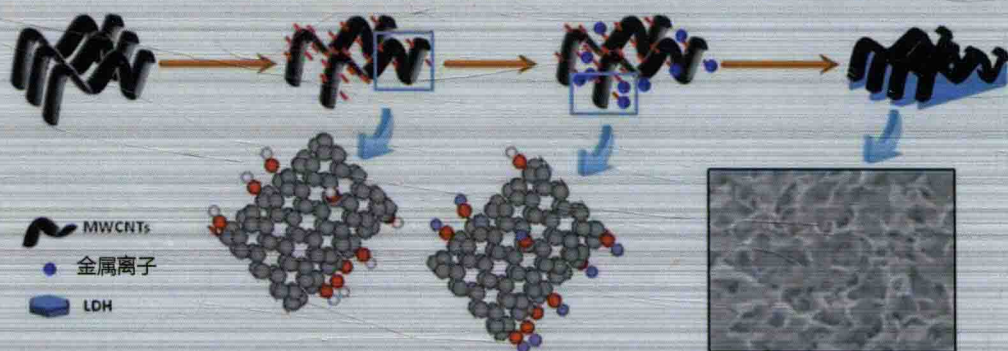


环境污染源头控制与生态修复系列丛书

阴离子黏土插层构建 与环境修复技术

吴平霄 黄柱坚 黎 雯 亢春喜 著



科学出版社

环境污染源头控制与生态修复系列丛书

阴离子黏土插层构建 与环境修复技术

吴平霄 黄柱坚 黎 雯 亢春喜 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书基于笔者研究团队近 10 年的研究成果,阐述了阴离子黏土复合材料的研究方法、构建方式和设计策略,结合环境修复技术的研究方向和应用发展趋势,介绍了阴离子黏土插层复合材料在吸附、高级氧化、生命物质、碳材料和新能源等方面的应用和发展前景。

本书可供矿物学、环境科学、材料科学、化学工程等专业和相关学科的科研工作者使用,也可作为大专院校相关专业师生的教材或课外读物。

图书在版编目(CIP)数据

阴离子黏土插层构建与环境修复技术/吴平霄等著. —北京:科学出版社,2016.3

(环境污染源头控制与生态修复系列丛书)

ISBN 978-7-03-047771-2

I. ①阴… II. ①吴… III. ①阴离子表面活性剂-研究 IV. ①TQ423.11

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 053010 号

责任编辑:耿建业 万群霞 / 责任校对:郭瑞芝

责任印制:张 倩 / 封面设计:耕者设计工作室

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京通州皇家印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2016 年 3 月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2016 年 3 月第一次印刷 印张:15 1/4

字数:300 000

定价:98.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

序

能源危机和环境污染是当今人类面临的两大难题,如何解决这两个问题给科研工作者带来了挑战。层状材料是一类具有结构性能多样性和很大开发空间的物质,因其具有独特的电学性能和大的比表面积而在传感、催化和能源存储应用中具有重要价值。层状材料的剥离及以剥离的纳米片为基本单元来构筑二维复合材料在近年来受到了极高的关注。层状氢氧化物(特别是层状双金属氢氧化物),作为层状材料中重要的一类,因其组成和性能的多样性,近年来成为层状材料中倍受关注同时也是研究火热的一类材料。以剥离的层状氢氧化物纳米片为基本单元来构筑的二维复合材料受到广泛的关注,此外可以通过不同途径合成基于层状氢氧化物的各种材料,如与石墨烯形成层状复合物等,这些材料具有丰富的性能,在环境和能源领域均具有重要的研究和应用价值。

相对于蒙脱石、高岭石等典型阳离子黏土矿物,阴离子黏土是由带正电荷的主体层板和层间阴离子通过非共价键的相互作用组装而成的层状化合物。阴离子黏土大多以层状双氢氧化物的形式存在,包括水滑石、类水滑石等。1842年瑞典学者 Circa 发现天然层状双氢氧化物(layered double hydroxides, LDHs)的存在,1942年 Feitknecht 等首次人工合成 LDHs,随着人们对此类化合物研究的深入,科学家发现 LDHs 具有特殊的层状结构、可调性的层间距、层板内阴离子数量与种类的多样性,以及与其他材料的生物相容性等特性,LDHs 被逐渐应用于多个领域,目前在催化、吸附、离子交换、化工、医药、农药、油田开发和功能环境材料中,受到越来越多的关注,同时近年来交叉学科领域的相互渗透,使其在磁光材料、功能高分子材料、光电材料等方面也有了新的研究与进展。

