

Mg-Al-NO₃ 层状双金属氢氧化物电性质研究

金志琳^a 侯万国^a 张春光^{*,a} 孙祉伟^b
杨亲正^a 孙德军^a 戴国亮^b

(^a 山东大学胶体与界面化学教育部重点实验室 济南 250100)

(^b 中国科学院力学研究所 国家微重力实验室 北京 100080)

摘要 采用电泳法和电势滴定法测定出不同电解质(LiCl, NaCl 和 KCl)溶液中 Mg-Al-NO₃ 层状双金属氢氧化物(Mg-Al-NO₃LDH)颗粒的 电位、等电点、永久电荷密度以及零电荷点等电化学物理量,探讨了电解质、pH 和样品化学组成对 Mg-Al-NO₃LDH 电性质的影响.研究发现一价阳离子 Li⁺, Na⁺, K⁺ 对 Mg-Al-NO₃LDH 颗粒的等电点有影响,使等电点依次降低;由于永久电荷的存在,等电点与零电荷点不一致.随着样品中 Al 含量的增加,永久电荷密度依次增加,零电荷点依次增大,而等电点依次降低.

关键词 层状双金属氢氧化物,等电点,零电荷点,永久电荷密度,电势滴定法

Studies on Electric Property of Mg-Al-Nitrate Layered Double Hydroxide

JIN, Zhi-Lin^a HOU, Wan-Guo^a ZHANG, Chun-Guang^{*,a} SUN, Zhi-Wei^b
YANG, Qin-Zheng^a SUN, De-Jun^a DAI, Guo-Liang^b

(^a Key Laboratory for Colloid & Interface Chemistry of Education Ministry, Shandong University, Jinan 250100)

(^b National Microgravity Laboratory, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract Electrochemical parameters of Mg-Al-NO₃LDH particles in different electrolytic solutions (LiCl, NaCl and KCl), including zeta potential, isoelectric point (pH_{IEP}), permanent charge density (ρ), and zero point of charge (pH_{ZPC}) have been measured by electrophoresis method and potentiometric titration. Effects of electrolyte, pH, and chemical composition on electric property of the positive sol were investigated. It has been found that the pH_{IEP} decreases with the sequence of Li⁺, Na⁺, K⁺. Because of the permanent positive charge, the pH_{IEP} is not equal to the pH_{ZPC}. The values of both ρ and pH_{ZPC} of Mg-Al-NO₃LDH increase with the increase of the contents of Al³⁺ in the LDH samples, whereas the corresponding pH_{IEP} decreases rather than the increase.

Key words layered double hydroxide, isoelectric point, zero point of charge, permanent charge density, potentiometric titration

层状双金属氢氧化物(LDH)是近年来发展迅速的一类化合物,也称为类水滑石,其组成通式为:[M()_{1-x}M()_x(OH)₂]^{x+}A_nⁿ⁻·mH₂O,其中M()和M()分别表示二价和三价金属离子,Aⁿ⁻是阴离子,x为类水镁石层重复单元三价离子所占摩尔比 Al/(Al+Mg).这种材料是由相互平行的层板组成的,层板带有永久正电荷,层间具有可交换的阴离子,以维持电荷平衡.通过离子交换可在层间插入不同的基团,制备多种功能材料,广泛用于催化剂、吸附剂、油田化学

品中^[1].如果可交换阴离子是以 NO₃⁻ 为主,则可以调节层间.LDH 常被用作制备有机阴离子或聚合物/LDH 纳米复合材料的前驱体^[2,3].我们曾对 Mg-Al-NO₃LDH 的制备方法作了改进研究^[4],本文进一步对其电性质进行了研究,电性质在制备用于全塑电池^[5]或其它高性能电子器件的固体电解质材料的研究中具有显著的指导作用.

