

$n\text{Al}^{3+}/(n\text{Al}^{3+}+n\text{Mg}^{2+})$ 对 MgAl-NO_3^- -LDHs层间域环境影响及控制

周翔^{1,2} 王林江^{1*} 谢襄漓³

(1 桂林理工大学 材料科学与工程学院, 广西 桂林 541004; 2 中国科学院广州地球化学研究所, 矿物学与成矿学重点实验室, 广东 广州 510460; 3 桂林理工大学 化学与生物工程学院, 广西 桂林 541004)

摘要 采用共沉淀法制备了不同层板中 Al^{3+} 摩尔分数 x 值($x=n\text{Al}^{3+}/(n\text{Al}^{3+}+n\text{Mg}^{2+})$,其中 x 值为0.29~0.6)的 MgAl-NO_3^- -LDHs化合物,研究了 Al^{3+} 摩尔分数对 MgAl-NO_3^- -LDHs层间域环境的影响。XRD分析表明,当 x 从0.6降至0.29时, MgAl-NO_3^- -LDHs的结晶度逐渐提高。LDHs的层间距随 x 值减小而增大, NO_3^- 由 x 为0.6时的与层板平行排布,变为 x 为0.29~0.5时的与层板呈倾斜排布。晶胞参数 c 随着 x 值的减小而增大,晶胞参数 a 、沿(003)晶面垂直方向上的晶粒尺寸 D_{003} 和沿(110)晶面垂直方向上的晶粒尺寸 D_{110} 受 x 值变化的影响较为复杂。FT-IR分析表明,在高 x 值(x 为0.4~0.6)时 MgAl-NO_3^- -LDHs中 NO_3^- 基团的红外活性增强,而在低 x 值(x 为0.29~0.33)时其红外活性减弱。

关键词 层状双氢氧化物 $n\text{Al}^{3+}/(n\text{Al}^{3+}+n\text{Mg}^{2+})$ 层间域环境

中图分类号: TB383 文献标识码: A 文章编号: 1000-8098(2012)02-0039-05

Influence of $n\text{Al}^{3+}/(n\text{Al}^{3+}+n\text{Mg}^{2+})$ on the Interlayer Environment of MgAl-NO_3^- -LDHs

Zhou Xiang^{1,2} Wang Linjiang^{1*} Xie Xiangli³

(1 College of Materials and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin, Guangxi 541004; 2 Key Laboratory of Mineralogy and Metallogeny, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, Guangdong 510460; 3 College of Chemical and Biological Engineering, Guilin University of Technology, Guilin, Guangxi 541004)

Abstract A series of MgAl-NO_3^- -LDHs compounds with different x values ($x=n\text{Al}^{3+}/(n\text{Al}^{3+}+n\text{Mg}^{2+})$) were synthesized by the coprecipitation method. The influence of the x values on interlayer environment of LDHs was studied. XRD patterns showed that the degree of crystallization increased when the x value decreased from 0.6 to 0.29. And the change of basal spacing of LDHs with x values suggested that the arrangement of NO_3^- between the layers was changing. For $x=0.6$, a "flat-lying" model that the anions were parallel with layer plates was proposed, to the contrast, a "tilt-lying" model was possibly existed for $x=0.29\sim 0.5$. And lattice parameter c increased with the decrease of x values, however, lattice parameter a , the crystal size along the vertical direction of (003) crystal face (D_{003}) and the size along the vertical direction of (110) crystal face (D_{110}) were intricately influenced by x values. The FT-IR spectrum revealed that the infrared activity of NO_3^- was strengthened for the samples of $x=0.4\sim 0.6$, but it was weakened for the samples of $x=0.29\sim 0.33$.

