

引用格式:张培焕,李世龙,蒲敏,等. 电场对水滑石-蒙脱石复合物结构及锂吸附性能的影响[J]. 北京化工大学学报(自然科学版),2026,53(5):1-10.

ZHANG PeiHuan, LI ShiLong, PU Min, et al. Effect of an electric field on the structure of hydrotalcite-montmorillonite composites and their lithium adsorption properties[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science),2026,53(5):1-10.

电场对水滑石-蒙脱石复合物结构及 锂吸附性能的影响

张培焕¹ 李世龙^{2,3,4} 蒲敏^{2,3,4*} 雷鸣^{2,3,4*}

(1. 山西电子科技学院 新能源与材料工程学院, 临汾 041000;

2. 北京化工大学 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029;

3. 北京化工大学 计算化学研究所, 北京 100029; 4. 北京化工大学 化学学院, 北京 100029)

摘 要: 利用外加电场调控组氨酸插层水滑石-蒙脱石复合物的结构有序性,并系统考察了电场对锂吸附性能的影响。采用基于广义梯度近似(GGA)框架下的 Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)泛函开展第一性原理计算,并结合 HSE06 杂化泛函以提升能带结构计算精度。结果表明,在 Z 轴方向施加 $-0.6 \sim 0.2 \text{ V/\AA}$ 的均匀外电场时, $-0.2 \text{ V/\AA}$ 可作为“结构-电子”耦合行为的关键阈值,此时蒙脱石层与组氨酸之间的氢键作用最强,体系热力学稳定性最差;当电场强度为 $-0.6 \sim -0.2 \text{ V/\AA}$ 时,复合材料呈现金属特性;当电场强度为 $-0.2 \sim 0.2 \text{ V/\AA}$ 时,复合材料保持半导体特征,并且带隙随外电场强度变化($-0.2 \text{ V/\AA} \rightarrow 0.2 \text{ V/\AA}$)而增大。此外,锂吸附表现出明显的位点依赖性,其中蒙脱石八面体位点具有最优的吸附稳定性。沿体系 Z 轴负向施加外电场可显著增大材料锂吸附能的绝对值,当电场强度为 $-0.5 \text{ V/\AA}$ 时,吸附能的绝对值较无电场条件提升了约 82.8%。态密度分析进一步表明,锂吸附后复合材料的电子带隙由 0.51 eV 拓宽至 2.39 eV,这为在固体电解质领域的潜在应用提供了理论依据。本研究为理解电场调控下复合材料构效关系提供了新认识,也为高性能锂吸附材料的设计开拓了新思路,具有重要的科学意义与应用前景。

关键词: 电场; 水滑石-蒙脱石复合物; 锂吸附; 固体电解质; 第一性原理

中图分类号: O64 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2026.05.001

引 言

随着全球能源结构转型和电动汽车产业的蓬勃发展,锂资源的高效回收与可持续利用已成为当前研究的重要课题^[1]。在众多锂吸附材料中,层状双金属氢氧化物(LDHs)与蒙脱石(MMT)的复合材

料因其独特的结构特性而备受关注。LDHs 具有可调控的层间化学组成、较大的比表面积和优异的离子交换性能,而 MMT 以其出色的阳离子交换能力、结构可塑性和热稳定性著称^[2-3]。将这两种材料复合不仅能够整合各自的优势特性,还可能产生“1+1>2”的协同效应,从而显著提升对锂的吸附能力。

LDHs 与 MMT 的直接复合主要依靠层间静电相互作用、范德华力以及可能的氢键作用(如 MMT 的 Si—O 基团与 LDHs 层板羟基之间的氢键)。相比之下,在氨基酸插层的 LDHs-MMT 复合物中,氨基酸分子作为连接桥,不仅保留了上述相互作用,还发挥了额外的稳定化作用:1)氢键网络增强(氨基酸的羧基/氨基与无机层板的相互作用);2)配位键形

收稿日期:2026-02-15

基金项目:山西省高等学校科技创新项目(2023L445);山西电子科技学院人才引进启动基金(2023RKJ034)

第一作者:女,1991年生,博士,讲师

*通信联系人

蒲敏,E-mail:pumin@mail.buct.edu.cn;

雷鸣,E-mail:leim@mail.buct.edu.cn

成(氨基酸的官能团与 LDHs-MMT 层板金属位点的配位作用);3) π - π 堆积相互作用(如组氨酸(His)的咪唑环与 MMT 硅氧表面 π 电子的相互作用)。这些多重作用机制显著提升了复合物的结构稳定性,然而在溶胶-凝胶过程中,颗粒的布朗运动导致两性离子自组织困难,实验上制备高度有序的 LDHs-MMT 复合材料面临重大挑战。因此,开发有效的外部调控手段来优化材料结构并提升其吸附性能,具有重要的科学意义和应用价值。