研究电性质的常用方法有两种,一种为电泳法,即在一定电场强度下,测定胶粒的电泳淌度 u ,由 Smoluchowski 方程

* E-mail: ciclab@sdu.edu.cn

Received December 20, 2002; revised March 28, 2003; accepted April 15, 2003.

国家自然科学基金(No. 29873026)和教育部跨世纪人才基金资助项目.

表 1 Mg-Al-NO₃LDH 样品的化学组成及结构参数Table 1 Chemical composition and structural parameters of Mg-Al-NO₃LDH

Sample	Chemical composition	<i>a</i> / nm	<i>c</i> / nm	<i>M</i>	<i>S</i> / (m ² ·g ⁻¹)
1	[Mg _{0.48} Al _{0.52} (OH) ₂](NO ₃) _{0.45} (OH) _{0.07}	0.3044	2.389	88.65	1090.2
2	[Mg _{0.68} Al _{0.32} (OH) ₂](NO ₃) _{0.27} (OH) _{0.05}	0.3028	2.5561	76.55	1249.3
3	[Mg _{0.74} Al _{0.26} (OH) ₂](NO ₃) _{0.23} (OH) _{0.03}	0.3068	2.3749	73.55	1334.8

a, *c*—Crystal parameter; *M*—molecular weight; *S*—surface area

计算颗粒滑动面的电位^[1],另一种方法是通过电势滴定法测定颗粒的零电荷点(pH_{ZPC})和永久电荷密度(ρ)。我们曾用这种方法研究了 Mg-Fe 等多种 LDH 的电性质^[6,7]。

本文同时采用两种方法测定了硝酸根型 LDH 在水介质中的电位和电荷密度,由 LDH 的晶体结构计算出理论永久电荷密度(ρ_{p,T})^[6,8,9],研究了 pH 值、电解质以及样品组成对其电性质的影响,并与前期研究结果进行了对比,以期为实际应用提供理论依据。

1 实验部分

1.1 Mg-Al-NO₃LDH 的合成

采用文献[4]方法制备 Mg-Al-NO₃LDH 溶胶产品,原料中 Mg/Al 配比分别为 1:1, 2:1, 3:1。

1.2 仪器

采用美国 Brookhaven 公司 zeta plus 型 zeta 电位仪确定溶胶体系的电位。用意大利 Hanna 公司 pH 211 型精密 pH 计测定体系的 pH 值。采用美国 Thermo Jarrell ASH 公司 Iris Advantage 型电感耦合等离子体发射光谱仪测定 Mg, Al 元素含量;用化学分析法测定 OH⁻, NO₃⁻ 的含量。用日本 D/max-rA 型转靶 X 射线衍射仪在电压为 40 kV, 电流为 80 mA, Cu 靶 K 辐射条件下进行 XRD 分析,并利用衍射参数计算出 LDH 中六方晶胞参数 *a* 和 *c* 值,从而计算比表面积 *S*,结果列于

表 1。

1.3 电性质研究

电位测量是将 Mg-Al-NO₃LDH 配制成 1 g/L 的溶胶,加入一定量支持电解质,用 NaOH 或 HNO₃ 溶液调节 pH 值,稳定平衡后进行的。电势滴定实验按文献[6]的电势滴定法测定其表面电荷密度:以 NaNO₃ 浓度分别为 0.001 mol/L, 0.01 mol/L, 0.1 mol/L 的水溶液为介质配制固含量为 1 g/L 的 Mg-Al-NO₃LDH 分散溶胶,并经 25℃ 恒温平衡 24 h,取 25 mL 用 NaOH 溶液滴定,绘制不同电解质浓度下的 OH⁻ 和 H⁺ 在固体颗粒表面的吸附量 OH⁻ 和 H⁺ 的差值(OH⁻ - H⁺)对 pH 滴定曲线,各条曲线若有一个共同交点,所对应的 pH 值即为零电荷点 pH_{ZPC},得到(OH⁻ - H⁺)_{ZPC}并计算出表面电荷密度。用相应电解质溶液空白(不含 LDH)体系滴定结果校正 pH 与 OH⁻ 和 H⁺ 浓度的关系。