Key words layered double hydroxides $n\text{Al}^{3+}/(n\text{Al}^{3+}+n\text{Mg}^{2+})$ interlayer environment

层状双氢氧化物(LDHs)也称为水滑石,是一类通式为 $[\text{M}_{1-x}\text{M}_x^{3+}(\text{OH})_2]_n^{n-}\cdot m\text{H}_2\text{O}$ 的阴离子层状黏土,其层间阴离子具有可调变性^[1-3]。在层间常见的无机阴离子中, NO_3^- 与层板的亲和性较弱,因此镁铝硝酸根阴离子型LDHs(MgAl-NO_3^- -LDHs)是用于阴离子交换的理想前体^[4-6]。

在 MgAl-NO_3^- -LDHs的结构和应用研究方面, Al^{3+} 摩尔分数 x ($x=n\text{Al}^{3+}/(n\text{Mg}^{2+}+n\text{Al}^{3+})$)值所影响的层板上的电荷密度,以及 c 轴方向上相邻的层板间距 d_{003} 值是关键问题,引起研究人员的广泛关注^[7-9]。

Xu^[10]等发现晶胞参数 c 在 x 为0.18~0.22之间有微小增加,推测出 NO_3^- 长轴方向与金属层板大体的位置关系。Auxilio等^[11]对合成后的 MgAl-NO_3^- -LDHs进行研究,发现不同 x 值下的LDHs对环境污染离子吸附性能也不同。Chao等^[12]发现 x 为0.21时 d_{003} 值较 x 为0.33时小,但并未给出相应条件下 NO_3^- 与层板详细的几何关系。以上研究大部分集中在小范围 Al^{3+} 摩尔分数 x (x 为0.18~0.33)的 MgAl-NO_3^- -LDHs。实际 NO_3^- -LDHs离子交换过程中,由于不同目标客体离子大小、电荷数、酸碱性不同,要求交换前体 MgAl-NO_3^- -LDHs具有尽量大的层板电荷密度范围,以期达到可控的层间距及层板电荷密度的目的,从而满足实际生产与应用过程中不同的层间域条件,并且当 MgAl-NO_3^- -LDHs拥有更大的层板间距和层板电荷密度时,其将具有更高的理论离子交换量和更强的交换能力^[13],故高层板 Al^{3+} 摩尔分数 x (或高电荷密

收稿日期: 2012-02-11

基金项目: 国家自然科学基金(40972033); 广西自然科学基金(2010GXNFC013003); 中国科学院矿物学与成矿学重点实验室合作研究基金(KLMM20110202); 广西研究生教育创新计划项目(2009105960805M03)。

*通讯作者, E-mail: wlj@glite.edu.cn; Tel: 13507736656。

度) MgAl-NO_3^- -LDHs 的合成及其层间域环境结构与控制的探讨具有重要意义。

本实验制备了处于较大范围 x 值下,特别是高 x 值下的 MgAl-NO_3^- -LDHs 化合物,在此基础上分别用 XRD、FT-IR 等测试手段对产物层板和层间域环境进行了探讨和结构研究。

1 实验部分

1.1 原料 硝酸镁($\text{Mg(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),硝酸铝($\text{Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$),广东汕头市西陇化工有限公司,分析纯;无水碳酸钠(Na_2CO_3),上海红光化工厂,分析纯;氢氧化钠(NaOH),上海国药集团化学试剂有限公司,分析纯。

1.2 表征方法 用 PANalytical X'pert PRO 型 X 射线衍射仪进行合成产物物相分析,测试条件如下: $\text{Cu K}\alpha$,管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描速度 $2^\circ/\text{min}$,扫描范围 $5^\circ \sim 80^\circ$ 。用 NICOLEF 470 型 FT-IR 红外光谱仪获得 FT-IR 谱图并分析,分辨率为 2 cm^{-1} ,扫描范围为 $400 \sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 。

