ZnAl-LDHs热致拓扑转变的理论及实验研究

孟庆婷, 鄢红*

化工资源有效利用国家重点实验室, 北京化工大学, 北京 100029

*通讯作者, E-mail: yanhong@mail.buct.edu.cn

收稿日期: 2016-11-25; 接受日期: 2017-03-02; 网络版发表日期: 2017-03-30

国家重点基础研究发展计划(编号: 2014CB932101)和国家自然科学基金(编号: 21627813)资助项目

摘要 层状复合金属氢氧化物(LDHs)材料具有纳米尺度的二维层状结构. 其晶体结构在煅烧的条件下可发生热致拓扑转变, 利用此性质可以LDHs为前驱体制备高分散催化剂. 本文采用基于密度泛函的第一性原理分子动力学模拟方法并结合热重分析(TG-DTA)研究了ZnAl-LDHs在升温过程的拓扑转变机理. 通过TG-DTA数据明确了发生分解反应的两个关键性温度273和800℃, 并在这两个温度进行模拟. 在273℃, 模拟了LDHs层间阴离子分解及层板脱羟基过程中金属离子的迁移机理, 结果表明, 层间阴离子 CO_3^{2-} 通过与主体层板作用形成单齿配体进行分解, 产物水分子先于 CO_2 释放到层间区域内. 此时LDHs层板结构已经坍塌, 金属离子在层板方向及垂直层板方向都发生了显著的迁移, 拓扑不变量(层板方向迁移度)变化明显. 因此, ZnAl-LDHs不存在记忆效应. 在800℃, 模拟发现LDHs结构已经完全坍塌, 生成了多孔性的混合金属氧化物, 与文献实验结果相符合. 本文从原子水平上理解了LDHs整个结构从分解的起始阶段到完全脱水的演变过程, 并解释了ZnAl-LDHs没有记忆效应的原因, 为认识LDHs热致拓扑转变机理, 设计高分散催化剂提供了有益的理论信息和指导.

关键词 ZnAl-LDHs, 热分解, 拓扑转变, 分子动力学模拟, 密度泛函理论

1 引言

层状复合金属氢氧化物(layered double hydroxides, LDHs)是一类阴离子黏土, 其分子表达式为 $[\text{M}^{\text{II}}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x(\text{OH})_2]^{x+}(\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, M^{II} 为2价金属阳离子, M^{III} 为3价金属阳离子, A^{n-} 是带有 n 个负电荷的阴离子; x 是 $\text{M}^{\text{III}}/(\text{M}^{\text{II}}+\text{M}^{\text{III}})$ 的摩尔比; m 为结晶水量. 其中2价金属离子一般有 Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 等, 3价金属离子包括 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{3+} 、 Co^{3+} 等. LDHs的三维晶体结构是由二维层板纵向有序排列形成的, 具有独特的层间阴离子可交换

性和层板阳离子可调配性, 因此在吸附、日用化工、催化、离子交换、合成材料、环境保护和超导等方面具有巨大的发展潜力, 已成为国内外研究热点^[1-5].

近年来, LDHs结构在高分散催化剂制备中的作用引起了广泛关注^[6,7]. LDHs的层板结构中, 金属离子以 MO_6 八面体构型均匀分散在层板中, 在以LDHs为前驱体制备高分散催化剂的过程中, 均需要加热焙烧. 在加热过程中, 如果能够保持LDHs的金属离子在二维分布上的均匀性, 则可能制得稳定性良好、活性中心高度分散的催化剂. 因此LDHs的结构热致拓扑转变在高分散性催化剂的制备中起着至关重要的作用^[8-12].

引用格式: 孟庆婷, 鄢红. ZnAl-LDHs热致拓扑转变的理论及实验研究. 中国科学: 化学, 2017, 47: 493-502

Meng Q, Yan H. Theoretical and experimental study on the topotactic transformation mechanism of Zn-Al layered double hydroxides. *Sci Sin Chim*, 2017, 47: 493-502, doi: [10.1360/N032016-00205](https://doi.org/10.1360/N032016-00205)

所谓拓扑转变反应是指同一反应中的反应晶体和产物晶体存在着至少一种晶体结构上的等价关系^[13]。近年来,拓扑学已经应用于诸多学科领域。在化学领域,20世纪60年代初,Wasserman就将拓扑学理论与化学联系起来,创建了拓扑化学,后人又将拓扑化学发展并应用于电池、光敏、催化等多个领域^[12,14,15]。在LDHs材料方面,He等^[8]利用NiAl-LDHs为前驱体,通过原位还原的方法制备了高活性、高分散性且具有面缺陷的Ni催化剂,该催化剂在CO₂的甲烷化反应中表现出了良好的催化活性。徐^[15]研究了LDHs拓扑转变制备复合金属氧化物在气敏传感中的协同作用,利用水滑石拓扑转变效应以实现拓扑转变中晶面选择生长以及气敏传感性能的提高。Li等^[12]利用LDHs为前驱体制备了NiIn双金属催化剂,实现了催化剂分散中心的高分散和高稳定性。虽然前人对以LDHs为前驱体制备纳米催化剂做了诸多研究,但LDHs的热分解机理及其热分解时的结构演化过程仍不够清晰,限制了以LDHs为前驱体制备高分散、高活性的催化剂的进一步发展。此外,LDHs结构在一定的温度烧结失去层间水、阴离子和羟基,形成混合金属氧化物,该氧化物暴露于水和阴离子环境中,LDHs层状结构可以恢复,称为结构记忆效应。利用此效应可以制备多种无机或有机离子插层的LDHs结构^[16]。LDHs结构记忆效应也同时影响着催化剂的制备,因为LDHs结构的煅烧和恢复的循环会影响催化剂的活性^[17]。因此,对LDHs热致结构拓扑转变机理和结构记忆效应的深入研究及探讨具有经济和科学上的双重意义。