十多年来,华南理工大学吴平霄教授及其研究团队,在环境科学、环境地球化学、环境微生物学、材料学、物理化学和矿物学等多学科紧密结合的基础上,长期从事超强功能化黏土材料的研究与开发,特别是在毒害污染物的环境功能材料及环境地球化学行为等方面开展了大量研究工作,形成了丰富的学术积累。其主要成果有:①针对种类繁多的憎水性、持久性有机污染物在土壤中容易累积且难以降解的特点,利用阴离子黏土特殊的“记忆效应”,通过重构方法将纳米 TiO_2 固定在阴离子黏土的微孔中,使其与阴离子黏土形成交联的纳米片结构,有助于提高催化剂对憎水性难降解有机污染物的锁定作用,从而进一步促进催化剂对富集有机污染物的降解。②以阴离子黏土为前驱体,制备了具有尖晶石结构的混合金属氧化物,并发现其能彻底催化降解环境中的内分泌干扰物双酚 A。③合成了一系列比表面

积大、阴离子交换容量大、价格低廉且环境友好的阴离子黏土,并对其界面反应特性进行了系统的研究。④通过研究氨基酸分子、DNA 分子及多肽分子在其层间域的排布模式,发现水滑石对生命活性物质(氨基酸、肽、DNA 等)具有较强保护作用,可以抵抗重金属、有机污染物及降解酶对生命活性物质的毒害作用。这些研究成果为重金属及毒害性有机污染土壤修复提供了理论基础和技术保障。

该书是一部利用阴离子黏土修复环境污染及研制新型能源材料的专著。书中主要介绍了阴离子黏土的插层构建方法,以及其在环境吸附、高级氧化和新型能源材料等方面的应用和机理研究的相关成果,阐述了阴离子黏土与生命物质相互作用的机理,并对阴离子黏土在环境修复中的应用前景进行了展望。我认为,该书是国内在环境修复领域理论与实际紧密结合的一部优秀著作,该书的出版,对我国环境修复中阴离子黏土的广泛而有效的应用具有重要的学术价值和借鉴意义。

谢先德 院士

2015年9月18日于广州

前 言

阴离子黏土(anion clays)主要是对蒙脱石、蛭石等典型的阳离子黏土矿物而言的,阳离子黏土矿物,其层板往往带负电,其层间通过 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^{+} 、 Na^{+} 等阳离子来保持电荷平衡。而阴离子黏土恰恰相反,其层板往往带正电,其层间通过 CO_3^{2-} 、 Cl^{-} 、 NO_3^{-} 等来保持电荷平衡。其中,阴离子黏土大多以层状双氢氧化物的形式存在,也称水滑石、类水滑石。LDHs 具有化学成分多变、易于结晶和合成及结构正电荷密度大等特性,因而是诸多化学组分(如环境污染物)理想的赋存载体和阴离子交换吸附材料。正因为 LDHs 有如此多方面的优点,所以近年来引起了众多学者的关注,特别是 LDHs 在环境与能源领域的应用。

近 10 年来,LDHs 及其复合材料的构建研究发展迅速。开发 LDHs 与其他功能组分(如金属氧化物、碳纳米材料、生命物质和聚合物等)构建的复合材料,探索 LDHs 复合材料中 LDHs 与其他功能组分间的相互关系及其协同作用,将有利于扩展 LDHs 材料在环境与能源领域的应用。LDHs 的层间可调性和层板带电性等独特性质,以及其在吸附、高级氧化方面等所表现出的优异性能,同时决定了其相关复合材料的多样性及在环境应用的潜力。LDHs 的层间阴离子可与其他阴离子交换,可作为阴离子交换材料来使用;另外,可以将各种阴离子(如无机和有机阴离子及配合物阴离子等)通过离子交换引入 LDHs 层间,从而将目标阴离子固定在 LDHs 层间,这也是 LDHs 吸附阴离子的最重要吸附机理。LDHs 是一种具有层状结构的氢氧化物,具有光化学活性的金属元素,如镍、铁、钴、锰、铬、钛等,可通过共沉法,生成具有一定晶格结构且性质相对稳定的 LDHs。在医药方面,某些 LDHs 具有生物无毒性及生物惰性,可以作为一些药物、DNA 的载体,使药物更好地到达靶器官,从而提高药物的利用率并减少药物的用量。