1.3 LDHs 制备 称取 $30.756\text{ g Mg(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.12 mol)、 $22.4988\text{ g Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.06 mol),溶于 300 mL(煮沸除 CO_2) 去离子水中,作为混合盐溶液;称取 33.996 g NaNO_3 (0.4 mol),溶于 250 mL(煮沸除 CO_2) 去离子水中,作为底液;称取 2.80 g NaOH (0.07 mol),溶于 100 mL(煮沸 CO_2) 的去离子水中,作为浓度为 0.7 mol/L 的碱溶液,根据盐溶液的量配置 5 份碱溶液。将底液装入 2000 mL 三口烧瓶中,滴入适量碱溶液,调整底液 pH 值为 10,将混合盐溶液和碱溶液分别装入 2 个 250 mL 可控流速的滴定漏斗中,边强烈搅拌边缓慢滴入三口烧瓶中,控制溶液体系的 pH 值在 (10 ± 0.25) 范围内,直至把混合盐溶液滴定完,终点 pH 值控制在 10,整个滴定过程水浴温度为 70°C ,滴定完成后,继续搅拌 24 h。整个反应过程用氮气气氛保护,晶化 24 h 后取出,经多次洗涤、过滤, 70°C 下烘干即得到层板中 Al^{3+} 摩尔分数 x 为 0.33 的 MgAl-NO_3^- -LDHs。通过调整 $\text{Mg(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的量,可以分别得到 x 为 0.6、0.5、0.4、0.33 和 0.29 的 MgAl-NO_3^- -LDHs,并将其分别编号为 LDHs-1、LDHs-2、LDHs-3、LDHs-4 和 LDHs-5。

2 结果与讨论

2.1 不同 Al^{3+} 摩尔分数 MgAl-NO_3^- -LDHs 的 XRD 分析 不同 x 值 (x 为 0.29~0.6) 的 MgAl-NO_3^- -LDHs XRD 图,见图 1。由图 1 可知,试样 LDHs-1~LDHs-5 都形成了典型的水滑石层状结构,而且随着 x 值的减小,产物的纯度随之提高,同时 (003)、(006) 为代表

的 MgAl-NO_3^- -LDHs 特征峰强度逐渐提高,峰形变得更加尖锐且对称性更好,表明产物的结晶度逐渐提高。推断是由于 x 值减小,预备取代 Mg^{2+} 进入 MgO_6 八面体单元层的 Al^{3+} 数量变少,于是 MgO_6 八面体单元层的畸变随之变少,因此,可以推断在实验合成 MgAl-NO_3^- -LDHs 的环境中, Al^{3+} 摩尔分数 x 值对产物的合成具有重要意义。

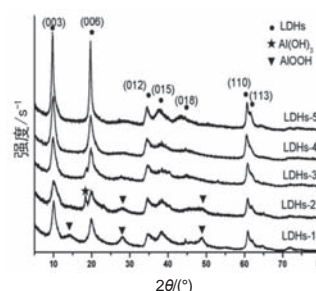


图1 不同 x 值 (x 为0.29~0.6)的 MgAl-NO_3^- -LDHs XRD图

LDHs 有 2 种堆积方式(菱形堆积 3R 和六方堆积 2H),其晶胞参数 $a=b=2d_{110}$, $c=nd_{003}$ (3R 堆积 n 为 3,2H 堆积 n 为 2; d_{110} 、 d_{003} 分别为 (110)、(003) 晶面的间距)。 $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$, MgAl-NO_3^- -LDHs 属于 3R 堆积方式^[1],故 $c=3d_{003}$, $a=b=2d_{110}$,各参数计算结果见表 1。

表1 MgAl-NO_3^- -LDHs晶胞参数和晶粒大小与 x 值的关系

| 试样号 | x | c /nm | a /nm | d_{003} /nm | d_{110} /nm | D_{003} /nm | D_{110} /nm |
|--------|------|------------|------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| LDHs-1 | 0.6 | 2.4999 | 0.3041 | 0.8333 | 0.15205 | 5.1 | 16.0 |
| LDHs-2 | 0.5 | 2.6724 | 0.30458 | 0.8908 | 0.15229 | 9.2 | 6.1 |
| LDHs-3 | 0.4 | 2.6769 | 0.30432 | 0.8923 | 0.15216 | 7.2 | 13.5 |
| LDHs-4 | 0.33 | 2.6814 | 0.3044 | 0.8938 | 0.15220 | 7.3 | 6.4 |
| LDHs-5 | 0.29 | 2.6859 | 0.30584 | 0.8953 | 0.15292 | 10.3 | 13.6 |