2 结果与讨论

2.1 电解质对 Mg-Al-NO₃LDH 等电点的影响

化学组成为[Mg_{0.48}Al_{0.52}(OH)₂](NO₃)_{0.45}(OH)_{0.07}的样品在不同电解质条件下,其电位随 pH 的变化如图 1 所示。

从图 1 中可以看出,随着 pH 值升高,LDH 胶粒的电位逐渐降低,最后由正电位转为负电位。这是由于胶粒表面发生反应: Sur-OH + OH⁻ → Sur-O⁻ + H₂O 所致。

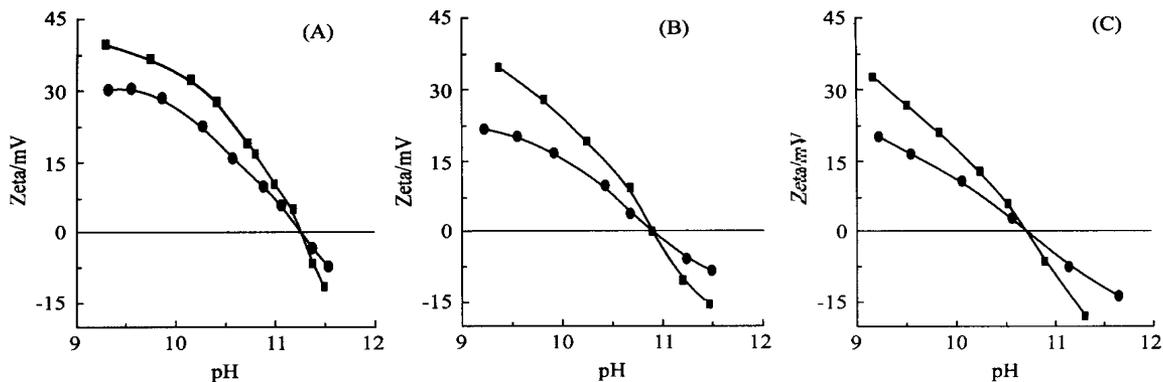


图 1 Mg-Al-NO₃LDH 在不同电解质溶液中 电位与 pH 的关系

电解质浓度: —0.001 mol/L; —0.01 mol/L

Figure 1 The relationship between zeta potentials and pH of Mg-Al-NO₃LDH in different electrolytic solutions

(A) LiCl; (B) NaCl; (C) KCl. Concentrations of the electrolytes: —0.001 mol/L; —0.01 mol/L