前人的实验已表明,绝大部分LDHs的热分解一般包括4个阶段^[18-21]。第1阶段是LDHs表面吸附水分子和层间水分子的蒸发;第2阶段是层间阴离子的分解;第3阶段是层板的脱羟基;第4阶段是混合金属氧化物的生成^[22,23]。大量工作均是从实验的角度对LDHs的上述热分解阶段的性质进行研究^[18-20]。例如,Zhao等^[24]通过实验的方法研究了ZnAl-LDHs的热分解机理,发现当在300℃煅烧时,ZnO会在[10 $\bar{1}$ 0]晶面的方向上呈二维扩张的方式生长,当加热到500~800℃时,ZnAl-LDHs会转变成ZnO/ZnAl₂O₄混尖晶石结构。Cherepanova等^[25]发现MgAl-, NiAl-LDHs在800℃的最终分解产物的结构存在差异性,MgAl-LDH的热分解产物结构具有缺陷性,是由八面体配位的MgO相和八面体配位与四面体配位相混合的尖晶石相MgAl₂O₄组

成,NiAl-LDH的热分解产物具有类似三明治的结构,是由Al掺杂的NiO相和尖晶石相NiAl₂O₄组成。Ferreira等^[26]通过实验的方法主要研究了MgFe-LDH的热分解和记忆效应,结果发现,该水滑石在300℃层状结构已经坍塌,500℃生成MgO和MgFe₂O₄尖晶石相,层间阴离子通过生成单齿配体进行分解,且该水滑石的结构记忆效应取决于煅烧温度和Mg/Fe的摩尔比。虽然这些工作能够从宏观上说明LDHs的热分解过程及其产物,但是,从分子结构的角对这一过程内在机理和科学本质阐述的报道却极少,其中是否存在结构拓扑转变,是否每一种LDH都具有相同的热分解机制及记忆效应也尚不明确^[24]。

随着理论的发展,分子模拟方法因其可以对材料内部分子的运动规律进行分析,弥补了实验上的不足,在LDHs的研究中占据了越来越重要的位置^[22,27,28]。Costa等^[22]通过密度泛函理论(density function theory, DFT)模拟的方法,研究了MgAl-LDH在25~350℃的热分解机理,发现层间阴离子碳酸根会以单齿配体为中间体的形式进行分解,该研究对于LDHs的初步分解有了一定的认识。此外,在研究混合金属氧化物重组成层状LDH结构的过程中也会经常使用DFT动力学模拟的方法^[29-31]。但这些工作仍未清晰地描述LDH拓扑转变的机理、拓扑转变过程中金属原子的分布规律和LDHs的记忆效应。

在前期工作中,本课题组^[27]采用实验与理论模拟相结合的方法验证了Mg₂Al-CO₃-LDH的碳酸根离子是通过单齿配体进行分解、Mg₂Al-CO₃-LDHs的热致拓扑转变过程、以及Mg₂Al-CO₃-LDHs的记忆效应和金属原子在拓扑转变过程中的分布规律。前人的研究工作大都研究的MgAl-LDHs的拓扑转变机理以及记忆效应,对于ZnAl-LDHs的拓扑转变机理研究尚无报道。

本文采用基于DFT的动力学模拟的方法,研究了Zn₂Al-CO₃-LDHs在273和800℃的热分解过程中的结构变化,包括层间阴离子的活化、金属原子的分布、层板分解的机理及记忆效应。273℃的模拟结果表明,Zn₂Al-CO₃-LDHs在层间阴离子的分解之后,层板结构已经坍塌,金属阳离子的迁移度(金属离子偏离其初始位置的程度)无论是在平行于层板方向上还是在垂直于层板方向都具有很大的数值,表明了Zn₂Al-CO₃-LDHs在273℃结构的不稳定性,同时发现Zn₂Al-CO₃-LDHs并不具有记忆效应。在800℃的模拟发现,水滑石结构

已经完全坍塌, 且此时会生成多孔的生成物, 与文献实验结果相符^[8,25,26].

2 研究方法

2.1 实验部分

2.1.1 ZnAl-LDH制备

ZnAl-LDH采用尿素法制备^[9,32], 生成的晶体具有晶粒尺寸大、晶型相对完美等特点. 制备时将0.005 mol/L的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 0.01 mol/L的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和0.5 mol/L的尿素一起溶解在150 mL的去离子水中, 然后置入以聚四氟乙酸(特氟龙)为内胆的不锈钢反应釜中. 接着将反应釜密封并利用水热法在110℃加热处理24 h. 反应后通过高速离心可获得沉淀物, 然后使用去离子水和无水乙醇对其进行反复冲洗, 在60℃环境中干燥12 h, 即制得 $\text{Zn}_2\text{Al}-\text{CO}_3\text{-LDHs}$ 晶体粉末.

2.1.2 ZnAl-LDH焙烧处理

将制备的 $\text{Zn}_2\text{Al}-\text{CO}_3\text{-LDHs}$ 粉末在空气中从100℃焙烧6 h至800℃, 升温速率为2℃/min. 焙烧温度超过400℃之后, 会逐渐出现混合金属氧化物相.