注: D_{003} 、 D_{110} 分别是沿(003)晶面垂直方向和(110)晶面垂直方向上的晶粒大小。 D_{003} 、 D_{110} 的值分别是根据(003)、(110)衍射峰的半高宽值使用Scherrer公式计算所得

由图 1 可见, MgAl-NO_3^- -LDHs 的 XRD 衍射图谱中高角度的 (110) 晶面衍射峰与 (113) 晶面衍射峰有不同程度的重叠,用计算机软件 Origin 对其进行分峰,从而确定了 (110) 晶面峰位置,见图 2。晶胞参数 a 、 c 与 x 的关系曲线见图 3。由图 3 可看出,随着 x 值的增大,晶胞参数 c 减小,当 x 为 0.6 时,晶胞参数 c 产生了一个陡降,晶胞参数 a 总体上也与 x 值成线性负相关,这主要归因于层板中具有更小离子半径和更高电荷数 Al^{3+} 摩尔分数的增加,使得分布于同一层板平面中邻近的 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 相互吸引力随之增强,从而减少了 a 值。平均晶粒大小 D_{110} 、 D_{003} 与 x 的关系

曲线,见图4。由图4可看出,随着 x 值的增大, D_{003} 总体呈降低趋势,而 D_{110} 并未显示出与 x 值的直接线性关系,这是由于 D_{110} 的大小不仅受层板电荷密度的影响,还与层间阴离子的排布方式有关^[10]。

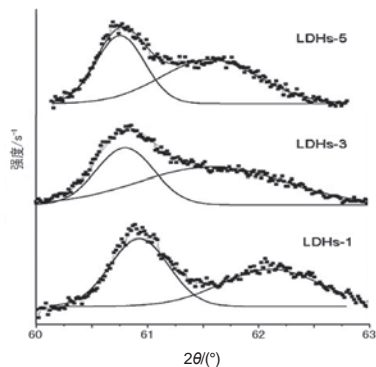


图2 (110)晶面衍射峰的拟合图

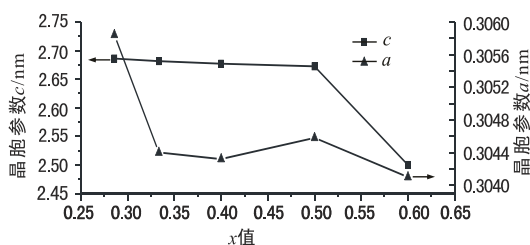


图3 晶胞参数 a 、 c 与 x 的关系

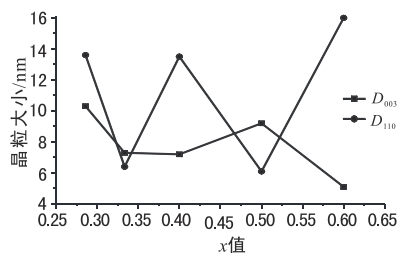


图4 平均晶粒大小 D_{110} 、 D_{003} 与 x 的关系

Xu等^[10]结合层板电荷密度的计算推测了3价离子含量 x 在0.18~0.33之间的 MgAl-NO_3^- -LDHs中 NO_3^- 的3种排布方式,即 NO_3^- 长轴方向与金属层板几何关系分为:垂直、倾斜、平行。同时,其它研究表明层间域中各基团的相互排布不同导致了LDHs体系外离子的选择性吸附^[11-12]。Pierre等^[14]通过对 MgAl-NO_3^- -LDHs进行模拟计算,结果表明, NO_3^- 受到周围层间水分子范德华力以及层板内OH的定位作用,推测其在层间难以实现垂直于层板的排列方式。Sideris等^[15]探讨了层板金属离子的配位环境,发现层板内主要存在有 $\text{Mg}_3\text{-OH}$ 共振和 $\text{Mg}_2\text{Al-OH}$ 共振,无 $\text{MgAl}_2\text{-OH}$ 或 $\text{Al}_3\text{-OH}$ 共振,这说明在LDHs层板中 Al^{3+} - Al^{3+} 无直接接触,并且层板呈现较规律的 $\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ 交错排布。