本书立足于笔者研究团队近年来对 LDHs 材料的研究成果,首先简要介绍 LDHs 材料的基本情况以及一些相关特性、环境效应,重点总结近年来国内外对 LDHs 复合材料的构建方法。其次,结合现代谱学手段分析材料的微结构特征,并对 LDHs 在吸附、高级氧化、与生命物质的相互作用和与碳纳米材料的界面反应等方向应用进行整理和总结。最后,进一步总结 LDHs 材料目前的研究不足与有待突破的地方。

本书介绍的研究成果和本书的编写出版是在华南理工大学环境与能源学院吴平霄教授及其所指导的数届博士(包括黄柱坚、黎雯、亢春喜、王永燎等)和硕士研究生(包括张钱、唐旖旎、王小蓉、李斌等)的共同努力下完成的,数届研究生的科学

实验、学位论文及所发表的学术论文是本书的写作基础。全书共分为八章,由吴平霄、黄柱坚、黎雯、亢春喜负责总设计、整理、撰写和审校工作,参与本书资料收集与整理工作的还有琚丽婷、阮博、祝雅杰、杨珊珊、李丽萍等博士和硕士研究生。

本书的研究成果是国家自然科学基金面上项目“功能化石墨烯/黏土矿物复合材料的界面构建与强化光电催化机理研究(41472038)”“有机污染土壤降解菌/黏土矿物界面反应及其环境效应研究(41273122)”“表生环境中 DNA/黏土矿物界面反应特性及微结构变化研究(41073058)”“红壤中聚羟基交联黏土对毒害有机物锁定机理及可见光催化降解研究(40973075)”资助的主要成果之一,也包含广东省科技计划项目“功能化黏土复合材料修复珠三角重金属污染农田土壤技术开发(2014A020216002)”“持久有机污染土壤可见光光催化原位修复技术开发(2008B030302036)”、中央高校基本科研业务费培育项目“固定化-光催化联合修复有机/重金属复合污染土壤理论与技术研究(2015ZP007)”等项目资助的部分成果,特此感谢。

最后特别感谢俄罗斯科学院谢先德院士为本书作序。

由于笔者水平及目前的认识程度有限,本书尚有不足之处,恳请广大读者批评指正。

作 者

2015 年 9 月

目 录

序

前言

第 1 章 阴离子黏土化学组成和性质	1
1.1 引言	1
1.2 LDHs 的结构特征	2
1.2.1 主体层板化学组成及特性	3
1.2.2 层间客体分子组成及特性	4
1.3 LDHs 的性质	5
1.3.1 酸碱性	5
1.3.2 热稳定性	5
1.3.3 记忆效应	6
1.3.4 层间阴离子的可交换性	6
1.3.5 层板化学组成的可调控性	6
1.3.6 晶体尺寸及分布的可调控性	7
参考文献	7
第 2 章 阴离子黏土的环境效应	10
2.1 LDHs 与污染物之间的吸附作用	10
2.2 LDHs 对污染物的催化降解作用	11
2.3 超级电容器	13
2.4 LDHs 与生命物质的相互作用	13
参考文献	18
第 3 章 阴离子黏土的插层构建方法	21
3.1 插层法	21
3.1.1 络合铁插层 LDHs 的制备	22
3.1.2 络合铁插层 LDHs 的结构特征	22
3.2 固定法	29
3.3 层离/自装配法	32
3.3.1 具三明治结构的石墨烯/LDHs 复合材料	32
3.3.2 具三明治结构的石墨烯/LDHs 复合材料的制备	32
3.4 原位生成法	33