近年来,电场调控作为一种新兴的材料改性策略,在功能材料领域展现出独特的优势^[4-5]。研究表明,外电场能够精准地调控材料的微观结构、电子性质和表面特性,从而实现对材料性能的定向优化^[6-7]。Liu 等^[8]通过电场调控 Fe_3O_4 /石墨烯异质结构中的质子迁移,实现了材料磁性的可控调节。Zan 等^[9]基于第一性原理计算发现,垂直电场能够显著增强 MoS_2 /六方氮化硼(h-BN)/石墨烯异质结构的层间耦合,并且可以通过调控电荷转移行为来优化其电子特性。Wang 等^[10]研究表明外部电场能够有效操控二维材料的电子特性,电场方向对材料的结构演变及电荷极化有着重要影响。特别值得注意的是,有研究证实电场处理能够显著改善 LDHs 和 MMT 复合材料的热稳定性^[11],这为电场在层状复合材料改性中的应用提供了重要依据。此外,一些研究证明电场可以有效诱导纳米材料的有序排列。Trau 等^[12]探讨了电场诱导的胶体分散体系中纳米材料的有序排列,发现电场能够显著影响纳米颗粒的排列和分布,通过电场调控,纳米颗粒可以在胶体体系中形成有序结构。Liedel 等^[13]研究发现嵌段共聚物纳米复合材料的有序排列与电场有关。这些突破性进展为开发高性能功能材料提供了新思路。

在吸附材料领域,电场调控技术展现出卓越的调控效果和广阔的应用前景。Chen 等^[14]创新性地采用电场预调控策略处理沸石分子筛,相较于未经过电场处理的样品,电场处理后的材料对 CO_2/N_2 的吸附选择性至少提升了 25%,研究结果为碳捕集材料设计提供了新思路。Ohwaki 等^[15]通过系统的密度泛函理论(DFT)计算,首次从分子尺度揭示了电场对吸附质分子取向和界面键合方式的调控机制,为电场增强吸附效应奠定了重要的理论基础。Zhang 等^[16]开发了一种原位电场辅助组装技术,通

过精确控制电场参数显著提升了聚电解质复合膜的有序组装程度和吸附性能。这些重要研究成果证实了电场调控在优化材料吸附性能方面的独特优势。

尽管电场调控在材料科学领域已取得一系列重要进展,但关于电场对 LDHs-MMT 复合材料结构演变及锂吸附性能影响的研究仍处于起步阶段,特别是从原子尺度揭示电场作用机制的研究更为匮乏。基于此,本研究采用第一性原理计算方法,系统研究了电场作用下组氨酸插层水滑石-蒙脱石(His-LDHs-MMT)复合物的结构演化规律、电子性质变化以及电场对锂吸附性能的影响机制。本研究不仅可为实验制备高性能锂吸附材料提供理论指导,还将为深入理解电场-材料相互作用的基本原理提供新的认识,对推动功能材料的设计与开发具有重要意义。

1 计算方法

本研究采用基于密度泛函理论^[17]的第一性原理计算方法,利用 Materials Studio 软件中的 CASTEP 模块对所有体系的结构优化和电子性质进行系统研究^[18]。在计算过程中,采用广义梯度近似(GGA)下的 Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)交换关联泛函^[19]对所有晶体结构进行几何优化。对于能带计算,进一步采用 HSE06 杂化泛函^[20]来提升结果准确性。为确保计算精度,设置严格的收敛标准:能量收敛阈值为 2.0×10^{-5} eV/atom,原子受力小于 0.05 eV/Å ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$),原子位移小于 0.002 Å ,平面波截断能为 400 eV。对于布里渊区的积分采样,采用 Monkhorst-Pack 方法^[21]生成 $2 \times 2 \times 2$ 的 k 点网格。此外,为节省计算成本,本研究选择关闭自旋极化功能,通过限制性闭壳层方案实现电子组态的高效、精准描述。

在电场调控方面,沿体系 Z 轴施加外电场(规定由水滑石指向蒙脱石的方向为 Z 轴正向),电场强度调控范围为 $-0.6 \sim 0.2 \text{ V/Å}$ 。该区间的选取并非随意设定,而是结合文献报道与计算可靠性综合确定。一方面,该区间与层状材料电场调控研究的常用范围一致,保证了研究结果的可比性^[22];另一方面,预计算结果表明,当电场强度低于 -0.6 V/Å 或高于 0.2 V/Å 时,体系易出现结构畸变、能量不收敛等问题,无法保证计算结果的合理性。因此,本研

究选取 $-0.6 \sim 0.2 \text{ V/\AA}$ 作为有效电场区间,既避免了非物理现象的出现,又能通过系统调控实现对体系电子性质的精准调控,确保研究的科学性与结果的可靠性。同时,为消除周期性镜像相互作用对计算结果的干扰,在垂直于层状结构的方向设置厚度 $15 \text{ \AA}$ 的真空层,可有效避免相邻周期体系间的相互影响。通过系统计算锂在His-LDHs-MMT复合结构中不同位点的吸附能,确定锂吸附的最稳定位点。吸附能通过以下公式计算。

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{Li-His-LDHs-MMT}} - (E_{\text{His-LDHs-MMT}} + E_{\text{Li}})$$

