on Layer Composition, Structure and Properties of Hydrotalcite

NI Zhe-Ming* PAN Guo-Xiang WANG Li-Geng FANG Cai-Ping LI Dan

(College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032)

Abstract: Microtextural model and electrostatic potential energy model of Layered double hydroxides (LDHs) were built adopting theory of crystallography. Some structural parameters were calculated such as the lattice parameter a , the charge density of the brucite-like layers, intercalated anion distances. Anion potential energy of LDHs was expressed as a function of metal ion distances and $n_{M^{2+}}/(n_{M^{2+}} + n_{M^{3+}})$ of the brucite-like layers, dimension and charge of anion. The significant results were attained by theoretical calculation. It is feasible that the lattice parameter a is estimated assuming ion intense pile and porous diameter is calculated by anion hexagonal arrangement. Anion stability of intercalated anion is affected altering varieties and molar ratios of metal ion in the brucite-like layers. Calculation result of potential energy is associated with thermal stability of LDHs reported. Microtextural parameters and thermal stabilities of LDHs can be forecasted using this model. This work will further assist in rational synthesis of LDHs.

Key words: hydrotalcite; electrostatic potential energy model; thermal stability

类水滑石是一种层状双羟基阴离子粘土(Layered Double Hydroxides, 简称 LDHs), 化学通式为 $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2](A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$, 其中 M^{2+} 和 M^{3+} 分别代表二价和三价金属离子, 如 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Fe^{2+} 和 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 等金属阳离子; x 是 $n_{M^{2+}}/(n_{M^{2+}} + n_{M^{3+}})$, $0.20 \leq x \leq 0.40$; A^{n-} 是层间阴离子, 如 CO_3^{2-} 、 NO_3^- 、杂多阴离

子等。由于这类材料具有独特的层板阳离子可调配性和层间阴离子可交换性, 其在吸附、离子交换、合成材料、日用化工、催化、超导和环境保护等方面具有巨大的应用潜力, 已成为国内外研究热点^[1-5]。

阴离子层状双羟基材料的合成及性能研究一直受到国内外研究人员关注, 但离散性的点状研究很

收稿日期: 2005-05-08。收修改稿日期: 2005-09-22。

浙江省科技厅计划项目(No.2003c31023)资助。

*通讯联系人。E-mail: jchx@zjut.edu.cn

第一作者: 倪哲明, 女, 48岁, 博士, 教授; 研究方向: 无机功能材料与计算化学。

难把握阴离子层状双羟基材料的调变规律和特点。为了实现分子工程“先设计,后合成”的研究目标,近年来国内外学者开始从理论计算方面着手,应用量子化学、分子模拟、数学建模^[6-10]等手段来探讨水滑石微观结构与性能之间的关系,并取得了一定的成果。

量子化学方法从第一原理出发在原子或电子的尺度上解释结构与性能的关系,因而可计算的原子数受到计算机硬件条件的限制,只能对水滑石局部原子团的电子结构进行说明。本文通过建立维象模型,将水滑石阳离子层板与层间阴离子都作为整体来考虑,忽略原子间相互作用的细节,从而避免了量子化学或分子力学所涉及电子或原子的大计算量,以相近于 LDHs 真实尺度^[11]对其结构与性能进行理论计算。

本文通过构建水滑石微观结构模型,将层板金属离子间距、层板电荷密度、层间阴离子间距等结构参数定量化。为探讨层间阴离子的稳定性,首次建立 LDHs 静电势能模型,将层间阴离子和阳离子层板分别假设成点电荷与带电圆面,应用库仑定律对由 54 层阳离子层板,每层对应 2 107 个阴离子组成的二元类水滑石超分子体系中层间阴离子所受的静电势能进行理论计算。计算结果表明,调变层板金属离子种类与物质的量之比,计算得到的 LDHs 结构参数以及阴离子热稳定性次序与实验值基本一致。所以该模型可用于预测 LDHs 的结构参数以及热稳定性,为新型层状双羟基材料的定向合成提供思路。