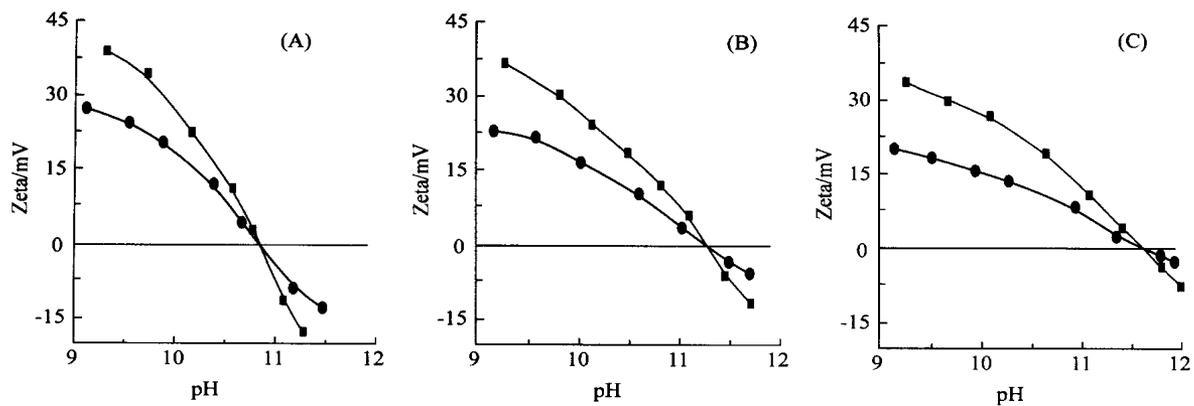


图2 不同 Al/(Al+Mg) 摩尔比 (x) 的 Mg-Al-NO₃LDH 的电位与 pH 的关系

NaNO₃ 浓度: —0.001 mol/L; —0.01 mol/L

Figure 2 Relations between zeta potentials and pH of Mg-Al-NO₃LDH at different molar ratio

(A) $x=0.52$; (B) $x=0.32$; (C) $x=0.26$. Concentration of NaNO₃: —0.001 mol/L; —0.01 mol/L

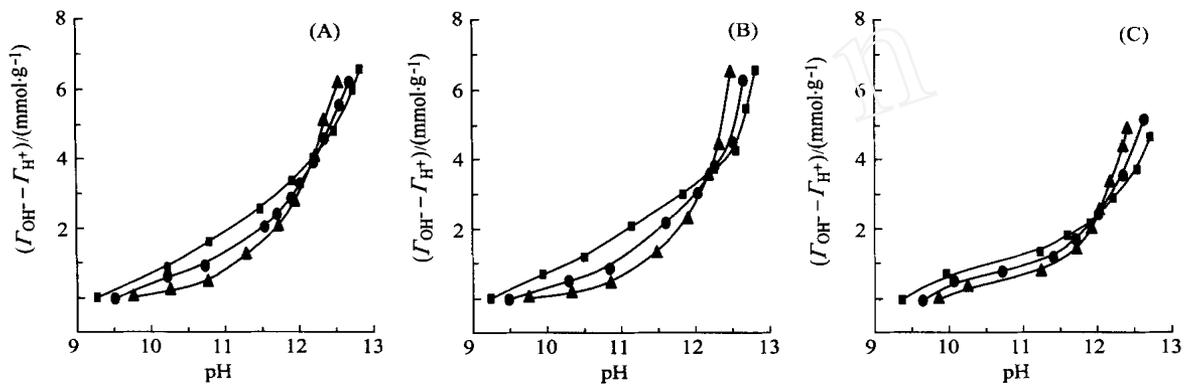


图3 Mg-Al-NO₃LDH 样品的电势滴定曲线

NaNO₃ 浓度: —0.001 mol/L; —0.01 mol/L; —0.1 mol/L

Figure 3 Potentiometric titration curves of Mg-Al-NO₃LDH at different molar ratio

(A) $x=0.52$; (B) $x=0.32$; (C) $x=0.26$. Concentrations of NaNO₃: —0.001 mol/L; —0.01 mol/L; —0.1 mol/L

以 LiCl, NaCl, KCl 为支持电解质所得到的等电点 (pH_{IEP}) 分别为 11.26, 10.86, 10.72. 似乎有逐步降低的趋势, 这可能是 Cl^- 的状态所致. Li^+ , Na^+ 和 K^+ 的水化焓分别为 -515, -405 和 -321 $kJ \cdot mol^{-1}$ ^[10], 它们的水化膜厚度依次变小, 对于 Cl^- 的束缚作用则依次增大, 致使 Cl^- 进入双电层的趋势依次减少, 在相同的 pH 情况下 OH^- 在胶粒表面的吸附就会依次增多, 也就导致 pH_{IEP} 依次降低.

2.2 化学组成对等电点 pH_{IEP} 的影响

不同原料配比制备的 LDH 在支持电解质为 NaNO₃ 的溶液中测出其不同 pH 值下的 电位见图 2.