式中: E_{ads} 表示吸附能,eV; $E_{\text{Li-His-LDHs-MMT}}$ 表示锂吸附后体系的总能量,eV; $E_{\text{His-LDHs-MMT}}$ 表示His-LDHs-MMT的能量,eV; E_{Li} 表示锂的能量,eV。

本研究构建的His-LDHs-MMT复合插层模型严格采用LDHs与MMT的实验晶体结构参数,保证了模型的物理真实性。在几何优化过程中,体系能量、原子受力与位移均满足严格收敛判据。在 $-0.6 \sim 0.2 \text{ V/\AA}$ 的电场强度范围内未出现明显结构畸变与非物理原子位移,进一步验证了模型在研究条件下的结构稳定性,为后续几何结构演化及电子性质分析奠定了可靠基础。

2 结果与讨论

2.1 电场对His-LDHs-MMT几何结构与电子性质的影响

2.1.1 几何结构

His-LDHs-MMT复合体系的稳定性主要来源于阴阳离子间的静电相互作用和氢键网络的形成,因此系统研究组氨酸与水滑石及蒙脱石层板之间的氢键特性至关重要。本研究通过施加 $-0.6 \sim 0.2 \text{ V/\AA}$ 的外加电场,探究了His-LDHs-MMT体系中分子内氢键的演化行为。

图1(a)展示了经过几何优化后的His-LDHs-MMT复合体系结构,其中a、b、c代表His与MMT层板形成的氢键位点,d、e代表His与LDHs层板间形成的氢键位点。图1(b)展示了不同氢键位点的键长随电场强度的变化,图中标注了关键电场强度 $-0.2 \text{ V/\AA}$ 和 $0.0 \text{ V/\AA}$ 下的氢键键长。可以看出,各曲线表现出显著差异。组氨酸与蒙脱石层板间的氢键键长(位点a、b、c)在负向电场($-0.6 \text{ V/\AA} \rightarrow -0.2 \text{ V/\AA}$)下整体呈减小趋势,位点a的氢键键长在约 $-0.3 \text{ V/\AA}$ 处达到最小值,位点b、c的氢键键长在

$-0.2 \text{ V/\AA}$ 处达到最小值,随后位点a、b、c的氢键键长随电场强度提高而逐渐增大。总体而言,相比正向电场,蒙脱石层板与组氨酸间的氢键对负向电场更为敏感,位点a在 $-0.3 \text{ V/\AA}$ 时展现出最强的氢键相互作用,位点b、c在 $-0.2 \text{ V/\AA}$ 时的氢键相互作用最强。这一现象清晰体现了层状异质结构的“电场-结构”选择性响应,即负向电场主要增强组氨酸与蒙脱石层板的氢键作用。结果表明,外加电场可通过调控氢键键长来精准调控其键合性质,进而实现对层间相互作用的定向调节。位点d的氢键键长在负向电场($-0.6 \text{ V/\AA} \rightarrow -0.2 \text{ V/\AA}$)下有小幅减小,位点e的氢键键长在电场强度变化过程中几乎保持不变,表明这类氢键的结合作用相对稳定,对电场响应不敏感。结果表明,整体上电场对水滑石层板与组氨酸间氢键的调控作用较弱。

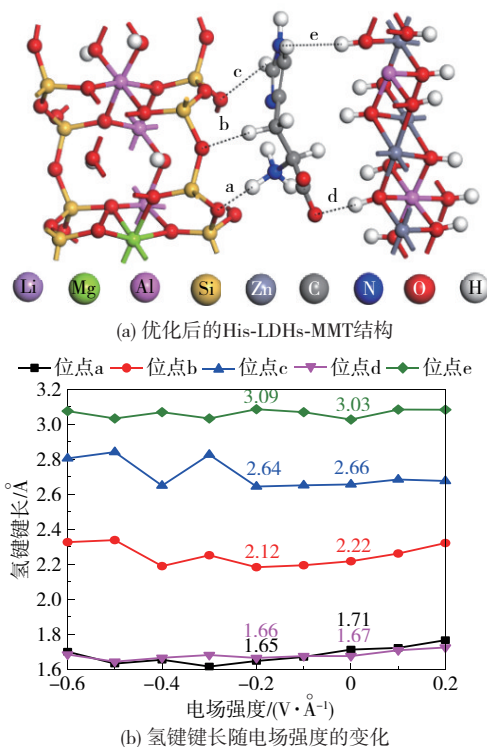


图1 优化后的His-LDHs-MMT结构以及分子内氢键键长随电场强度的变化

Fig. 1 Optimized His-LDHs-MMT structure and the variation of the bond length of intramolecular hydrogen bonds with electric field strength