1 模型的构建

1.1 层板金属离子间距

类水滑石属六方晶系,其层板结构与 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 类似,由金属离子与六个羟基构成的八面体共边组成^[1],晶胞参数 a 为相邻金属离子间距,可由 XRD 测得,即 $a=2d_{110}$ 。为将该参数定量化,可将 LDHs 的阳离子层板看成上下两层羟基与中间层金属离子呈六方紧密堆积,由晶体学不等径小球堆积原理^[12]可得:

$$a=\sqrt{2} d_{\text{M-O}} \quad (1)$$

对于二元水滑石:

$$\begin{aligned} a &= \sqrt{2} [(1-x)d_{\text{M}^{2+}\text{-O}} + xd_{\text{M}^{3+}\text{-O}}] \\ &= \sqrt{2} [(1-x)r_{\text{M}^{2+}} + xr_{\text{M}^{3+}} + r_{\text{O}^{2-}}] \end{aligned} \quad (2)$$

式中, $d_{\text{M-O}}$ 表示键长,由金属离子与氧离子的离子半径相加近似,计算所用半径值为至今仍广泛应

用的 Goldschmidt 离子半径。

本文将层板金属离子间距表达成两价、三价金属离子半径和物质的量之比 x 的函数,即 $a=f[r_{\text{M}^{2+}}, r_{\text{M}^{3+}}, x]$, 以下所有与 a 相关的计算都采用理论计算值。

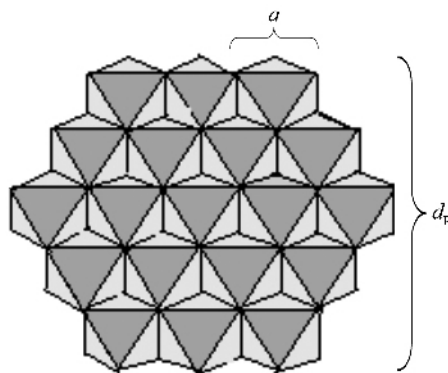


图 1 类水滑石的二维层板结构

Fig.1 Planar layer structure of hydrotalcite

1.2 层间阴离子间距与层板电荷密度

文中理论计算基于 LDHs 的化学通式 $[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2](\text{A}^n)_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 。图 1 为 LDHs 二维层板俯视图,从图 1 中可以得出单个八面体的俯视面积为 $A_E = \sqrt{3} a^2/2$ 。

设层板的宽度为 d_p , 则层板面积为 $\sqrt{3} d_p^2/a^2$ 。所以单块层板所具有的八面体个数为:

$$N_b = d_p^2/a^2 \quad (3)$$

由于 LDHs 层间阴离子正好中和层板过剩电荷,而单个八面体所带电荷为 x ,所以单块层板带有的阴离子个数为:

$$Y_b = N_b \cdot x/n \quad (4)$$

其中 x 是 $n_{\text{M}^{3+}}/(n_{\text{M}^{2+}} + n_{\text{M}^{3+}})$, n 为层间阴离子所带电荷。

另外,假设层间阴离子呈平面六方点阵分布^[8],如图 2 所示。

每个最小六边形单元含有 3 个阴离子, Y_b 等于层板面积除以单个阴离子所占面积,所以存在以下关系:

$$Y_b = (\sqrt{3} d_p^2/2)/[(1/3)3\sqrt{3} d_x^2/2] = d_p^2/d_x^2 \quad (5)$$

结合式(3,4,5)可得:

$$d_x = a\sqrt{n/x} \quad (6)$$

其中 d_x 表示层间相邻阴离子间距,其值等于孔径 D 与层间阴离子横向尺寸 d_h 之和。

层板的电荷密度为:

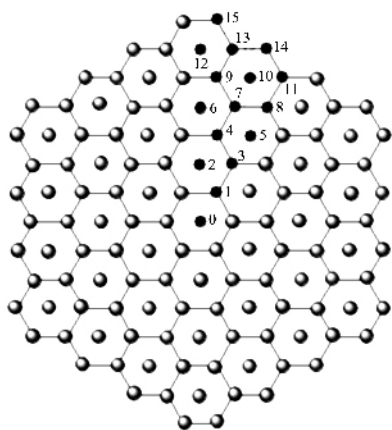


图 2 层间阴离子分布模型

Fig.2 Model for anion between layers

$$q_c = 2xe/(\sqrt{3}a^2) \quad (7)$$

1.3 静电势能模型

由 LDHs 层间阴离子正好中和层板永久性正电荷这一特殊的结构特性,建立 LDHs 静电模型,如图 3 所示。

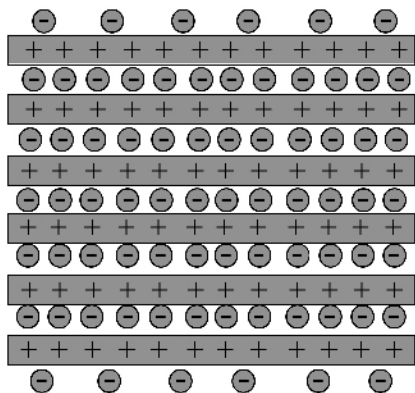


图 3 LDHs 材料的静电势能模型

Fig.3 Electrostatic model of LDHs

LDHs 层间阴离子主要受到层板正电荷的引力以及层间阴离子之间的斥力作用。通过计算层间阴离子所受静电势能的大小可以探讨其在层间的稳定性,势能越低,结构越稳定。

对 LDHs 层间阴离子势能的计算作了以下的假设:(1) 层间阴离子假设成点电荷,电荷中心到对应层板的距离相等;(2) 层板电荷均匀分布,并将六边形面积折算成带电圆面;(3) 不考虑层间结构水的作用;(4) 边界电荷与中间电荷同样处理。

1.3.1 层间阴离子间斥力势能

对于层间阴离子之间,可用点电荷库仑定律计算斥力静电势能^[9]:

$$U_s = q^2/(4\pi\epsilon r) \quad (8)$$

其中, q 为阴离子所带电荷量; n ; 为真空介电常数; r 为阴离子间距。

图 2 为 133 个层间阴离子组成的计算体系,实际计算体系为每层 2 107 个阴离子。点电荷势能公式(8)中所涉及的阴离子间距 r 这个参量,计算相对比较麻烦,下面就计算方法作简要介绍。首先根据平面六方点阵分布这一性质,取图 2 中黑球标记的 30°区域为研究对象。以标号为 0 的阴离子作为中心阴离子,其他阴离子与中心阴离子的距离可根据构股定律求得。而与中心阴离子距离相等的阴离子个数可按处在 30°区域边上的计为 1/2,处在内部计为 1 来处理。

1.3.2 层板对层间阴离子的引力势能

假设考察的体系由 y 个阴离子组成,则其所对应的层板面积为 $S_a = \sqrt{3}yd_z^2/2$ 。为了计算方便,将六边形面积折算成圆,则层板对点电荷的静电势能用积分式可求。

层间阴离子受到相邻层板的引力静电势能:

$$U_a = -qq_c N_A / 4\pi\epsilon \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^{\sqrt{S_a/\pi}} \frac{1}{\sqrt{r^2 + d_c^2/4}} r dr \quad (9)$$

式中, N_A 为阿伏加得罗常数; d_c 为水滑石层间距,可由 XRD 直接测得,即 d_{003} 值。文中计算所取的 d_c 用层板厚度(0.48 nm)和层间阴离子的纵向尺寸 d_v 之和来估算。

1.3.3 层间阴离子受到的总势能

层间阴离子的总势能:

$$U = \sum U_{si} + \sum U_{ai} \quad (10)$$

层间阴离子不仅受到同层阴离子以及相邻层板的静电作用,而且还受到其他各层层板和阴离子的静电作用,这可由物理学上的电场叠加原理来解释。由于式(10)中包含了三维结构中所有层板与阴离子对中心阴离子的静电作用,计算体系由 54 层,每层 2 107 个阴离子组成,计算量相当大,所以本文所涉及的计算都由编程实现。