从图 2 中同样可以看到胶粒 电位随 pH 值的增大而降低, 并且将两条曲线相比较来看, 在较高的支持电解质浓度下, 由于溶液中离子强度增加, 压缩双电层, 导致胶粒的 电位绝对值减小. 变化规律与氧化铝和氧化钴等^[11,12]单一金属

氧化物粒子类似.

由图 2 得到 Mg/Al 配比为 1:1, 2:1, 3:1 的原料制备的样品 (x 分别为 0.52, 0.32, 0.26) 的 pH_{IEP} 分别为 10.84, 11.29, 11.61, 依次增大. 而 $Al(OH)_3$ 的 pH_{IEP} 为 8.8^[13], $Mg(OH)_2$ 的 pH_{IEP} 为 12.31^[14], $Mg-Al-NO_3LDH$ 的 pH_{IEP} 介于两者之间, 即 Mg 含量的增加, pH_{IEP} 增大, 导致产生可变电荷的趋势不变. LDH 的 pH_{IEP} 值反映了金属离子对电子的亲合力, 受镁铝组成比例和性质的影响. Al^{3+} 的电荷数与半径的比值大于 Mg^{2+} , 所以 Al^{3+} 对电子的亲合力更强, 吸附反离子的能力更强, 从而使相应的氧化物 (或氢氧化物) 胶粒的 pH_{IEP} 较低^[13,14]. 所以随着 x 降低, Al 含量的减少, 吸附反离子的能力逐渐减小, 因此只有增大 OH^- 的浓度, 即增大 pH 值才能使其 电位降为零, 导致镁铝氢氧化物的 pH_{IEP} 升高.

表2 Mg-Al-NO₃LDH 样品的 p_{H_{ZPC}}, (OH⁻ - H⁺)_{ZPC}, P 和 P_TTable 2 p_{H_{ZPC}}, (OH⁻ - H⁺)_{ZPC}, P and P_T of Mg-Al-NO₃LDH

Sample	x Al/(Al + Mg)	p _{H_{ZPC}}	(OH ⁻ - H ⁺) _{ZPC} (mmol·g ⁻¹)	P (C·m ⁻²)	P _T (C·m ⁻²)
1	0.52	12.21	4.04	0.36	0.52
2	0.32	12.09	3.64	0.28	0.32
3	0.26	11.92	2.48	0.18	0.26

2.3 Mg-Al-NO₃LDH 的电荷密度和零电荷点

不同 Mg/Al 配比制备的 LDH 在支持电解质 NaNO₃ 的溶液中测得的电势滴定曲线见图 3。由图 3 可见,不同电解质浓度所得到的三条曲线均交于一点,即零电荷点 p_{H_{ZPC}}。p_{H_{ZPC}} 处于较高的 pH 值下(11.80 ~ 12.30),与零滴定点 (OH⁻ - H⁺ = 0) 对应的 pH 值(9.00 ~ 10.00) 相距甚远。(OH⁻ - H⁺)_{ZPC} 为正值,表明 LDH 带有永久电荷。

由图 3 得到的各 LDH 样品的 (OH⁻ - H⁺)_{ZPC} 和 p_{H_{ZPC}} 可计算永久电荷密度值 P, 列于表 2 中,其中 P_T 为根据晶胞参数计算的电荷密度值。

由表 2 可见,随着样品 Al/(Al + Mg) 摩尔比的增大,零电荷点 p_{H_{ZPC}} 依次增大。测得的 P 与理论计算值 P_T 均依次增大。

因为正电荷来自 Al³⁺ 对 Mg²⁺ 的同晶置换,所以永久正电荷量随着 x 增大而增大。永久电荷密度测量值 P 比理论计算值 P_T 要小,主要是因为电势滴定过程中,OH⁻ 并不能将晶层间的阴离子全部交换出来,永久电荷密度测量值 P 实际上是 OH⁻ 的交换平衡值所反映的电荷密度,也应是一个表观值,其在数值上要小于理论计算值 P_T。