2.1.3 表征

热重分析数据以及TG-DTA曲线通过Beifen PCT-IA仪器(北京光学仪器厂, 中国)获得, 温度范围设置为30~850℃.

2.2 模拟部分

$\text{Zn}_2\text{Al}-\text{CO}_3\text{-LDHs}$ 晶体结构模型根据已有的文献数据建立^[33]. 超晶胞模型选择为 a -、 b -、 c -轴方向上的 $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3} \times 1$, 该模型的每个八面体六配位的主体层板中包含8个 Zn^{2+} 离子、4个 Al^{3+} 离子、24个氢氧根基团、2个客体 CO_3^{2-} 离子和6个水分子分布在层间区域内, 模型的组成为 $\text{Zn}_8\text{Al}_4(\text{OH})_{24} \cdot 2\text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (图1), 由于2价金属与3价金属最常见的摩尔比为2, 且包含了足够的锌原子和铝原子(每一层中至少包含2个铝原子)用以研究金属原子的迁移机制, 因此模型的 Zn/Al 的摩尔比选择为2. 模型的堆积方式为 $\text{P}\bar{3}\text{m}1$, 初始的晶胞参数为: $a=b=10.65 \text{ \AA}$, $c=7.58 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=60^\circ$.

2.2.1 模拟细节

本文使用了Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP)软件包, 对LDHs结构进行了基于DFT的分子

图1 ZnAl-LDHs 的侧视图(a)和顶视图(b) (白色: H; 深灰色: C; 红色: O; 灰色: Zn; 粉红色: Al) (网络版彩图)

动力学模拟计算^[22,34,35]. 在DFT计算中, 采用了GGA (generalized gradient approximation)^[36,37] 交互关联函数和PAW (projector augmented wave)^[38,39] 赝势, 动态能量截断值设置为400 eV; 自洽(SCF)迭代计算过程中的能量收敛的判断阈值设置为 1.0×10^{-5} eV; 结构优化过程中的能量收敛判据为 1.0×10^{-2} eV; 布里渊区的 k -point 设置为 $1 \times 1 \times 1$. DFT动力学模拟的系综选择正则系综(NVT系综). 据文献报道, 一般DFT动力学模拟在5 ps内, 体系可以达到平衡状态^[30,35], 本文中每一次的动力学模拟时间设置为30 ps, 步长为1 fs. 根据热重分析的结果, 动力学模拟的温度设置为273和800℃.

2.2.2 模拟步骤

通过分子动力学模拟与频率分析相结合的方法对 $\text{Zn}_2\text{Al}-\text{CO}_3\text{-LDH}$ 模型进行分析计算, 其层间客体在273℃分解过程的反应步骤如下:

不同于镁铝水滑石层板脱羟基和层间阴离子的分解分布在不同的温度区间^[22,32], $\text{Zn}_2\text{Al}-\text{CO}_3\text{-LDHs}$ 的这两个阶段在同一温度, 即273℃. 为了理解 $\text{Zn}_2\text{Al}-\text{CO}_3\text{-LDHs}$ 在273℃分解过程的结构变化, 对层间碳酸根离子生成的单齿配体释放 H_2O 和 CO_2 的反应, 即R1~R5反应, 在此温度均进行了30 ps的分子动力学模拟计算, 然后以LDHs层间碳酸根离子分解后的产物为基础, 逐

步从体系中去掉1个水分子以模拟主体层板脱水的过程, 每移除一个水分子进行30 ps的动力学模拟以获得脱水过程中结构的渐变过程. 这一模拟过程中, 将逐渐脱水的LDHs模型记为CLDH. 反应的步骤如下:

同时在这一阶段也模拟了 $\text{Zn}_2\text{Al-CO}_3\text{-LDHs}$ 在室温条件下的记忆效应, 即把 CO_2 和 H_2O 分子重新插入到CLDH-1至CLDH-6模型中, 在25℃进行30 ps的动力学模拟观察其结构是否能回到层状结构.

将CLDH-6结构从273℃升温到800℃继续模拟, 在其动力学模拟的稳定结构上逐渐脱水. 反应步骤如下:

利用反应的吉布斯函数变化(ΔG)判断反应能否可以自发进行^[22].

$$\Delta G = \sum \nu_p G_p - \sum \nu_R G_R \quad (1)$$

其中 ν_R 和 ν_p 分别表示化学反应中反应物和生成物的化学计量系数的绝对值; G_R 和 G_p 分别表示反应物和生成物的吉布斯函数, 该数值通过对相关模型DFT优化后的频率分析计算. 整个模拟过程如图2所示.

3 结果与讨论

3.1 $\text{Zn}_2\text{Al-CO}_3\text{-LDHs}$ 热分解的实验研究

为获得LDHs晶体在热分解结构演化过程中各阶

段的反应温度, 使用热重分析方法对 $\text{Zn}_2\text{Al-CO}_3\text{-LDHs}$ 晶体样品进行了表征, 确定了DFT动力学模拟时所需的两个关键性温度.