2 结果与讨论

2.1 调变层板组成对 LDHs 结构参数的影响

2.1.1 层板金属离子间距

层板金属离子间距 a 是 LDHs 的一个重要的结构参数,研究者常用 X 射线粉末衍射法得到其值。本文对 a 值进行估算,从式(2)可得出晶胞参

数 a 是金属离子半径与金属离子物质的量之比的函数,即 $a=f[r_{M^{2+}},r_{M^{3+}},x]$ 。

当 LDHs 层板金属离子种类固定,改变金属离子物质的量之比 x , a 的计算值随着 x 的增加而减小。如 $Mg_{1-x}Al_xCO_3$ 水滑石, x 取 0.20, 0.25, 0.33 时, a 的计算值分别为 0.302, 0.301, 0.298 nm。文献^[6]报道 a 的实验值分别为 0.308, 0.306, 0.304 nm, a 的计算值与实验值的变化趋势相同,但略小于实验值,这可能是由于本文模型将层板作为一个整体来考虑,未考虑层板内三价金属离子间的斥力所引起。

当固定金属离子物质的量之比 x , a 的计算值随金属离子半径的增加而增加。如改变 M_3AlCO_3 类水滑石层板二价金属,离子半径 $Mg^{2+} < Zn^{2+}$, 则相对应的 a 的计算值分别为 0.301, 0.306。改变 Mg_3NCO_3 类水滑石层板三价金属,离子半径 $Al^{3+} < Fe^{3+} < Sc^{3+}$, 相对应的 a 计算值分别为 0.301, 0.304, 0.310 nm。

2.1.2 层间阴离子间距与层板电荷密度

由式(6,7)可得,层间阴离子间距与层板金属离子间距 a 和阴离子所带电荷 n 成正比,而与金属离子物质的量之比 x 成反比。层板电荷密度与层板金属离子物质的量之比 x 成正比,而与金属离子间距 a 成反比。如 $Mg_{1-x}Al_xCO_3$ 类水滑石, x 从 0.20 增加到 0.33, d_z 从 0.956 减小到 0.735 nm,层板电荷密度 q_c 从 2.53 变为 $4.28 e \cdot nm^{-2}$ 。比较 $Mg_{0.75}Al_{0.25}CO_3$ 与 $Zn_{0.75}Al_{0.25}CO_3$, 两者 a 的计算值分别为 0.301 和 0.306 nm, 对应的 d_z 值分别为 0.851 与 0.866 nm, 电荷密度 q_c 分别为 3.19 和 $3.08 e \cdot nm^{-2}$ 。对于 $Mg_{0.75}Al_{0.25}CO_3$ 与 $Mg_{0.75}Al_{0.25}NO_3$, 层板金属离子间距

a 与金属离子物质的量之比 x 相同,而阴离子电荷 $CO_3^{2-} > NO_3^-$, 所对应的层间阴离子间距 d_z 的计算值分别为 0.851 和 0.602 nm。LDHs 的孔径大小 D 可表示成阴离子间距 d_z 与阴离子横向尺寸 d_h 之差。Drezdron^[3]用单晶胞结构模型计算 $[Mg_{0.66}Al_{0.33}][V_{10}O_{28}]^{6-}$ 的 D 值,大约等于 0.29 nm。而本文根据模型计算的 D 理论值为 0.273 nm,与 Drezdron 报道的结果非常接近。Nijs 等^[4]报道 $[Mg_{0.75}Al_{0.25}][Fe(CN)_6]^{3-}$ 的 D 值为 0.40 nm,本文计算的 D 理论值也为 0.40 nm,与 Nijs 等的结果一致。这一方面可以说明本模型中层间阴离子呈平面六方点阵分布的假设是可行的,另一方面可以应用该模型预测 LDHs 的孔径大小。对于分离不同尺寸的气体分子,往往需要特殊孔径的 LDHs 吸附材料,本模型的建立可以为该吸附材料的“先设计,后合成”提供理论基础。