在前期研究^[6] 中发现 x 值分别为 0.36, 0.32 和 0.30 的 Mg-Fe-CLDH 样品的永久电荷密度测量值与理论计算值的比值 P/P_T 分别为 18.18%, 24.33% 和 28.93%。而本文中 x 值分别为 0.52, 0.32, 0.26 的 Mg-Al-NO₃LDH 样品的 P/P_T 分别为 68.87%, 87.08% 和 70.14%, 相对较大。从两种类型 LDH 的化学组成上看,因为 Mg-Fe-CLDH 样品层间 OH⁻ 的含量高,在滴定过程中层间未扩散或是未被交换的 OH⁻ 平衡了大量的永久正电荷,所以从电势滴定曲线上得到的永久电荷密度 P 比 P_T 低得多。而 Mg-Al-NO₃LDH 样品层间存在少量的 OH⁻ 和大量的 NO₃⁻, NO₃⁻ 易于被 OH⁻ 交换,扩散进入溶液体相,所以从电势滴定曲线上得到的永久电荷密度 P 更接近理论值。这一差异恰恰证明了上面的观点,即 LDH 对 OH⁻ 有较高的选择吸附性^[15] (相对于 Cl⁻ 和 NO₃⁻), 永久电荷密度测量值 P 实际上是 OH⁻ 的交换平衡值所反映的电荷密度。根据无机阴离子交换能力 (CO₃²⁻ > SO₄²⁻ > Cl⁻ > NO₃⁻), NO₃⁻ 更易于被 OH⁻ 交换。由此不难理解 Mg-Al-NO₃LDH 样品的 (OH⁻ - H⁺)_{ZPC} 为文献^[16] 中相应的氯离子型 LDH 的 (OH⁻ - H⁺)_{ZPC} 的 1 ~ 2.6 倍。

Mg-Al-NO₃LDH 样品主要由 Mg²⁺ 和 Al³⁺ 组成。-Al₂O₃ 的 p_{H_{ZPC}} 为 8.9^[17], -Al(OH)₃, -Al(OH)₃ 和 Mg(OH)₂ 的 p_{H_{ZPC}}^[14] 分别为 9.17, 9.10 和 12.31, 实验测得 Mg-Al-

NO₃LDH 样品的 p_{H_{ZPC}} 在 9.20 ~ 12.31 之间是合理的。但(并且)随着 x 增大, p_{H_{ZPC}} 在增大而不是缩小,这表明 LDH 产生永久电荷的原理与单一氢氧化物是不同的。LDH 产生电荷的原因是 Mg 被 Al 置换所致,而永久电荷密度是影响 p_{H_{ZPC}} 的主要因素。电势滴定曲线得到的 p_{H_{ZPC}} 随 P 增加而增加,这一点已为文献^[6, 18] 所证明。

由上分析可以看出, Mg-Al-NO₃LDH 的 p_{H_{IEP}} 不等同于 p_{H_{ZPC}}, p_{H_{IEP}} 的变化趋势与 p_{H_{ZPC}} 的变化趋势不同。Gillman^[19] 指出, stern 层不存在特性吸附,仅存在可变电荷的情况下, p_{H_{IEP}} = p_{H_{ZPC}}。文献^[14] 提出不带永久电荷的 Mg(OH)₂ 的 p_{H_{ZPC}} 与 p_{H_{IEP}} 相同,均为 12.31。Mg-Al-NO₃LDH 的 p_{H_{IEP}} 与 p_{H_{ZPC}} 不同是由永久正电荷导致的。永久电荷密度对 p_{H_{ZPC}} 影响较大,而对 p_{H_{IEP}} 影响较小。

3 结论

1. 随着 Li⁺, Na⁺, K⁺ 的离子水化半径由大到小, Mg-Al-NO₃LDH 的 p_{H_{IEP}} 逐步降低,表明同号离子在某种程度上对质点的表面电性质有贡献。