$\text{Zn}_2\text{Al-CO}_3\text{-LDHs}$ 的TG-DTA如图3所示, 在TG曲线中, 可以看到800℃以下, 有3个明显的热分解导致的质量损失的变化发生. 第1阶段的质量损失发生在150~190℃, 一般这一热重曲线的变化对应着晶体表面物理吸附的水以及LDHs层间客体水分子的汽化, 对应的TG曲线显示这一过程样品重量减少了15.0 wt%, DTA曲线在173℃展现出一个独特的吸热峰. 第2阶段发生在190~290℃, 对应的TG曲线显示这一过程的质量损失依然为15.0 wt%, 这一热重曲线的变化主要归因于层间阴离子的分解和部分羟基的脱水, DTA曲线在273℃展现出一个独特的峰. 随后, LDHs样品在290~800℃继续煅烧, 在这一温度范围内, 其质量损失比为6 wt%, 这一阶段的质量损失可归因于LDHs样品在继续焙烧过程中层板中残留的羟基和氢原子发生反

图2 $\text{Zn}_2\text{Al-CO}_3\text{-LDHs}$ 在273和800℃的模拟流程示意图(白色: H; 深灰色: C; 红色: O; 灰色: Zn; 粉红色: Al) (网络版彩图)

图3 $\text{Zn}_2\text{Al-CO}_3\text{-LDHs}$ 样品在100~800℃的TG-DTA曲线

应生成水分子,并释放到环境中.通过TG-DTA数据,能清晰地显示LDHs样品在焙烧分解过程中的3个关键性温度,即173、273、800℃.由于在173℃处质量的损失归因于LDHs表面的物理吸附水和层间水分子的失去,而在LDHs结构中除了水分子的失去而引起了LDHs层间距的减小,其他没有任何明显的变化.因此,仅对脱水的 $\text{Zn}_2\text{Al}-\text{CO}_3$ -LDHs的模型在273和800℃进行动力学模拟,以计算LDHs的热致拓扑转变行为.

3.2 LDHs层间 CO_3^{2-} 在273℃分解的模拟

对LDHs层间阴离子的分解,前人提出了3种机理:碳酸根离子(图S1(a),见网络版补充材料)直接分解;生成单齿配体中间体(Mono-LDHs)(图S1(b))进行分解;形成双齿配体中间体(Bi-LDH)(图S1(c))进行分解^[22,40,41].此处同样考虑了3种可能的中间体结构在273℃进行动力学模拟(图4). (1)碳酸根插层结构: $\text{Zn}_2\text{Al}-\text{CO}_3$ -LDHs脱去6个层间水后的层间碳酸根结构,命名为C-LDH结构(图4(a)); (2)单齿配体结构:层板的羟基被碳酸根离子的氧原子取代(图4(b)),碳酸根离子与层板以M-O键相连接,被取代的羟基则游离在层间; (3)双齿配体结构:碳酸根离子内的两个氧置换主体层板的羟基(图4(c)).

首先对失去层间水分子的 $\text{Zn}_2\text{Al}-\text{CO}_3$ -LDHs结构进行优化发现,通过计算,层间6个水分子的失去使层间距由7.6 Å变为6.5 Å,基本与实验中的数据相符合^[42].对于单齿配体,一共考虑了8种可能的初始结构(图S2),计算发现,当层间的两个碳酸根离子与不同层板结合时,体系具有最稳定的构型(图S2(f)).对于双齿配体(Bi-LDHs)考虑了5种可能的初始构型(图S3),发现碳酸根离子只有与 Al^{3+} 离子所在的八面体结合时才能稳定存在(图S3(e)).

以动力学模拟得出的3种稳定构型为基础,计算了这3种构型的吉布斯函数.结果表明,从C-LDHs(图4(a))构型到Mono-LDHs(图4(b))构型的转变过程中吉布斯函数变(ΔG)为-0.15 eV(图S4),这说明在273℃的条件下,C-LDHs构型有可能转换成Mono-LDHs构型.而对于Bi-LDHs,有些研究者认为其结构在实验上也是有可能产生的^[22,43],在本文中计算发现C-LDHs转变成Bi-LDHs(图4(c))的构型时, ΔG 为-0.04 eV(图S4),这说明在273℃下C-LDHs也有可能转换成Bi-LDHs,但是 ΔG 要大于转变成单齿配体的 ΔG ,这说明了由C-LDHs转变成Mono-LDHs的优势要大于Bi-LDHs.

因此,在此主要考虑了对层间碳酸根离子形成单齿配体的构型进行分解,为了进一步揭示273℃条件下,层间阴离子的分解机理,又对Mono-LDH模型的碳酸根离子分解释放出的二氧化碳和水的过程进行了动力学模拟,其计算结果如图5所示.模拟发现,游离的羟基会与层板上的氢原子相连接生成水分子,该水分子的释放则会伴随着-0.05 eV吉布斯函数变(图5中R2反应,),而 CO_2 从Mono-LDH中释放出的吉布斯函数变为0.001 eV(图5中R1反应).前者R2反应的吉布斯函数值为负值,表明了单齿配体的分解中,会首先

图4 LDHs层间阴离子分解3种可能中间体优化后的稳定结构. (a) 层间碳酸根(C-LDH); (b) 单齿配体(Mono-LDH); (c) 双齿配体(Bi-LDH)中间体(白色: H; 深灰色: C; 红色: O; 灰色: Zn; 粉红色: Al)(网络版彩图)

图5 Mono-LDH模型层间碳酸根离子在273℃的分解机理(白色: H; 深灰色: C; 红色: O; 灰色: Zn; 粉红色: Al)(网络版彩图)

向空气释放出水分子. 从图5中R4反应可以看出, 释放第2个水分子的 ΔG 为 -0.10 eV小于0, 而R3反应中 CO_2 释放后对应的 ΔG 为 0.14 eV大于0. 因此, 当LDHs层内两个水分子释放到空气中后, CO_2 才会接着释放出去, 对应的 ΔG 为 -0.18 eV, 此时体系的结构组成为 $\text{Zn}_8\text{Al}_4(\text{OH})_{20}\cdot 4\text{O}$ (记作CLDH-0).