氢键构型的改变会反映在体系总能量上,本研究分析了不同电场强度下His-LDHs-MMT结构的电子能,结果见图2。图2显示,体系电子能在电场强

度 $-0.2 \text{ V/\AA}$ 下达到峰值,而在 $-0.6 \text{ V/\AA}$ 和 $0.2 \text{ V/\AA}$ 下电子能较低,此时体系较稳定。值得注意的是,电子能的峰值与蒙脱石层板氢键的最短键长出现在同一电场强度下,表明氢键作用的增强与体系热力学稳定性的降低存在直接关联:在负向电场下蒙脱石层板与组氨酸间的氢键作用增强,改变了层间电荷分布,使得体系能量升高。尤为关键的是,在 $-0.2 \text{ V/\AA}$ 的电场强度下,图1(b)中His与MMT层板的氢键键长整体缩短,氢键作用显著增强,图2中电子能达到局部最高值,二者表现出良好的协同性,表明层间氢键重构与体系电子能变化存在显著的耦合关联。

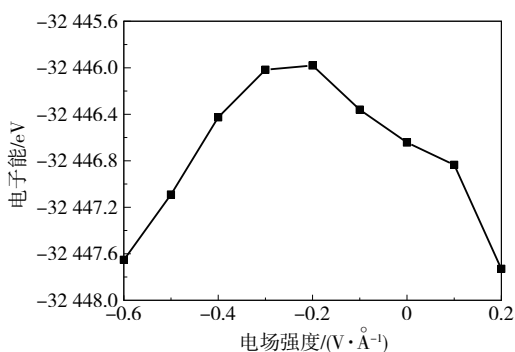


图2 不同电场强度下His-LDHs-MMT结构的电子能

Fig. 2 Electron energies in His-LDHs-MMT structure for different electric field strengths

2.1.2 电子性质

His-LDHs-MMT复合物的导电特性研究对于揭示其电子传输机制和离子迁移行为具有重要意义,可为材料在能源存储、传感器等领域的性能优化提供理论指导^[23]。导电性表征不仅需要考察材料的宏观电学行为,更需要深入分析其电子结构特征,特别是能带结构和态密度(DOS)分布。

在能带结构分析中,价带顶(VBM)与导带底(CBM)之间的带隙(E_g)是决定材料导电性能的关键参数。通常而言,当 $E_g < 0.1 \text{ eV}$ 时材料呈现导体特性(电子可自由跃迁),当 $E_g > 3 \text{ eV}$ 时材料表现为绝缘体特性,当 $0.1 \text{ eV} < E_g < 3 \text{ eV}$ 时材料属于半导体范畴。图3展示了无外电场条件下His-LDHs-MMT复合物的能带结构图,其中能带计算沿布里渊区高对称路径 $G \rightarrow F \rightarrow Q \rightarrow Z \rightarrow G$ 采样(G 为布里渊区中心 Γ 点, F 、 Q 、 Z 为路径上的高对称边界点)。结果显示,在无外电场条件下His-LDHs-MMT的带隙为 0.51 eV ,表现出弱半导体特性。

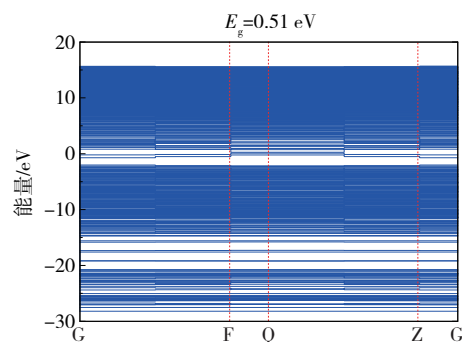


图3 His-LDHs-MMT的能带结构图(无外电场)

Fig. 3 Energy band structure diagram of His-LDHs-MMT (without an external electric field)

为直观体现电场对体系电子结构的调控作用,对比了不同电场强度下的态密度,结果见图4。图4表明,在 $0 \text{ V/\AA}$ 电场强度下,体系态密度表现出典型的半导体特征:在费米能级(0 eV)处态密度显著减小,价带与导带之间存在明显的态密度间隙;价带态密度峰主要分布在 $-30 \sim -5 \text{ eV}$ 区间,导带态密度峰则集中在 $0 \sim 18 \text{ eV}$ 区间,整体分布形态清晰,价带与导带的边缘特征明确。在 $-0.2 \text{ V/\AA}$ 电场强度下,负电场可显著诱导电子态重构,促使价带与导带发生交叠,使体系由半导体特性转变为金属特性,电子结构发生本质改变。当电场强度大于 $0 \text{ V/\AA}$ 时(如 0.1 、 $0.2 \text{ V/\AA}$),体系态密度仍保持半导体特征,并且带隙随电场强度的提升依次增大, $0.1 \text{ V/\AA}$ 和 $0.2 \text{ V/\AA}$ 下对应的带隙分别为 1.08 eV 和 1.36 eV 。

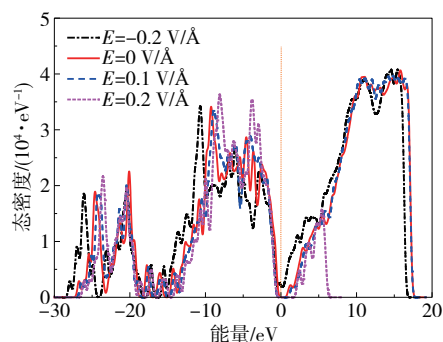


图4 不同电场强度 E 下His-LDHs-MMT的态密度

Fig. 4 Density of states of His-LDHs-MMT for different electric field strengths E