3.4.1 原位生成法制备 CNTs/LDHs 复合材料	33
3.4.2 原位生成法制备 CNTs/LDHs 复合材料的结构特征	33
3.5 原位聚合法	35
参考文献	36
第 4 章 阴离子黏土在环境吸附方面的应用及机理研究	39
4.1 吸附机理	39
4.1.1 表面静电吸附作用	39
4.1.2 离子交换	39
4.1.3 LDO 结构记忆效应	40
4.2 阴离子黏土对有机污染物的吸附研究	41
4.2.1 对酚类的吸附	41
4.2.2 对农药的吸附	42
4.2.3 对阴离子表面活性剂的吸附	42
4.2.4 表面活性剂改性 LDHs 对疏水性有机物的吸附	43
4.2.5 LDHs 对染料的吸附	44
4.3 阴离子黏土对无机阴离子的吸附研究	55
4.3.1 对硼的吸附	55
4.3.2 对 Cr 的吸附	56
4.3.3 对 As 的吸附	57
4.3.4 对 Se 的吸附	58
4.3.5 对硝酸根离子的吸附	59
4.3.6 对磷酸根离子的吸附	60
4.3.7 对 $S_2O_3^{2-}$ 的吸附	61
4.3.8 对 SCN^- 的吸附	62
4.3.9 对卤素的吸附	63
4.4 阴离子黏土对金属阳离子的吸附研究	67
参考文献	68
第 5 章 阴离子黏土在高级氧化方面的应用及机理研究	71
5.1 煅烧 NiZnAl-LDHs 作光催化剂	71
5.1.1 煅烧 NiZnAl-LDHs 的结构特征	71
5.1.2 煅烧 NiZnAl-LDHs 的可见光催化性能	73
5.2 煅烧 ZnAlTi-LDHs 作光催化剂	79
5.2.1 煅烧 ZnAlTi-LDHs 的结构特征	79
5.2.2 煅烧 ZnAlTi-LDHs 的可见光催化性能	80
5.3 SDS-LDHs/ TiO_2 复合物光催化降解 DMP	85

5.4	石墨烯/LDO 纳米复合材料作为光催化剂	91
5.5	络合铁插层 LDHs 复合材料作为光助异相 Fenton 催化剂	96
5.6	煅烧 CoMoAl-LDHs 材料活化过硫酸盐降解 BPA	103
5.7	CNTs/LDO 复合材料活化过硫酸盐降解 BPA	119
5.7.1	CNTs-LDO/Oxone 降解 BPA 的反应活化能	122
5.7.2	CNTs-LDO 的稳定性	123
	参考文献	124
第 6 章	阴离子黏土与生命物质的相互作用研究	128
6.1	引言	128
6.2	LDHs-DNA 复合体的构建及其特性研究	129
6.2.1	DNA 简介	129
6.2.2	LDHs-DNA 复合体的构建	131
6.3	LDHs-氨基酸复合体的构建及其特性研究	143
6.3.1	氨基酸简介	144
6.3.2	LDHs-氨基酸复合体构建	145
6.4	小结	158
	参考文献	159
第 7 章	阴离子黏土与碳材料的界面反应及应用	163
7.1	引言	163
7.2	碳/LDHs 复合材料的构建方法	164
7.2.1	自组装法制备碳/LDHs 复合材料	165
7.2.2	原位生长法制备碳/LDHs 复合材料	168
7.3	石墨烯/LDHs 复合材料的构建及其光催化性能研究	175
7.3.1	自组装法制备石墨烯/LDHs 复合材料及其光催化性能研究	176
7.3.2	原位生长法制备石墨烯/LDHs 复合材料	185
7.4	碳纳米管/LDHs 复合材料的构建及应用	190
7.5	富勒烯/LDHs 复合材料的构建	201
	参考文献	202
第 8 章	阴离子黏土用于新型能源材料	209
8.1	引言	209
8.2	LDHs 用做超级电容器材料	209
8.2.1	超级电容器简介	209
8.2.2	LDHs 作为超级电容器材料的工作原理	210
8.2.3	LDHs 在超级电容器中的应用研究	211
8.3	LDHs 在燃料电池中的应用	217

8.3.1 燃料电池简介	217
8.3.2 LDHs 用做燃料电池阳极材料	218
8.3.3 LDHs 用做燃料电池阴极材料	221
8.3.4 LDHs 用做燃料电池质子膜	223
8.4 LDHs 在锂离子电池中的应用	226
8.4.1 锂离子电池简介	226
8.4.2 以 LDHs 为前驱体制备锂离子电池电极材料	227
8.4.3 LDHs/石墨烯复合材料在锂电池中的应用	231
参考文献	232