2. 随 Mg 含量的增加, p_{H_{IEP}} 呈增大趋势。LDH 的 p_{H_{IEP}} 反映了金属离子对电子的亲合力,受镁铝组成比例和性质的影响。

3. 随着原料中 Al 含量的增加,零电荷点 p_{H_{ZPC}} 依次增大,永久电荷密度也依次增加。

References

- Zhang, C.-G.; Xu, T.-T.; Hou, W.-G. *Positive Sol Drilling Fluid*, Petroleum Industry Press, Beijing, 2000, pp. 8 ~ 28 (in Chinese). (张春光, 徐同台, 侯万国, 正电胶钻井液, 石油工业出版社, 北京, 2000, pp. 8 ~ 28.)
- Fudala, A.; Palinko, I.; Kricsi, I. *Inorg. Chem.* 1999, 38, 4653.
- Hibino, T.; Jones, W. J. *Mater. Chem.* 2001, 11, 1321.
- Yang, Q.-Z.; Zhang, C.-G.; Sun, D.-J.; Guo, P.-Z.; Zhang, J. *Acta Chim. Sinica* 2002, 60, 1712 (in Chinese). (杨亲正, 张春光, 孙德军, 郭培志, 张洁, 化学学报, 2002, 60, 1712.)
- Wang, S.; Vasudenvan, S.; Vaia, R. A.; Gannelis, E. P.;

- Zax, D. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *121*, 7568.
- 6 Hou, W.-G.; Su, Y.-L.; Sun, D.-J.; Zhang, C.-G. *Langmuir* **2001**, *17*, 1885.
- 7 Hou, W.-G.; Xia, C.-Y.; Han, S.-H.; Wang G.-T.; Zhang, C.-G. *Acta Chim. Sinica* **1998**, *56*, 514 (in Chinese). (侯万国, 夏春友, 韩书华, 王果庭, 张春光, 化学学报, **1998**, *56*, 514.)
- 8 Kopka, H.; Beneke, K.; Lagaly, G. *J. Colloid Interface Sci.* **1988**, *123*(2), 427.
- 9 Meyn, M.; Beneke, K.; Lagaly, G. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 5201.
- 10 Burgess, J. *Ions in Solution: Basic Principles of Chemical Interactions*, Ellis Horwood, New York, **1988**, Chapter 4.
- 11 Ardizzone, S.; Bassi, G. *Mater. Chem. Phys.* **1990**, *25*, 417.
- 12 Prica, M.; Biggs, S.; Grieser, F.; Healy, T. W. *Colloid Surf. A.* **1996**, *119*, 205.
- 13 Parks, G. A. *Chem. Rev.* **1965**, *65*, 177.
- 14 Yoon, R. H.; Salman, T.; Donnay, G. *J. Colloid Interface Sci.* **1979**, *70*, 483.
- 15 Su, Y.-L.; Hou, W.-G.; Sun, D.-J.; Liu, S.-Y.; Zhang, C.-G. *Chem. J. Chin. Univ.* **1999**, *20*, 1012 (in Chinese). (苏延磊, 侯万国, 孙德军, 刘尚营, 张春光, 高等学校化学学报, **1999**, *20*, 1012.)
- 16 Han, S.-H.; Xu, S.-P.; Hou, W.-G.; Sun, D.-J.; Zhang, C.-G.; Wang, G.-T. *Chin. J. Chem.* **1997**, *15*(4), 304.
- 17 Hayes, K. F.; Redden, G.; Ela, W.; Leckie, J. O. *J. Colloid Intef. Sci.* **1991**, *142*, 448.
- 18 Yuan, C.-L. *Acta Pedol. Sinica* **1981**, *18*, 347.
- 19 Gillman, G. P.; Uehara, G. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **1980**, *44*, 252.

(A021202 SHEN, H.)

www.cnki.net