基于前人成果和本实验的结果,可以模拟出 NO_3^- 和水分子在层间排布方式是一种平行排布,以及另一

种受 Al^{3+} 摩尔分数影响而产生不同程度倾斜的排布。根据表1中层板间距 d_{003} 值,可以将LDHs层间 NO_3^- 的排布简化为一种模型图,见图5。由于层板中 Al^{3+} 比 Mg^{2+} 具有更强的电荷吸引,故 NO_3^- 的几何中心应与层板 Al^{3+} 呈对应排列,此时相邻2块层板中 Al^{3+} 与 Al^{3+} 错位对应排布, NO_3^- 由于受到更强的电荷吸引,同时为了平衡上下2层板的正电荷,被迫以平行方式排列,且在空间中与水分子紧密排列在一起,从而缩小 d_{003} 值。由表1可知,当 x 为0.29~0.5时,层板间距 d_{003} 随着 x 值的增大逐渐减小,将 d_{003} 减去层板厚度后,与 NO_3^- 长轴方向的长度对比,推断此时 NO_3^- 在层间都应该是呈倾斜排布(图5a)。为了平衡不断变化的层板电荷密度, NO_3^- 在层间的排布被迫发生变化。当 x 为0.6时, d_{003} 值产生了锐减,此时层板电荷密度达到一定值,层间离子浓度也增大到一定值,层板间阴离子排布发生显著变化,即平行排布(图5b)。

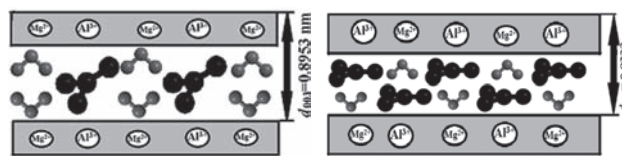


图5 NO_3^- 与层板排布方式
a-倾斜排布; b-平行排布

x 为0.29时, d_{003} 为0.8953 nm,此时由于 Al^{3+} 较少,相邻2块层板中每个 Al^{3+} 都在 c 轴方向上呈正对位排布,而 NO_3^- 又与 Al^{3+} 呈对应排布,因此层间 NO_3^- 排列较为松散, NO_3^- 与层板呈一定的倾斜角,每个 NO_3^- 间隔着 H_2O 分子。由表1和图5可知, x 在0.29~0.5范围内, d_{003} 值逐渐减小是由于 NO_3^- 与层板的倾斜角度随着 x 值的增大而增大,直到 x 为0.6时转变为与层板平行的空间排布。

2.2 不同 Al^{3+} 摩尔分数 MgAl-NO_3^- -LDHs的FT-IR分析 不同 x 值的 MgAl-NO_3^- -LDHs化合物的FT-IR图谱,见图6。由图6可见,在 3425 cm^{-1} 左右出现了强而且宽泛的峰,是此波数带LDHs金属层板中2个或3个羟基伸缩振动与层间水分子的伸缩振动相互重叠而形成,同时,在 x 为0.29的LDHs-5中,金属层板的羟基伸缩振动出现于 3425 cm^{-1} 处,随着 x 值的增大,逐渐向高频方向位移, x 为0.6的LDHs-1中,层板羟基伸缩振动位移到 3460 cm^{-1} 处。LDHs金属层板的羟基振动发生位移,是由于LDHs层板中部分 Mg^{2+} 被 Al^{3+} 取代,由于 Al^{3+} 具有更小的离子半径和更高的电荷,增强了层板与层间阴离子间的氢键作用,并且随着层间静电吸引作用的增加,LDHs层板

中的羟基伸缩振动增强^[16-17]。在高 x 值(x 为0.4~0.6)的LDHs-1~LDHs-3样品中,原本具有非红外活性的 1058 cm^{-1} 处的 ν_1 对称伸缩振动在低频处出现,说明此时的红外活性增强。然而在低 x 值(x 为0.29~0.33)的LDHs-4与LDHs-5样品中未观察到 1058 cm^{-1} 处振动峰。