2.2 调变层板组成对类水滑石热稳定性的影响

层间阴离子的静电势能与层板电荷密度、层间阴离子电荷与间距、层间距直接相关,文献中常对 LDHs 主体层板与客体阴离子的相互作用作定性分析,而定量的计算并未见报道。本文将层间阴离子的静电势能 U 表示成层板金属离子半径 r 、物质的量之比 x 、层间阴离子纵向尺寸 d_v 和电荷 n 的函数,即 $U = f[r_{M^{2+}}, r_{M^{3+}}, x, n, d_v]$ 。众所周知,层间阴离子的静电势能越低,结构越稳定。

2.2.1 调变层板金属离子比

层板金属离子物质的量之比 x 的变化同时影响层板电荷密度与层间阴离子间距。随着 x 的增加,水滑石层板密度增加,层间阴离子间距减小,从而使层

表 1 调变金属离子种类与物质的量之比对 $M^{2+}M^{3+}CO_3$ LDHs 结构和性能的影响

Table 1 Effect of varieties and molar ratios of metal ions on the structure and properties of $M^{2+}M^{3+}CO_3$ LDHs

M^{2+}	M^{3+}	x	a / nm	n / e	d_c / nm	d_z / nm	$q_c / (e \cdot nm^{-2})$	$U / (kJ \cdot mol^{-1})$
Mg^{2+}	Al^{3+}	0.20	0.302	2	0.76	0.956	2.53	-1 847.69
Mg^{2+}	Al^{3+}	0.25	0.301	2	0.76	0.851	3.19	-1 967.89
Mg^{2+}	Al^{3+}	0.33	0.298	2	0.76	0.735	4.28	-2 082.44
Co^{2+}	Al^{3+}	0.25	0.305	2	0.76	0.863	3.10	-1 954.61
Zn^{2+}	Al^{3+}	0.25	0.306	2	0.76	0.866	3.08	-1 951.26
Mn^{2+}	Al^{3+}	0.25	0.315	2	0.76	0.890	2.92	-1 924.19
Mg^{2+}	Fe^{3+}	0.25	0.304	2	0.76	0.861	3.12	-1 956.84
Mg^{2+}	Rh^{3+}	0.25	0.305	2	0.76	0.862	3.11	-1 955.72
Mg^{2+}	Sc^{3+}	0.25	0.310	2	0.76	0.877	3.00	-1 938.92

x : $n_{M^{3+}} / (n_{M^{2+}} + n_{M^{3+}})$, a : metal ion distance, n : anion charge, d_c : interlayer spacing, d_z : anion distances, q_c : layer

charge density, U : electrostatic potential energy.

板对阴离子的引力势能(负值)降低,而层间阴离子之间的斥力势能增加,最终影响层间阴离子总的势能大小。

层间阴离子的热稳定性与自身的性质相关外,还与层板的作用大小直接相关。表 1 中, x 值从 0.20 增加为 0.33,静电势能从 -1847.69 降为 -2082.44 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,层间阴离子的稳定性增强。文献^[6]报道 MgAl-LDHs 的 x 值从 0.33 减小为 0.20, TG-DTA 测试得到 LDHs 的第二个吸热峰的温度从 $413\text{ }^{\circ}\text{C}$ 降为 $410\text{ }^{\circ}\text{C}$,说明随着 x 的减小,层板对阴离子的作用力减弱,层间阴离子的稳定性降低,与本文计算结果一致。