第 1 章 阴离子黏土化学组成和性质

1.1 引言

作为自然界中天然存在的含量较少的一类黏土矿物,阴离子黏土主要包括水滑石(hydrotalcite)和类水滑石(hydrotalcite-like),其主体一般由两种金属的氢氧化物构成,且具有层状结构,因此又被称为层状双羟基复合金属氧化物^[1]。LDHs的插层化合物被称为插层水滑石。水滑石、类水滑石及插层水滑石统称为水滑石类材料(LDHs)。自 1842 年天然 LDHs 矿物被首次发现起,LDHs 的研究发展已具有一百多年的历史,但直到最近几十年 LDHs 才引起学者的极大关注。1942 年,Feitknecht 和 Gerber^[2]首次通过混合金属盐溶液与碱金属氢氧化物反应合成了 LDHs,并提出双层结构的设想。1968 年,Allmann^[3]测定了 LDHs 单晶的结构,首次确定 LDHs 具有层状结构。20 世纪 70 年代,Miyata 和 Kumura^[4]详细研究了 LDHs 的结构特征,并探索了其作为新型催化材料在催化领域应用的可能性;Taylor^[5]证实 LDHs 是一种性能优良的催化剂及催化剂载体。20 世纪 80 年代,Reichle^[6]指出 LDHs 及其焙烧产物双金属氧化物(layered double oxide,LDO)在酸碱催化、氧化还原反应过程中具有重要的应用价值。自 20 世纪 90 年代以来,由于 LDHs 具有独特的阴离子可交换性能和灵活多变的层状晶体结构,LDHs 的研究已引起国际相关领域的极大关注。例如,在碱催化、加氢、缩聚及醇类转化等有机反应中,LDHs 都具有较高的催化活性及选择性^[7~9]。近年来,随着现代分析技术及测试手段的不断提高和交叉学科研究领域的拓展,有关 LDHs 的研究工作获得了进一步的理论支持。LDHs 层板之间可以容纳不同类型的阴离子,主体层板内存在强共价键,而层间则是一种较弱的相互作用力,主体与客体间通过静电作用、氢键及范德华力等作用而结合,从而形成无机-有机主客体超分子杂化物^[1]。此类材料独特的结构及物理化学特性使其兼备插层客体和 LDHs 主体的许多优势,因此,LDHs 在功能高分子材料、离子交换、吸附、催化、医药、生物、电化学、光化学及军工材料等诸多领域均展示出极为广阔的应用前景,已越来越受到国内外学者的关注。

1.2 LDHs 的结构特征

作为阴离子层状黏土材料,LDHs 是由带正电荷主体层板与层间客体阴离子堆积而成的化合物^[1]。LDHs 的典型组成为 $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,其结构类似于水镁石 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,通过 MgO_6 八面体公用棱边形成主体层板^[10]。其中,层板上的 Mg^{2+} 可被半径相似的 Al^{3+} 同晶取代,使得主体层板带正电荷,此时层间阴离子 CO_3^{2-} 可与层板正电荷平衡,最终使得 LDHs 整体呈现电中性。LDHs 的结构如图 1-1 所示。