3.3 LDHs主体层板在273℃脱水的模拟

层间碳酸根离子分解之后, $\text{Zn}_2\text{Al}-\text{CO}_3$ -LDH下一步的分解是主体层板的脱水, 模拟 $\text{Zn}_2\text{Al}-\text{CO}_3$ -LDHs在273℃层板脱水结构演变过程如图6所示. 层间阴离子分解之后的结构记为CLDH-0模型(图5(f)), 在273℃对其进行分子动力学模拟, 发现此过程中LDHs层板基本是完全坍塌, 说明了ZnAl-LDHs的不稳定性, 锌离子进入层间并通过Zn-O键联结上下相连的层板, 锌离子的八面体六配位的基本结构变为四配位结构, 两个铝离子也从六配位变为四配位结构. 在结构中还可以发现, 偶尔有类似水分子的构型形成, 这一情况下可以认为在层板内生成了水分子, 由于一般都认为LDHs层间的客体水分子在高于200℃的温度范围内都会逸散到空气中^[22]. 因此, 在这一模拟结束后对模型中生成的水分子可以从中去掉, 得到的结构组成为 $\text{Zn}_8\text{Al}_4(\text{OH})_{18}\cdot 5\text{O}$ 记为CLDH-1 (图6(a)). 然后继续在273℃, 对CLDH-1进行模拟, 脱1个水分子得到CLDH-2 ($\text{Zn}_8\text{Al}_4(\text{OH})_{16}\cdot 6\text{O}$) (CLDH-2, 图6(b)), CLDH-2继续脱水直到CLDH-6 ($\text{Zn}_8\text{Al}_4(\text{OH})_8\cdot 10\text{O}$)结构(图6(f)), 当模拟CLDH-6结构时并没有发现类似水分子的结构出现. 计算结果显示, CLDH-6逸散1个水分子到空气中的 ΔG 为 0.06 eV, 这说明CLDH-6脱水至CLDH-7, 在热力学上是不可行的, 因此认为在273℃下CLDH-7的构型是不会出现的.

以CLDH-1~CLDH-6的模型为基础, 研究 $\text{Zn}_2\text{Al}-\text{CO}_3$ -LDH在273℃的记忆效应. 当向CLDH-1~CLDH-6中加入水分子使模型的化学组成为 $\text{Zn}_8\text{Al}_4(\text{OH})_{20}\cdot 4\text{O}$. 同时还考查了在加入水分子之后的6个模型中加入 CO_2 和 H_2O 进行动力学模拟, 观察是否能生成单齿配体的结构. 为了模拟 CO_2 进入层间后体系的结构, 考虑了两种情况. 第1种是在 $\text{Zn}_8\text{Al}_4(\text{OH})_{20}\cdot 4\text{O}$ 的结构中插入 H_2CO_3 分子, 另一种情况则是向 $\text{Zn}_8\text{Al}_4(\text{OH})_{20}\cdot 4\text{O}$ 构型中同时加入 CO_2 分子和 H_2O 分子. 由于实验研究LDH的记忆效应是将煅烧生成的金属氧化物在室温的条件下放入溶液中^[44,45], 因此, 在理论计算中研究ZnAl-LDH

的记忆效应是在25℃对金属氧化物结构进行模拟研究. 发现无论是哪种情况, ZnAl-LDH均无法恢复到原来的层状结构, 说明了ZnAl-LDHs不存在记忆效应, 与MgAl-LDHs不同^[27,44,45], 如图7所示.

3.4 LDHs层板金属离子的分散度和均方根位移

为了深入理解拓扑转变过程中的不变量, 前期工作对MgAl-LDHs焙烧分解过程结构变化中层板金属离子的分散度(σ)进行了定义, 与均方根位移(RMSD)同时计算, 以反映金属离子在LDH(001)面和(120)面的

图6 ZnAl-LDHs主体层板在273℃逐渐失水的过程(白色: H; 红色: O; 灰色: Zn; 粉红色: Al) (网络版彩图)

图7 在CLDH-1+ H_2O (a, b)和CLDH-6+ $6\text{H}_2\text{O}$ (c, d)中分别添加 H_2CO_3 和 $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$, 模型分子动力学模拟30 ps后的稳定结构(白色: H; 深灰色: C; 红色: O; 灰色: Zn; 粉红色: Al) (网络版彩图)

迁移规律^[27]. 其定义式如下:

$$\sigma_{\text{top}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{12} (X_{\text{top},i} - \bar{X}_{\text{top}})^2}{12}} \quad (2)$$

$$\sigma_{\text{side}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^3 (X_{\text{side},i} - \bar{X}_{\text{side}})^2}{3}} \quad (3)$$

$$\text{RMSD} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{12} s_i^2}{12}} \quad (4)$$