2.2.2 调变层板金属离子种类

本模型中,层板金属离子种类的调变,表现为层板金属离子间距的变化,影响层间阴离子间距与层板电荷密度,进而影响层间阴离子的静电势能。

从表 1 中可以看出,层间阴离子的静电势能大小次序为: $\text{MgAl-CO}_3<\text{ZnAl-CO}_3$,所以热稳定性前者大于后者。李蕾^[6]等报道 MgAl-CO_3 的热稳定性要高于 ZnAl-CO_3 ,并用量子化学计算 MgAl-CO_3 水滑石层板与层间碳酸根阴离子之间的作用强于 ZnAl-CO_3 水滑石来支持实验结果,与本文模型计算结果相当一致。另外,计算得到 MgAl-CO_3 的静电势能比 MgFe-CO_3 低,所以热稳定性要高于 MgFe-CO_3 ,与张慧^[9]等报道的实验结果相一致。所以该模型可用于估算调配类水滑石层板组成对层间阴离子热稳定性的影响,预测结果如下:改变二价金属得到 $\text{M}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{-CO}_3$ 类水滑石层间 CO_3^{2-} 的热稳定关系为 $\text{MgAl}>\text{CoAl}>\text{ZnAl}>\text{MnAl}$ 。改变三价金属,得到的热稳定性次序为 $\text{MgAl}>\text{MgFe}>\text{MgRh}>\text{MgSc}$ 。

3 结 论

本文应用晶体学理论建立二元水滑石微观结构模型,将层板金属离子间距、层板电荷密度、层间阴离子间距等微观结构参数定量化。将层间阴离子的静电势能 U 表示成层板金属离子半径 r 、金属物质的量之比 x 、层间阴离子纵向尺寸 d_v 和电荷 n 的函数,即 $U=f[r_{\text{M}^{2+}}, r_{\text{M}^{3+}}, x, n, d_v]$ 。探讨层板金属离子种类与物质的量之比的调变,对 LDHs 微观结构参数以及层间阴离子稳定性的影响,得出了以下结论:

(1) 应用离子紧密堆积原理得到类水滑石层板金属离子间距 a 是层板金属离子半径与物质的量之比 x 的函数, a 的计算值与实验 XRD 测量值基本一致,说明该模型用于估算层板金属离子间距具有可行性。

(2) 按本文提出的层间阴离子分布形式,计算所得 LDH 的孔径大小与文献报道值一致,为不同孔径吸附材料实现“先设计,后合成”提出了可能性。

(3) 调变层板金属离子种类与摩尔比,影响主体层板与客体阴离子的静电作用。计算得到的类水滑石势能大小与文献报道的热稳定性数据一致,所以该模型可用于类水滑石层间阴离子的热稳定性预测,为新型层状双羟基材料的定向合成提供理论指导。

参考文献:

- [1] Cavani F, Trifiro F, Vaccari A. *Catalysts Today*, **1991**,**11**(2): 173~301
- [2] NI Zhe-Ming, YU Wei-Hua, ZHAO Shao-Fen, et al. *Chinese Chemical Letters*, **2004**,**15**(8):989~992
- [3] Drezdson M A. *Inorg. Chem.*, **1988**,**27**(5):4628~4635
- [4] Nijs H, Bock M D, Maes N, et al. *Micro. & Meso. Mater.*, **1999**,**30**(2~3):243~253
- [5] ZHANG Hui(张 慧), QI Rong(齐 荣), DUAN Xue(段雪). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2002**, **18**(8):833~838
- [6] LI Lei(李 蕾), ZHANG Chun-Ying(张春英), DUAN Xue(段雪), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2001**,**17**(1):113~118
- [7] Greenwell H C, Jones W, Newman S P, et al. *Journal of Molecular Structure*, **2003**,**647**(15):75~83
- [8] Bravo-Suarez J J, Paez-Mozo E A, Oyama S T, et al. *Micro. & Meso. Mater.*, **2004**,**67**(1):1~17
- [9] Xu Z P, Zeng H C. *J. Phys. Chem. B*, **2001**,**105**(9):1743~1749
- [10] Trave A, Selloni A, Goursot A, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, **106**(47):12291~12296
- [11] FENG Tao(冯 桃), LI Dian-Qing(李殿卿), DUAN Xue(段雪). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2002**, **18**(8):1156~1160
- [12] Intissar M, Jumas J C, Besse J P, et al. *Chem. Mater.*, **2003**, **18**(11):4625~4632