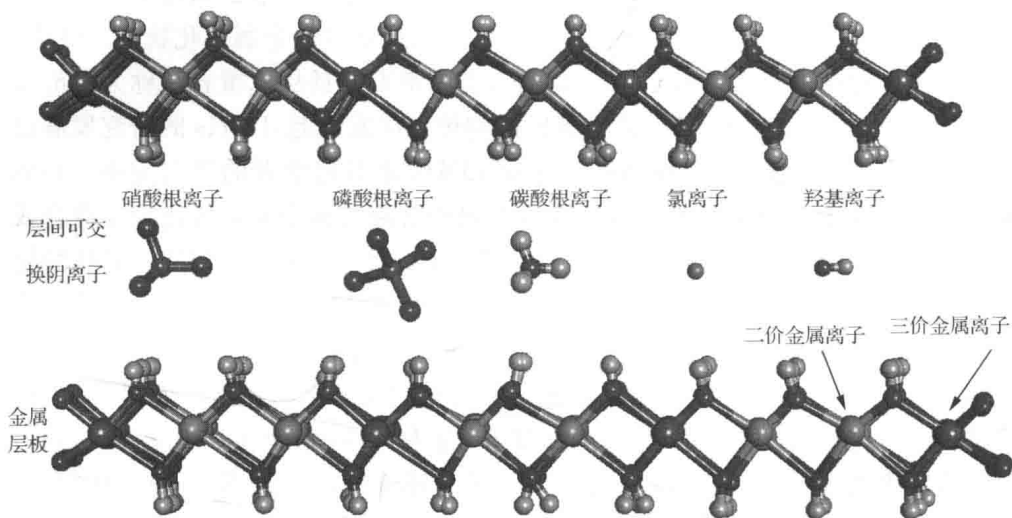


图 1-1 LDHs 结构示意图

此外,LDHs 层间会存在少量结晶水,可在不破坏 LDHs 层状结构的前提下加以去除^[5]。LDHs 的化学组成通式为 $[\text{M}_{1-x}^{2+}\text{M}_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}(\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 。式中, M^{2+} 和 M^{3+} 分别为位于主体层板上的二价与三价金属阳离子; x 为 $\text{M}^{3+}/(\text{M}^{2+} + \text{M}^{3+})$ 的物质的量比值,代指层板电荷密度; A^{n-} 为带有 n 个负电荷的层间阴离子; m 为层间结晶水的物质的量,其值可由 $m = 1 - Nx/n$ 得到(式中, N 为阴离子占据的位置数目; n 为阴离子的电荷数)。在主体层板中,二价金属阳离子 M^{2+} 可在一定比例范围内被离子半径相近的三价金属阳离子 M^{3+} 同晶取代,导致主体层板带正电荷;在 LDHs 层间,存在可交换的客体 A^{n-} 阴离子,其与层板正电荷相平衡,使得 LDHs 的主客体结构呈现电中性。因 LDHs 主体层板与层间客体阴离子或层间水之间的结合主要依靠弱化学键,所以在一定条件下位于层间的结晶水和阴离子可以断旧键、成新键,可在层间自由移动,这使得 LDHs 层间阴离子具有交换性。

1.2.1 主体层板化学组成及特性

LDHs 的主体层板化学组成及特性是与其层板金属阳离子属性、层板电荷密度等因素密切相关的。一般而言,只要 M^{2+} 和 M^{3+} 的离子半径与 Mg^{2+} 的相似,就可以进入 LDHs 层板,形成新的 LDHs 化合物^[11]。但由于 Be^{2+} 半径相对水镁石八面体层板太小,而 Ca^{2+} 和 Ba^{2+} 半径太大,难以形成稳定的八面体结构单元,而只能形成其他结构的物相^[10]。构成 LDHs 主体层板常见的 M^{2+} 有 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Mn^{2+} 等,而 M^{3+} 有 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Sc^{3+} 和 V^{3+} 等。同时,主体层板含稀土和贵金属元素(La、Rh 和 Ru)的 LDHs 也已合成出来^[12, 13]。一些 M^{2+} 和 M^{3+} 的离子半径值见表 1-1^[14]。这些 M^{2+} 和 M^{3+} 可进一步有效组合,形成二元、三元甚至四元的 LDHs^[15~18]。此外,一价(M^+)和三价金属离子(M^{3+})也可构成主体层板,如 $[LiAl_2(OH)_6]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot MH_2O$ ^[19]。常见 LDHs 矿物如表 1-2 所示^[20]。

表 1-1 金属阳离子半径 (单位:Å)

M ²⁺ 半径									
Be	Mg	Cu	Ni	Co	Zn	Fe	Mn	Cd	Ca
0.30	0.65	0.69	0.72	0.74	0.74	0.76	0.80	0.97	0.98

M ³⁺ 半径									
Al	Ga	Ni	Co	Fe	Mn	Cr	V	Ti	In
0.50	0.62	0.62	0.63	0.64	0.66	0.69	0.74	0.76	0.81

注: 1Å=10⁻¹⁰m。

表 1-2 常见的 LDHs 矿物

二价阳离子(M ²⁺)	三价阳离子(M ³⁺)	化学式	名称
Mg	Al	Mg ₆ Al ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ ·4H ₂ O	水滑石
Mg	Al	Mg ₆ Al ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ ·4H ₂ O	水镁铝石
Mg	Fe	Mg ₆ Fe ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ ·4.5H ₂ O	碳酸镁铁矿
Mg	Fe	Mg ₆ Fe ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ ·4.5H ₂ O	水硅铁石
Mg	Cr	Mg ₆ Cr ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ ·4H ₂ O	碳酸镁铬矿
Ni	Fe	Ni ₆ Fe ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ ·4H ₂ O	陨菱铁镍矿
Mg	Mn	Mg ₆ Mn ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ ·4H ₂ O	羟碳锰镁矿
Mg	NiFe	Mg ₆ (Ni,Fe) ₂ (OH) ₁₆ (OH) ₂ ·2H ₂ O	未命名

在一定范围内,改变 M^{2+} 与 M^{3+} 的物质的量配比可导致层板化学组成发生变化,进而影响层板电荷密度、层板化学特性,甚至产物的纯净程度等。一般认为层

板电荷密度(上文提及的 x 值)在 0.1~0.5 就可得到 LDHs,但诸多研究指出欲要合成单相、高结晶度的 LDHs, x 必须满足 $0.2 \leq x \leq 0.33$ ^[10, 21],在此区间内,随 x 值增大,层板中 M^{3+} 含量增多,层板电荷密度增大,主体层板与层间阴离子的静电引力作用加强。当 x 值超出 0.1~0.5 时,氢氧化物或不同结构的其他物相就可能出现。