综合His-LDHs-MMT结构与电子性质分析可见, $-0.2 \text{ V/\AA}$ 是体系“结构-电子”耦合作用的临界点。在该电场强度下蒙脱石层板的氢键作用最强,但体系电子能最高,热力学稳定性最低;同时,该电

场强度也是电子结构由半导体向金属转变的关键阈值。上述结果清晰揭示了电场对层状异质结构的定向调控机制,可为电场响应型功能复合材料的设计提供明确的优化方向。

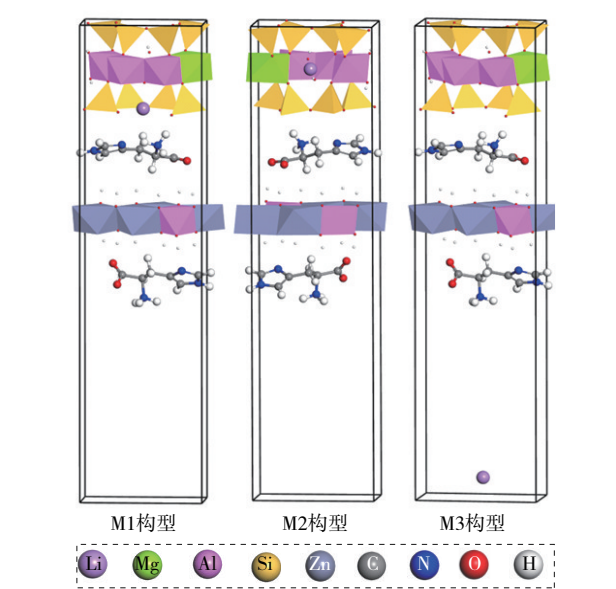
鉴于 His-LDHs-MMT 体系具有稳定的层状结构与可调控的电子结构,其在新型固体电解质材料领域展现出良好的潜在应用价值。在离子输运性能方面,层间组氨酸分子构筑了丰富的氢键网络,可为 Li^+ 等碱金属离子提供连续的传输通道;外加电场可显著调节层间氢键作用的强度,通过弱化氢键相互作用、优化离子传输环境,电场可为离子迁移提供更有利的结构条件。因此,His-LDHs-MMT 复合材料展现出作为固体电解质材料的良好输运潜力。在电化学稳定性窗口方面,基于 HSE06 杂化泛函的态密度结果(图 4)表明,体系在无电场及正向电场下均具有适宜的带隙宽度,并且随着正向电场增强,带隙逐渐增大。价带顶与导带底能级更匹配固体电解质的工作电位区间,有利于拓宽电化学稳定窗口、抑制副反应并提升电池运行安全性。而在较强负电场(如 $-0.2\text{ V}/\text{\AA}$)下,体系发生半导体-金属转变,带隙消失易引发电子泄漏,因此在 $-0.2\sim 0.2\text{ V}/\text{\AA}$ 范围内体系可保持优异的电化学稳定性。综合来看,电场调控下的 His-LDHs-MMT 复合材料兼具良好的结构稳定性和离子输运性能以及合适的电化学稳定区间,具备进一步开发为新型固体电解质材料的潜力。

2.2 电场对 His-LDHs-MMT 锂吸附性能的影响

2.2.1 吸附构型与吸附稳定性

为探究锂在 His-LDHs-MMT 复合物中的最优吸附位点,本研究设计了 3 种可能的锂吸附构型,如图 5 所示。其中,M1 构型展示了锂吸附于蒙脱石层板的硅氧四面体形成的六元环空腔(双方位),M2 构型展示了锂占据蒙脱石层板的八面体位点,M3 构型展示了锂位于复合物正上方的游离位点(因周期性边界条件,其在晶胞中的对应位置为底部)。

表 1 为 M1、M2、M3 构型中锂的吸附能。在这 3 种构型中,M2 构型的吸附能最低(-2.61 eV),表明该构型具有最优的热力学稳定性。M2 构型的锂吸附性能优于 M1 与 M3,主要原因是其具有更优的吸附位点环境与成键条件。M2 构型中 Li 占据蒙脱石层板的八面体位点,可以与周围的氧原



黄色三角多面体为蒙脱石相硅氧四面体,中心原子为 Si;粉色块状八面体为铝氧八面体,中心原子为 Al;绿色块状八面体为蒙脱石层板镁取代位点对应的镁氧八面体,中心原子为 Mg;灰色块状为下层锌铝水滑石复合氢氧化物八面体骨架,中心原子为 Zn、Al。

图 5 His-LDHs-MMT 复合物中锂吸附的 3 种可能构型
Fig. 5 Three possible configurations of lithium adsorption in the His-LDHs-MMT composite