根据定义, 将 $\text{Zn}_2\text{Al-CO}_3\text{-LDH}(001)$ 晶面分解为12个均等大小的六边形区域, 并且保证理想情况下, ZnAl-LDHs 中的每个金属原子都处于六边形区域的中心(初始的 $\text{Zn}_2\text{Al-CO}_3\text{-LDH}$ 结构设为理想的状态); 对于 $\text{LDH}(120)$ 晶面, 将其沿着 c -轴方向划分为3个等高的区域(图8). 其中, $X_{\text{top},i}$ 表示金属离子分布在第 i ($i=1, 2, 3, 4, \dots, 12$)个六边形的总个数; $\bar{X}_{\text{top}}$ 表示每个六边形区域内金属离子分布数量的平均值(对于 $\text{LDH}(001)$ 面, $\bar{X}_{\text{top}}=1$); $X_{\text{side},i}$ 表示金属离子分布在第 i (1,2,3)个区域内的总量; $\bar{X}_{\text{side}}$ 表示每个区域内2价或3价金属离子的平均分布量(这里的 $\bar{X}_{\text{side}}=4$); s_i 表示第 i ($i=1, 2, 3, \dots, 12$)个金属离子与该金属离子初始位置之间的空间位移值.

表1列出了 ZnAl-LDHs 的 σ_{top} 、 σ_{side} 、 RMSD_{top} 、 $\text{RMSD}_{\text{side}}$ 的数值, 从表1可以看出, $\text{Zn}_2\text{Al-CO}_3\text{-LDH}$ 的分散度和均方根位移变化不如 MgAl-LDHs 变化有规律, 并且 ZnAl-LDHs 的分散度及均方根位移值普遍大于镁铝水滑石^[27], 该现象说明了 $\text{Zn}_2\text{Al-CO}_3\text{-LDH}$ 结构的不稳定性. 通过分散度和均方根位移值的数值变化可以看出, $\text{Zn}_2\text{Al-CO}_3\text{-LDH}$ 无论是在平行于(001)晶

面的方向上(σ_{top} 、 RMSD_{top})还是垂直其方向上(σ_{side} 、 $\text{RMSD}_{\text{side}}$)并没有保持一定的不变性, 说明了 ZnAl-LDHs 的拓扑不变性不明显. CLDH-1 结构的 σ_{top} 和 σ_{side} 的值分别为0.41和2.45, 说明了由 CLDH-0 结构到 CLDH-1 结构发生了明显的突变, 使 $\text{Zn}_2\text{Al-CO}_3\text{-LDH}$ 结构失去了记忆效应. 表2列出了 $\text{Zn}_2\text{Al-CO}_3\text{-LDH}$ 金属原子的均方根位移值, 从表2中可以看出, 金属锌离子的均方根位移值要大于铝离子, 这一结果验证了实验中首先生成的是 ZnO 晶粒^[22]. 锌离子从 CLDH-1 到 CLDH-10 的均方根位移值都很大并且相差不大, 说明了锌离子在整个温

图8 对 ZnAl-LDH 的 CLDH-1 (a, c)和 CLDH-6 (b, d)模型分别在001晶面(a, b)和120晶面(c, d)区域划分的示意图(白色: H; 红色: O; 灰色: Zn; 粉红色: Al) (网络版彩图)

表1 $\text{CLDHs}(\text{ZnAl})$ 模型的 σ_{top} 、 σ_{side} 、 RMSD_{top} 、 $\text{RMSD}_{\text{side}}$ 值

模型	重量比(wt%)	σ_{top}	σ_{side}	RMSD_{top}	$\text{RMSD}_{\text{side}}$
CLDH-1	80.22	0.41	2.45	2.86	5.45
CLDH-2	78.80	0.58	2.02	2.81	6.16
CLDH-3	77.37	0.41	2.02	2.81	5.71
CLDH-4	75.95	0.82	2.16	2.94	5.82
CLDH-5	74.53	0.36	2.83	3.00	4.69
CLDH-6	73.10	0.58	2.45	3.00	5.41
CLDH-7	71.68	0.71	2.45	5.34	6.21
CLDH-8	70.25	0.71	3.43	5.26	4.24
CLDH-9	68.83	0.71	2.57	6.01	5.95
CLDH-10	64.41	0.40	2.68	4.39	5.31

表2 CLDH(ZnAl)模型中 Zn^{2+} 和 Al^{3+} 的总均方根位移($\text{RMSD}_{\text{total}}$)值

模型	Zn $\text{RMSD}_{\text{total}}$	Al $\text{RMSD}_{\text{total}}$
CLDH-1	6.44	2.45
CLDH-2	6.98	4.02
CLDH-3	6.39	4.05
CLDH-4	6.48	4.17
CLDH-5	5.54	2.17
CLDH-6	5.95	4.13
CLDH-7	7.44	2.27
CLDH-8	5.00	2.00
CLDH-9	6.66	4.22
CLDH-10	5.87	3.95

度范围内都会发生一定的迁移. 而铝离子的均方根位移值从CLDH-1至CLDH-4逐渐增大, 说明了铝离子由层板逐渐向层间移动, 很可能是由于 Al^{3+} 掺杂在 ZnO 核中形成不稳定相.