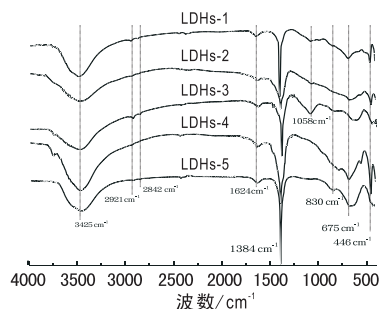


图6 不同 x 值 NO_3^- -LDHs化合物的FT-IR图谱

1624 cm^{-1} 归属于层板间的 H_2O 分子弯曲振动,没有游离态羟基的存在,指纹区中 675 cm^{-1} 处归属于层间 NO_3^- 的 ν_4 反对称弯曲振动^[14]。 446 cm^{-1} 处是LDHs层板上的 Mg-O 振动。 2921 cm^{-1} 处和 2842 cm^{-1} 处2个弱肩峰归属于层板间 H_2O 和 NO_3^- 之间的弱氢键作用^[18-19]。出现在特征谱带区的 1384 cm^{-1} 处归属于 NO_3^- 的 ν_3 反对称伸缩振动,其峰形强而尖锐,说明层板间的阴离子是以 NO_3^- 为主体,而LDHs-2因为夹杂少量的 CO_3^{2-} 使得 1384 cm^{-1} 处峰与 CO_3^{2-} 的 1350 cm^{-1} 处峰重叠而变宽^[20]。 830 cm^{-1} 处出现微弱的峰,归属于 NO_3^- 的 ν_2 面外对称弯曲振动,这2处振动峰位置与原始游离态 NO_3^- 相比没有发生向高频或低频的明显位移。

游离态 NO_3^- 和 NO_3^- -LDHs金属层板间 NO_3^- 的振动模式对比,见表2。由表2可知, NO_3^- 自身的点群对称型在 $\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ 层板间并未明显改变,仍基本保持 NO_3^- 具有的 D_{3h} 点群对称,但特征振动峰微弱位移从另一方面表明层板间 NO_3^- 与层板羟基或层间水分子存在微弱的相互作用,在周围环境的协同作用下层板间 NO_3^- 保持了一个相对稳定的状态。

表2 游离态 NO_3^- 和 NO_3^- -LDHs金属层板间 NO_3^- 的振动模式对比

| 振动类型 | 游离 NO_3^- | 层间 NO_3^- |
|---------|-----------------------|-----------------------|
| ν_1 | 非红外活性 | 1058 cm^{-1} |
| ν_2 | 830 cm^{-1} | 830 cm^{-1} |
| ν_3 | 1350 cm^{-1} | 1384 cm^{-1} |
| ν_4 | 680 cm^{-1} | 675 cm^{-1} |

3 结论

制备了 Al^{3+} 摩尔分数 x 为0.29~0.6的 MgAl-NO_3^- -LDHs化合物。XRD分析表明,随着 x 值的减小,

NO_3^- -LDHs的结晶度提高;LDHs层间距随 x 值变化过程中陡降说明 NO_3^- 在层间的排布由 x 为0.29~0.5时的与层板呈倾斜排布转变为 x 为0.6时的与层板平行排布。晶粒尺寸分析表明, d_{003} 与晶胞参数 c 随着 x 值的减小而增大,而 d_{110} 、 a 、 D_{003} 、 D_{110} 受 x 值变化的影响较为复杂。

参考文献:

- [1] Canavi F, Trifiro F, Vaccari A. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications [J]. *Catalysis Today*, 1991, 11: 173-191.
- [2] Allmann R, Jepsen H P. Neues Jahrbuch fuer mineralogie [J]. *Monatshfte*, 1969, 12: 544-551.
- [3] 谢襄漓,何学军,魏伟,等. 单十二烷基磷酸根离子柱撑 MgAl 水滑石的结构特征 [J]. *矿物岩石*, 2010, 30 (2): 25-28.
- [4] Forano C, Hibino T, Leroux F, et al. Layered double hydroxides [M] // Bergaya F, Theng B K G, Lagaly G. *Handbook of clay science*. Amsterdam, Netherlands: Elsevier; 2006: 1021-1095.
- [5] Wang L J, Xie X L, Su S P, et al. A comparison of the fire retardancy of poly (methyl methacrylate) using montmorillonite, layered double hydroxide and kaolinite [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2010, 95(4): 572-578.
- [6] Ren L, He J, Zhang S, et al. Immobilization of penicillin G acylase in layered double hydroxides pillared by glutamate ions [J]. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 2002, 18: 3-11.
- [7] 刘利,崔文权. 水滑石在多相催化中应用的研究进展 [J]. *化工生产与技术*, 2010, 17 (1): 43-45.
- [8] 周迎辉,蒲敏,杨轶颖. 偶氮染料酸性橙在水滑石层间吸附作用的理论研究 [J]. *工业催化*, 2008, 10(16): 180-183.
- [9] 曹光群,陈健,方云,等. 水滑石及其纳米插层材料的制备和应用 [J]. *日用化学工业*, 2008, 38(1): 55-58.
- [10] Xu Z P, Zeng H C. Abrupt structural transformation in hydrotalcite-like compounds $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ as a continuous function of nitrate anions [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 105: 1743-1749.
- [11] Auxilio A R, Andrews P C, Junk P C, et al. Adsorption of ink-jet inks and anionic dyes onto Mg-Al- NO_3 layered double hydroxides of variable Mg: Al molar ratio [J]. *Australian Journal of Chemistry*, 2010, 63: 83-91.
- [12] Chao Y F, Lee J J, Wang S L. Preferential adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetate from associated binary-solute aqueous systems by Mg/Al- NO_3 layered double hydroxides with different nitrate orientations [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 165: 846-852.
- [13] Wang S L, Wang P C. In situ XRD and ATR-FTIR study on the molecular orientation of interlayer nitrate in Mg/Al-layered double hydroxides in water [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, 292: 131-138.
- [14] Tran P, Smith S, Zhang H, et al. Molecular dynamic simulations of interactions between LDH and NO_3^- intercalates in aqueous solution [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2008, 69: 1044-1047.
- [15] Sideris P J, Nielsen U G, Gan Z, et al. Mg/Al ordering in layered double hydroxides revealed by multinuclear NMR spectroscopy [J]. *Science*, 2008, 321(5885): 113-117.

(下转第45页)

量也必然随着改变,伴随有电磁场辐射的吸收或发射,若以 E' 和 E'' 分别表示分子高能态和低能态的能量,则分子吸收或发射的波数 ν (或波长、频率)是特定的,并满足如下关系:

$$\nu = \nu_e + \nu_v + \nu_r = [(E'_e + E''_e) + (E'_v + E''_v) + (E'_r + E''_r)]/h \quad (3)$$

如果分子只有转动能量变化,则分子吸收或发射红外辐射的波数为

$$\nu = \nu_r = (E'_r + E''_r)/h \quad (4)$$

由于纯转动能级之差小于 0.05 eV,所以分子所吸收或发射的波数在小于 400 cm^{-1} (波长大于 $25 \mu\text{m}$)的超远红外区。如果分子的振动能量和转动能量同时发生变化,则产生分子振动和转动吸收或发射的红外线的波数为

$$\nu = \nu_v + \nu_r = [(E'_v + E''_v) + (E'_r + E''_r)]/h \quad (5)$$

由于分子的振动能级之差在 0.05~1.00 eV 之间,所以分子转动、振动吸收或发射的红外波数在 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ (波长为 $2.5 \sim 25 \mu\text{m}$) 之间的热红外区。

分子的电子能量、振动能量和转动能量都发生变化时,由于电子能级之差一般为 1~20 eV,因此,其产生的电磁波谱的波数在可见光或紫外光区。所以,红外辐射只与分子转动能量和振动能量的改变有关。电磁理论指出,产生红外辐射除要求分子与外界电磁场交换能量,使分子出现转动或振动能级跃迁外,还要求分子具有固有偶极矩。对于异类原子或由多原子组成的分子,只有当分子转动和振动引起偶极矩的变化,或分子结构的对称性发生改变时,才会引发物质吸收或发射红外线。电气石的晶体结构属三方晶系,空间群为 $R_{3m}-C_3$,当温度发生变化时,沿电气石晶体三次对称轴方向出现正负电荷中心偏离,两端将产生数量相等符号相反的电荷,即热释电效应。因此,电气石的晶体结构特征及热释电效应是其产生较强红外辐射的主要原因^[15]。