子产生强而稳定的 Li—O 离子相互作用,并且空间位阻适中。而 M1 构型中 Li 吸附于硅氧四面体的六元环空腔,受空间位阻限制,其成键作用较弱。M3 构型中 Li 位于游离位点,远离活性氧位点,无法形成有效配位。综上,M2 构型表现出最优的吸附稳定性,因此选择 M2 构型作为后续电场效应研究的基准体系。

表 1 M1、M2、M3 构型中锂的吸附能	
Table 1 Adsorption energies of lithium in M1, M2 and M3 configurations	
构型	锂吸附能/eV
M1	-2.46
M2	-2.61
M3	-1.86

对 M2 构型进一步进行分析,锂在蒙脱石层板八面体位点的吸附显著影响了复合物的局部几何构型,特别是 OH 基团的空间取向。吸附前,OH 基团与 ab 平面(晶体学中由晶胞 a 轴与 b 轴构成的层板平面)近似平行;吸附后,两个 OH 基团均转变为垂直于 ab 平面的构象(图 6)。这种结构变化

主要源于配位驱动,吸附前 OH 基团与 ab 平面平行是为了最大化层内氢键网络(如相邻 OH 之间的 $O-H\cdots O$ 氢键),维持层板结构稳定;吸附后, $Li-O1$ 与 $Li-O2$ 之间的键长分别为 $2.266 \text{ \AA}$ 和 $2.102 \text{ \AA}$, 属于典型的配位作用,这种配位键的键能高于层内氢键,迫使 OH 基团发生取向翻转,以垂直于 ab 平面的构象靠近锂原子,从而形成更稳定的配位结构。

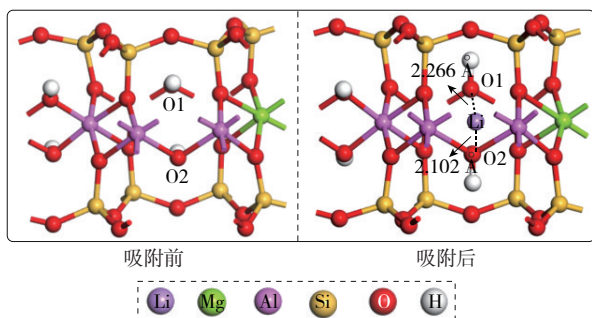


图6 锂吸附前后 His-LDHs-MMT 复合物中 OH 的位置变化
Fig. 6 Variation of the OH group position in the His-LDHs-MMT composite before and after lithium adsorption

图7为 Li-His-LDHs-MMT 的分子内氢键键长随电场强度的变化。结果显示,锂吸附后无论施加正向电场还是负向电场,相比无电场条件(电场强度为 $0 \text{ V/\AA}$),组氨酸-蒙脱石的氢键键长(位点 a、b、c)均有所减小,组氨酸-水滑石的氢键键长(位点 d、e)均有所增大。这一现象表明电场作用可以有效促进组氨酸与蒙脱石层的结合,抑制组氨酸与水滑石层的结合。

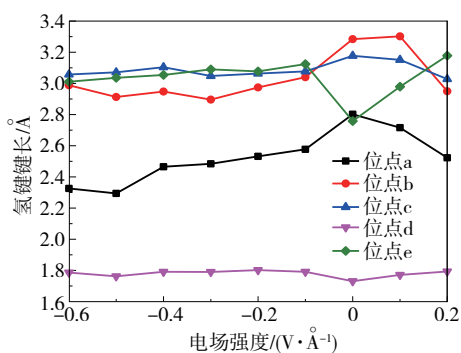


图7 Li-His-LDHs-MMT 分子内氢键键长随电场强度的变化
Fig. 7 Variation of the bond length of Li-His-LDHs-MMT intramolecular hydrogen bonds with the electric field strength

图8为 Li-His-LDHs-MMT 复合物中 Li 的吸附能随电场强度的变化。可以看出,随着负向电场

强度的增大($0 \text{ V/\AA} \rightarrow -0.6 \text{ V/\AA}$), Li 的吸附能越来越低,说明复合物结构越来越稳定。当电场强度为 $-0.5 \text{ V/\AA}$ 时,锂的吸附能达到最小值(-4.77 eV),相比表1中无电场条件下最稳定的 M2 构型(吸附能为 -2.61 eV),其吸附强度(即吸附能的绝对值)提升了 82.8%。上述结果表明,负电场可显著增强复合物对锂的吸附能力,通过电场调控能够有效提高体系的结构稳定性。

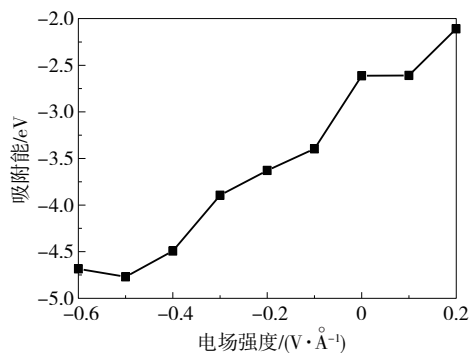


图8 Li-His-LDHs-MMT 复合物中 Li 的吸附能随电场强度的变化
Fig. 8 Variation of the adsorption energy of Li in Li-His-LDHs-MMT composite with the electric field strength