3.5 ZnAl-LDHs在800℃分解的模拟

将CLDH-6结构从273℃升温到800℃模拟, 然后继续在800℃下模拟, 结果发现有水分子结构形成. 该模型去掉一个水分子后的结构为 $\text{Zn}_8\text{Al}_4(\text{OH})_6 \cdot 11\text{O}$ (CLDH-7, 图9(a)), CLDH-7继续在800℃进行动力学模拟, 仍会发现类似水分子结构形成. 其去掉1个水分子之后的结构为 $\text{Zn}_8\text{Al}_4(\text{OH})_4 \cdot 12\text{O}$ (CLDH-8, 图9(b)), 以此类推, CLDH-8逐个失去1个水分子生成 $\text{Zn}_8\text{Al}_4(\text{OH})_2 \cdot 13\text{O}$ (CLDH-9, 图9(c))、 $\text{Zn}_8\text{Al}_4 \cdot 14\text{O}$ (CLDH-10, 图9(d)). 从

表1中可以看出, CLDH-7、CLDH-8和CLDH-9具有较高的 σ 和RMSD数值, 说明了金属离子在LDH(001)和LDH(120)晶面上的位置发生了较大的变化. CLDH-10具有相对较小的数值可能是因为CLDH-10是稳定的结构产物, 金属离子已处于基本稳定的状态不会有较大的位置变化. 此外, CLDH-7中 Al^{3+} 的四面体配位明显比CLDH-6结构的四面体配位增多, 这可能是因为 Al^{3+} 迁移到 ZnO 晶格中与O形成的四面体增多, 同时也很有可能会出现 ZnAl_2O_4 尖晶石相. 从CLDH-9和CLDH-10结构中也可以看出, 除了空洞缺陷周围的区域外, Zn和Al的堆积方式与ZnAl-LDHs结构具有一定的相似性.

4 结论

本文采用了理论模拟和实验相结合的方法, 研究了ZnAl-LDHs的热致拓扑转变机理. 实验合成了高结晶度的 $\text{Zn}_2\text{Al-CO}_3\text{-LDH}$, 通过热重分析的表征方法确定了两个关键性的温度, 即273和800℃. 使用动力学模拟的方法研究了层间阴离子碳酸根在273℃的分解机理, 在该分解机理中同时考虑了两种可能的中间体——单齿配体和双齿配体. 模拟结果发现, 碳酸根离子的分解主要是以形成单齿配体中间体的形式分解为 CO_2 和 H_2O , 且 H_2O 优先于 CO_2 分子释放到外部环境. 还模拟了在273℃层间阴离子分解后主体层板逐渐脱水的过程, 使用分散度和均方根位移分析了金属阳离子的迁移规律, 发现经过碳酸根离子分解之后, 金属离子无论是在LDH(001)晶面的方向上还是垂直其晶面沿着 c -轴的方向上变化很大, 具有明显的迁移

图9 从CLDH-7到CLDH-10的动力学模拟稳定结构(白色: H; 红色: O; 灰色: Zn; 粉红色: Al) (网络版彩图)

现象. 说明了 ZnAl-LDHs 拓扑不变性不明显, 由于金属离子发生了很大的迁移, 这可能是导致 LDHs 的记忆效应消失的原因. 800 °C 下的动力学模拟结果发现, LDHs 结构已经完全坍塌, 并且形成了多孔的结构. 本

文工作对 LDHs 焙烧分解过程及其热致拓扑转变性质进行了全面深入的研究, 为利用 LDHs 拓扑转变性质制备高分散催化剂的方法、原理提供了丰富的理论信息和一定的理论指导.