1.2.2 层间客体分子组成及特性

因 LDHs 特殊的结构特征, M^{3+} 同晶取代层板 Mg^{2+} 的结果是导致单元层中正电荷增多,因此需从环境中引入阴离子进入 LDHs 层间以平衡层板正电荷,使得 LDHs 保持电中性,维持稳定的晶型结构。利用 LDHs 主体层板结构及层间阴离子的可调变性,采用插层或离子交换方式,可改变 LDHs 层间离子种类及数量,从而使其整体性能发生显著变化。

可形成 LDHs 的阴离子基团包括以下六类物质。

(1) 无机阴离子: F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 ClO_3^- 、 IO_3^- 、 $H_2PO_4^-$ 、 CO_3^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 $S_2O_3^{2-}$ 、 HPO_4^{2-} 、 WO_4^{2-} 、 CrO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 等。

(2) 有机阴离子: 如甲酸根、十二烷基磺酸根、罗丹明 B 离子、头孢唑啉离子等^[22~25]。

(3) 配合物阴离子: $NiCl_4^{2-}$ ^[26]、 $Fe(CN)_6^{4-}$ ^[27]、 $Zn(BPS)_4^{4-}$ 和 $Ru(BPS)_3^{3-}$ ^[28] 等。

(4) 同多酸和杂多酸阴离子: $Mo_7O_{24}^{6-}$ 与 $V_{10}O_{28}^{6-}$ ^[29]、 $PW_{11}CuO_{39}^{6-}$ ^[30]、 $SiW_9V_3O_{40}^{7-}$ ^[15] 等。

(5) 层状化合物: $[MgAl(OH)_6]^-$ 等^[31]。

(6) 生物活性物质: 氨基酸^[32~34]、脱氧核糖核酸(deoxyribonucleic acid, DNA)和三磷酸腺苷(adenosine-triphosphate, ATP)^[35, 36] 等。

一般而言,层间阴离子尺寸、数量、价态、阴离子与主体层板羟基的键合强度决定了 LDHs 层间距与层间空间的大小^[1]。层间无机阴离子不同,导致 LDHs 层间距(basal spacing)不同(表 1-3)。而对于插层有机阴离子而言,层间距与其碳链长度呈线性增长关系,有机碳链越长,LDHs 层间距越大^[14]。

表 1-3 常见无机阴离子的 LDHs 层间距

(单位: nm)

OH^-	CO_3^{2-}	F^-	Cl^-	Br^-	I^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	ClO_4^-
0.755	0.765	0.766	0.786	0.795	0.816	0.879	0.858	0.920

LDHs 层间阴离子排列方式对其结构及性能可产生较大影响。阴离子在层间以多种排列方式在层间定位,如以单、双层方式排列,或以垂直或一定角度方式排列,这主要受阴离子种类、大小及亲、疏水性质影响^[37]。此外,阴离子在层间的排列方式也会对 LDHs 层间距大小产生明显影响。

1.3 LDHs 的性质

LDHs 特殊的晶体结构特征主要是由层板的元素属性、层间阴离子的种类及数量、层间水数量及层板堆积方式决定,从而使得 LDHs 具有诸多特殊的理化性能。

1.3.1 酸碱性

LDHs 的酸碱性与其层板上阳离子及层间阴离子密切相关。LDHs 层板由二价、三价金属与氧所形成的八面体公用棱边构成,层板表面含有羟基等碱性位^[6],使得 LDHs 具有碱催化和吸附酸的能力,可作为碱催化剂与酸吸附剂。LDHs 碱性的强弱与组成中的二价金属元素所形成的氢氧化物碱性强弱基本一致^[38],因此其表观碱性比较小。而经高温煅烧后,其焙烧产物 LDO 则可呈现出更强的碱性^[5]。此外,LDHs 也具备酸性特征,其酸性强弱与二价金属元素碱性及三价金属元素酸性大小相关^[39]。同时,层间阴离子种类及数量也影响着 LDHs 的酸性大小——当阴离子共轭酸酸性较强时,LDHs 整体呈酸性;当阴离子共轭酸酸性较弱时,LDHs 整体呈碱性。一般情况下,LDHs 呈现出弱碱性,因此,可稳定地存在于碱性环境中。