2.2.2 电子性质

分波态密度(PDOS)分析作为电子结构研究的重要手段,从量子态层面为吸附机制提供了关键证据。图9为 Li-His-LDHs-MMT 体系的 PDOS 图。结果表明,锂的 1s 轨道主要分布在 -20 eV 附近,并且与氧原子的 2p 轨道在该区域产生明显的杂化峰,这一电子结构特征直接证实了锂在复合材料中的稳定吸附状态。本研究从两个方面系统阐明了锂的吸附机制:1)几何构型方面,锂优先占据蒙脱石层板的桥氧配位位点;2)电子结构方面,通过 Li-1s 与 O-2p 轨道在 -20 eV 区域的杂化作用

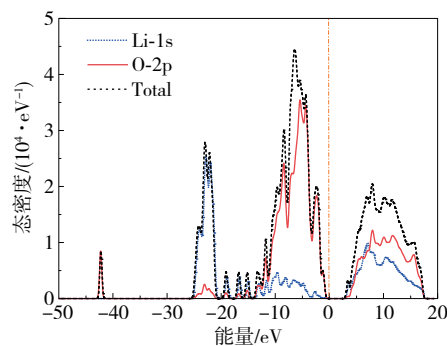


图9 Li-His-LDHs-MMT 体系的 PDOS 图
Fig. 9 PDOS plot of Li-His-LDHs-MMT system

实现电子稳定化。这些发现从原子尺度揭示了锂的吸附本质,为新型锂吸附材料的电子结构调控提供了策略。

为阐明 Li—O 的键合本质,对锂吸附前后的 Mulliken 电荷布居进行了分析,结果如表 2 所示。Li 在吸附后呈现显著的正电荷(+1.00 e),表明其在吸附过程中失去电子,形成典型的阳离子。同时,与 Li 成键的 O1 和 O2 原子的负电荷由吸附前的 -1.02 e 略微增加至 -1.03 e,发生了一定程度的得电子过程。尽管 O 原子的电荷增量较小(源于电子在层间体系的全局再分配),但 Li 的显著失电子与 O 的得电子特征,直接证实 Li 与 O 之间以离子性相互作用为主,清晰阐明了 Li—O 键的成键本质。

表 2 锂吸附前后关键原子的 Mulliken 电荷布居

Table 2 Mulliken charge populations of key atoms before and after Li adsorption

关键原子	吸附前电荷/e	吸附后电荷/e
O1	-1.02	-1.03
O2	-1.02	-1.03
Li		+1.00

O1、O2 为蒙脱石层板中与 Li 成键的氧原子,对应图 6 中标注的位点;e 为元电荷(基本电荷),负值表示原子区域电子富集,正值表示原子区域电子缺失。

材料的导电性能与其电子结构密切相关,其中带隙宽度是决定导电特性的关键参数。为揭示吸附作用对材料导电性质的调控机制,本研究对比分析了 His-LDHs-MMT 复合物在锂吸附前后的总态密度(TDOS)分布,结果见图 10。未吸附锂时,His-LDHs-MMT 复合物的带隙极窄(仅 0.51 eV),体系态

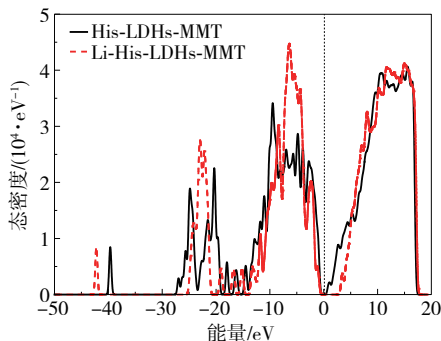


图 10 His-LDHs-MMT 和 Li-His-LDHs-MMT 的总态密度比较

Fig. 10 Comparison of total density of states for His-LDHs-MMT and Li-His-LDHs-MMT

密度呈现窄带隙的半导体特性;吸附锂后, Li-His-LDHs-MMT 的电子结构发生显著重构,带隙宽度大幅增至 2.39 eV(图 11),形成清晰的禁带区域,符合典型半导体的带隙范围($1.5\text{ eV} < E_g < 3.0\text{ eV}$),体系态密度呈现典型的半导体特性。这一变化的本质是锂与材料间发生电荷转移,改变了材料原有价带与导带的能级分布,最终使得价带-导带的能级差扩大。值得关注的是, Li-His-LDHs-MMT 所表现的半导体特性使其在电化学体系中具备潜在的应用价值。具有这类带隙的材料电子电导率较低,若配合层状结构的离子传输通道,可兼顾离子传导性与电子绝缘性,有望作为锂电池中抑制电子泄漏的功能组分,助力提升电池的循环稳定性与安全性能。