补充材料

本文的补充材料见网络版 chemcn.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

参考文献

- Duan X, Evans DG. *Layered Double Hydroxides: Structure and Bonding*. Heidelberg: Springer, 2006
- Krivovichev SV, Yakovenchuk VN, Zolotarev AA, Ivanyuk GN Jr., Pakhomovsky YA. *Chimia*, 2010, 64: 730–735
- Mohapatra L, Parida KM. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16: 16985
- Oh JM, Choi SJ, Kim ST, Choy JH. *Bioconjug Chem*, 2006, 17: 1411–1417
- Dékány I, Berger F, Imrik K, Lagaly G. *Colloid Polym Sci*, 1997, 275: 681–688
- Sun P, Siddiqi G, Vining WC, Chi M, Bell AT. *J Catal*, 2011, 282: 165–174
- Liu Y, Zhang L, Willis BG, Mustain WE. *ACS Catal*, 2015, 5: 1560–1567
- He S, Li C, Chen H, Su D, Zhang B, Cao X, Wang B, Wei M, Evans DG, Duan X. *Chem Mater*, 2013, 25: 1040–1046
- Turco M, Bagnasco G, Costantino U, Marmottini F, Montanari T, Ramis G, Busca G. *J Catal*, 2004, 228: 56–65
- Sels B, Vos DD, Buntinx M, Pierard F, Kirsch-de Mesmaeker A, Jacobs P. *Nature*, 1999, 400: 855–857
- van Laar FMPR, De Vos DE, Pierard F, Kirsch-De Mesmaeker A, Fiermans L, Jacobs PA. *J Catal*, 2001, 197: 139–150
- Li C, Chen Y, Zhang S, Xu S, Zhou J, Wang F, Wei M, Evans DG, Duan X. *Chem Mater*, 2013, 25: 3888–3896
- Clarke JB, Hastie JW, Kihlberg LHE, Metselaar R, Thackeray MM. *Pure Appl Chem*, 1994, 66: 577–594
- Zhu X, Jiang X, Xiao L, Ai X, Yang H, Cao Y. *Curr Appl Phys*, 2015, 15: 435–440
- 徐紫凤. 层状前驱体拓扑转变制备复合金属氧化物在气敏传感器中的协同作用. 硕士学位论文. 北京: 北京化工大学, 2008. 1–87
- 段雪, 陆军. 二维纳米复合氢氧化物: 结构, 组装与功能. 北京: 科学出版社, 2013
- Hibino T, Tsunashima A. *J Mater Sci Lett*, 2000, 19: 1403–1405
- Wang X, Lu J, Shi W, Li F, Wei M, Evans DG, Duan X. *Langmuir*, 2010, 26: 1247–1253
- Li C, Wang L, Evans DG, Duan X. *Ind Eng Chem Res*, 2009, 48: 2162–2171
- Wei M, Xu X, He J, Yuan Q, Rao G, Evans DG, Pu M, Yang L. *J Phys Chem Solids*, 2006, 67: 1469–1476
- Liu J, Song J, Xiao H, Zhang L, Qin Y, Liu D, Hou W, Du N. *Powder Tech*, 2014, 253: 41–45
- Costa DG, Rocha AB, Souza WF, Chiaro SSX, Leitão AA. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 13679–13687
- Iglesias AH, Ferreira OP, Gouveia DX, Souza Filho AG, de Paiva JAC, Mendes Filho J, Alves OL. *J Solid State Chem*, 2005, 178: 142–152
- Zhao X, Zhang F, Xu S, Evans DG, Duan X. *Chem Mater*, 2010, 22: 3933–3942
- Cherepanova SV, Leont'eva NN, Arbuzov AB, Drozdov VA, Belskaya OB, Antonicheva NV. *J Solid State Chem*, 2015, 225: 417–426
- Ferreira OP, Alves OL, Gouveia DX, Souza Filho AG, de Paiva JAC, Filho JM. *J Solid State Chem*, 2004, 177: 3058–3069
- Zhang ST, Dou Y, Zhou J, Pu M, Yan H, Wei M, Evans DG, Duan X. *ChemPhysChem*, 2016, 17: 2754–2766
- Teich-McGoldrick SL, Greathouse JA, Cygan RT. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 15099–15107
- Wang Y, Page AJ, Nishimoto Y, Qian HJ, Morokuma K, Irle S. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 18837–18842
- Mercuri F, Costa D, Marcus P. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 5228–5237
- Devanathan R, Idupulapati N, Baer MD, Mundy CJ, Dupuis M. *J Phys Chem B*, 2013, 117: 16522–16529
- Stanimirova T, Hibino T, Balek V. *J Therm Anal Calorim*, 2006, 84: 473–478
- Costa DG, Rocha AB, Diniz R, Souza WF, Chiaro SSX, Leitão AA. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 14133–14140
- Kresse G, Furthmüller J. *Comp Mater Sci*, 1996, 6: 15–50
- Costa DG, Rocha AB, Souza WF, Chiaro SSX, Leitão AA. *J Phys Chem B*, 2011, 115: 3531–3537
- Wang Y, Perdew JP. *Phys Rev B*, 1991, 44: 13298–13307
- Perdew JP. *Phys B*, 1991, 172: 1–6

- 38 Hafner J. *J Comput Chem*, 2008, 29: 2044–2078
- 39 Blöchl PE. *Phys Rev B*, 1994, 50: 17953–17979
- 40 Vaysse C, Guerlou-Demourgues L, Delmas C. *Inorg Chem*, 2002, 41: 6905–6913
- 41 Stanimirova T, Vergilov I, Kirov G, Petrova N. *J Mater Sci*, 1999, 34: 4153–4161
- 42 Bellotto M, Rebours B, Clause O, Lynch J, Bazin D, Elkaïm E. *J Phys Chem*, 1996, 100: 8535–8542
- 43 Radha S, Navrotsky A. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 29836–29844
- 44 Rocha J, del Arco M, Rives V, Ulibarri MA. *J Mater Chem*, 1999, 9: 2499–2503
- 45 Puttaswamy NS, VishnuKamath P. *J Mater Chem*, 1997, 7: 1941–1945

Theoretical and experimental study on the topotactic transformation mechanism of Zn-Al layered double hydroxides

Qingting Meng, Hong Yan*

State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

*Corresponding author (email: yanhong@mail.buct.edu.cn)

Abstract: Layered double hydroxides (LDHs) are a class of minerals with nanoscale two-dimensional layered structure. The topotactic transformation of LDHs under calcination and the reconstruction behavior (memory effect) of the calcined LDHs in aqueous solution play a key role in the fabrication of high dispersed metal nanocatalysts. The thermal topotactic transformation mechanism of ZnAl-layered double hydroxides (LDHs) and memory effect of LDHs were investigated by density functional theory based molecular dynamics (MD) simulation, combined with thermogravimetric/differential thermal analysis (TG-DTA). TG-DTA results reveal that the LDH phase undergoes two key endothermic events at 273 and 800 °C. The results show that the anion in LDHs decomposes to CO₂ and H₂O via a monodentate intermediate at 273 °C, and H₂O releases prior to CO₂. After the decomposition of interlayer CO₃²⁻ at 273 °C, the distribution of metal cations in LDH matrix changed heavily along both LDH(001) facet and the *c*-axis direction perpendicular to the (001) facet. The dehydrated products cannot reconstruct back to the hydroxide phase, showing no memory effect. At 800 °C, a complete collapse of layered structure occurs, resulting in a totally disordered cation distribution and plenty of holes in the final product. This work will be helpful for the design and preparation of highly dispersed nanocatalysts derived from LDHs precursors.

Keywords: ZnAl-LDHs, thermal decompose, topotactic transformation, molecular dynamics simulation, density functional theory

doi: [10.1360/N032016-00205](https://doi.org/10.1360/N032016-00205)