1.3.2 热稳定性

LDHs 层板内金属离子与羟基之间的共价键作用强烈,层板与层板间存在相对较弱的氢键与库仑力,以上作用力使 LDHs 具有一定的热稳定性。一般来说,主体层板与层间阴离子间相互作用力越大,二价与三价金属的物质的量比值越低,层间阴离子自身的热稳定性越高,LDHs 的热稳定性就越高^[40]。

对于层间为无机阴离子的 LDHs 而言,其热稳定性相差不大,依元素组成不同而略呈现差异^[41, 42]。通常地,该类 LDHs 的热分解过程大致包括脱除物理吸附水、脱除层间水、层板羟基脱水、层间阴离子脱除和新物相形成等过程^[41, 43]。以碳酸根型 LDHs 为例,当在空气氛围中加热温度低于 220℃时,仅失去层板吸附水与层间结晶水,其结构没有受到影响;当加热温度达到 250~450℃时,层板内共价键断裂,发生羟基脱水反应,同时层间碳酸根离子转变为 CO₂ 而脱除,层状结构坍塌^[10];当温度持续升高到 450~550℃时,脱水比较完全,生成较为稳定的镁铝双金属氧化物,此时孔体积及比表面积均增大,且形成酸碱中心;当温度达到 600℃以上时,金属氧化物烧结,表面积降低,孔体积减小,同时形成较为稳定的 MgO 和 MgAl₂O₄ 等尖晶石化合物。

对于层间为有机阴离子的 LDHs 来说,其结构相对无机阴离子插层较为稳

定,热分解过程相对复杂,主要原因在于层间有机阴离子自身存在热稳定性差异。但是其热分解过程也可分为三步:第一步在室温(约 25℃)~200℃,主要是表面物理吸附水与层间结合水的脱除;第二步主要在 200~600℃,主要是层板羟基的脱除,层间有机阴离子的分解,主体层板的塌陷;第三步在温度高于 600℃后,主要是层间积碳的进一步分解燃烧,尖晶石相的形成。

1.3.3 记忆效应

所谓 LDHs 的“记忆效应”,是指在一定条件下,将 LDHs 在某一温度下热分解而形成的焙烧产物 LDO 加入含有某种阴离子的溶液介质中,其结构可部分恢复到具有有序层状结构的 LDHs^[44],但结晶度较之前会有所降低^[45]。利用这一性质,LDHs 的烘焙产物 LDO 可用做阴离子吸附剂。被吸附的阴离子半径越小,恢复后的 LDHs 的层间距越小;阴离子价态数越高,越易进入 LDHs 层间。但“记忆效应”与 LDHs 热分解温度密切相关,当温度过高时,煅烧产物无法恢复至 LDHs 结构。一般地,焙烧温度在 500℃以内,结构的恢复是可能的,以 Mg-Al-LDHs 为例,其在 500℃内的焙烧产物接触到水后,其结构可以部分恢复到具有有序层状结构的 LDHs;但当温度超过 600℃时,则形成具有尖晶石结构的焙烧产物,该过程具有不可逆性,其层状结构无法恢复。

1.3.4 层间阴离子的可交换性

由于 LDHs 的结构特征,三价金属阳离子同晶取代层板二价金属离子,导致层板带正电荷,为维持 LDHs 的电中性,各类阴离子如无机和有机阴离子、同多和杂多阴离子及金属配合物阴离子通过离子交换引入层间。此时,LDHs 层间距、比表面积及表面电荷均随层间阴离子种类的改变而发生变化。层间阴离子的可交换性取决于它们自身的理化性质(如种类及电荷密度等)。一般而言,电荷越高、半径越小,交换能力越强。据报道,无机阴离子交换能力强弱顺序为 $\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{HPO}_4^{2-} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^-$ ^[46]。由此可知,高价阴离子易于交换而进入水滑石层间,低价阴离子则易于被交换出来。因此,利用 LDHs 层间阴离子的可交换性,可将功能性阴离子引入层间,实现分子设计,合成不同类型的 LDHs,进而实现新型 LDHs 复合功能材料的构建。

1.3.5 层板化学组成的可调控性

LDHs 层板由 M^{2+} 、 M^{3+} 与氧所形成的八面体组成,一般而言,当金属阳离子具有适宜的离子半径和电荷数,即可发生同晶取代,取代 LDHs 层板组成中的与上述金属阳离子离子半径相近的 M^{2+} 和 M^{3+} ,构建新的 LDHs 层板,从而形成新的 LDHs 化合物。同时,改变层板中 M^{2+} 和 M^{3+} 的配比,可改变 LDHs 层板电荷