3 结论

1. B_2O_3 品位为 8.36% 的铁电气石 D_{50} 为 $2.09 \mu\text{m}$ 时,全波长积分发射率达到最大值 0.85; B_2O_3 品位为

8.59% 的铁电气石 D_{50} 为 $13.18 \mu\text{m}$ 时,全波长积分发射率达到最大值 0.88。

2. 当温度发生变化时,沿电气石晶体三次对称轴方向出现正负电荷中心偏离,两端将产生数量相等符号相反的电荷,即热释电效应。因此,电气石的晶体结构特征及热释电效应是其产生较强红外辐射的主要原因。

参考文献:

- [1] 李玲,向航. 功能材料与纳米技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [2] 徐国财,张立德. 纳米复合材料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [3] 蒋先明,何伟平. 简明红外光谱识谱法 [M]. 桂林: 广西师范大学出版社, 1992.
- [4] Hawthorne F C. Structural mechanisms for light-element variations in tourmaline [J]. Canadian Mineralogist, 1996, 34(1): 123-132.
- [5] Walenta K, Dunn P J. Ferridravite, a new mineral of tourmaline group from Bolivia [J]. American Mineralogist, 1979, 64: 945-948.
- [6] Nakamura T, Kubo T. Tourmaline group crystals reaction with water [J]. Ferroelectrics, 1992, 137 (1): 13-31.
- [7] Sugihara T, Suzuki M, Komiya M M. Rayon fiber containing tourmaline particles and method for the preparation thereof: US, 5863653[P]. 1999-01-26.
- [8] Andou. Anticorrosive and antifouling additive for paint and paint containing the same: US, 6294006[P]. 2001-09-25.
- [9] Nishi Y, Yazawa A, Oguri K, et al. pH self-controlling induced by tourmaline [J]. Journal of Intelligent Material Systems and Structures, 1996, 7(3): 260-263.
- [10] Yoshio M. Physiology effects when wearing AP fiber cloth containing special tourmaline crystal powder[J]. Journal of International Society of Life Information Science, 2001, 19(1): 73-74.
- [11] 足立吟也, 岛田昌彦. 无机材料科学 [M]. 王福元, 李玉秀, 译. 北京: 化学工业出版社, 1988.
- [12] 张国旺, 黄圣生. 超细粉体制备技术的应用和发展 [J]. 化工矿物与加工, 2001(12): 1-3.
- [13] 汤大新, 杨钧, 王淑华. 日本红外辐射陶瓷材料的最新进展 [J]. 物理, 1988, 17(11): 666-670.
- [14] 陈衡. 红外物理学 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1985.
- [15] 杨如增, 徐礼新, 杨满珍, 等. 黑色电气石矿物组成与红外辐射特性的关系 [J]. 上海地质, 2002(1): 61-64.



(上接第 42 页)

- [16] Kagunya W, Hadjean R B, Kooli F, et al. Vibrational modes in layered double hydroxides and their calcined derivatives [J]. Chemical Physics, 1998, 236(1/3): 225-134.
- [17] Kloprogge J T, Wharton D, Hickey L, et al. Infrared and Raman study of interlayer anions CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} and ClO_4^- in Mg/Al hydrotalcite [J]. American Mineralogist, 2002, 87(5/6): 623-629.
- [18] Ross S D. Inorganic Infrared and Raman Spectra [M]. London: Mc-

Graw-Hill Book Company, 1972: 140.

- [19] Kooli F, Kosuge K, Tsunashima A. New Ni-Al-Cr and Ni-Al-Fe carbonate hydrotalcite-like compounds: synthesis and characterization. Journal of Solid State Chemistry [J]. 1995, 118(2): 285-291.
- [20] 鹿海霞, 刘恒胜, 刘长珍, 等. 荧光黄阴离子插层镁铝水滑石的合成、表征及光学性能研究 [J]. 非金属矿, 2011, 34(4): 12-14.