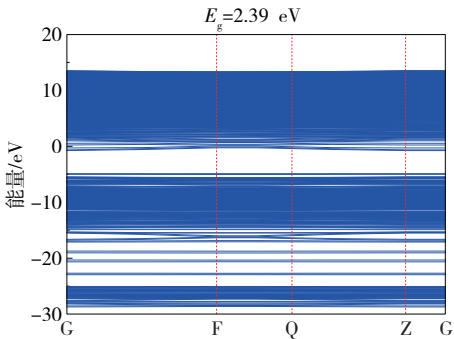


图 11 Li-His-LDHs-MMT 的能带结构图(无外电场)

Fig. 11 Energy band structure diagram of Li-His-LDHs-MMT (without an external electric field)

不同的二维材料对电场的响应机制不同,但通常而言,施加电场是调控其带隙的有效手段。通过精确控制电场强度,可以实现对带隙的精细调节,进而优化材料性能以适应特定的应用需求。本研究考察了外加电场对 Li-His-LDHs-MMT 复合物带隙的调控作用,结果见图 12。在无外电场条件下, Li-His-LDHs-MMT 的带隙为 2.39 eV。引入负向电场后,当电场强度从 -0.6 V/Å 变化为 -0.2 V/Å 时(即负向电场强度减弱),体系带隙由约 1.2 eV 上升至约 2.9 eV,并且在 -0.2 V/Å 处达到峰值;当电场强度从 -0.2 V/Å 变化为 0.2 V/Å 时,带隙逐渐回落至约 2.4 eV 并进入平稳波动的平台期。这一变化趋势源于电场、插层结构及锂吸附三者的协同作用:一方面,负电场直接诱导体系电子态发生重排,通过调控导带底与价带顶的相对位置来改变带隙宽度;另一方面,该插层复合物的层状异质结构展

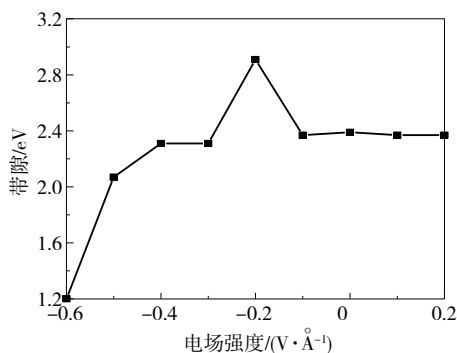


图12 Li-His-LDHs-MMT的带隙随电场强度的变化

Fig. 12 Variation of the band gap of Li-His-LDHs-MMT with electric field strength

现出明显的“结构-电子”耦合特性,电场驱动的层间距变化会间接影响电子轨道的杂化程度,从而进一步调控带隙大小。此外,锂吸附引入的额外电荷流子与电场相互作用,进一步增强了带隙变化的幅度。带隙在 -0.2 V/Å 处出现峰值,表明该电场强度是电子态与几何结构协同作用的临界点。上述结果不仅清晰展示了外加电场(尤其是负向电场)对His-LDHs-MMT锂吸附复合物带隙的有效调控作用,也为电场响应型锂基功能复合材料的设计提供了重要的理论依据,对推动相关材料研究及器件应用具有明确的指导意义。

3 结论

本研究基于第一性原理计算方法,系统探究了外加电场对His-LDHs-MMT微观结构及锂吸附性能的调控机制,得到以下结论。

(1) 电场强度的精准调控可实现组氨酸与无机层板间相互作用的定向调节。在电场强度 -0.2 V/Å 附近,蒙脱石层板与组氨酸的氢键作用较强,但体系电子能同步升至峰值,热力学稳定性降至最低,同时该电场强度也是复合物电子结构的转变临界点。当电场强度由 -0.2 V/Å 向负向变化时,复合物电子结构发生质变,由半导体特性转变为金属特性;当电场强度由 -0.2 V/Å 向正向变化时,体系则维持半导体特性,且带隙随电场强度的正向增大而增大。

(2) 锂吸附特性分析显示,锂在蒙脱石层板的八面体位点处吸附稳定性最优,态密度计算结果进一步证实了锂在复合物表面的成功吸附。值得注意的是,负向电场的引入可显著强化复合物对

锂的吸附能力,随着负向电场强度增大,体系吸附能逐渐降低,当电场强度达到 -0.5 V/Å 时,锂吸附能达到最小值,相较于无电场条件提升幅度达82.8%,从而验证了负电场对锂吸附过程的促进作用。

(3) 态密度分析揭示了锂吸附对复合物电子结构的显著影响。锂吸附后,His-LDHs-MMT复合物的电子带隙由锂吸附前的 0.51 eV 大幅拓宽至 2.39 eV ,这为该材料在固体电解质领域的潜在应用提供了理论依据,同时也明确了负向电场对锂吸附复合物带隙的有效调控作用。

综上,本研究不仅证实了电场调控策略在优化层状复合材料微观结构与锂吸附性能方面的显著成效,更为高效锂吸附材料的研发及新型固态电解质体系的构建提供了关键理论依据。该调控思路具有良好的普适性与可拓展性,既可推广应用于水滑石、黏土矿物、层状氧化物、二维层状异质结构等同类层状功能材料体系,也可为钠离子、镁离子、锌离子等不同价态金属离子的吸附、传输与存储设计提供借鉴。相关机制与规律可为层状功能材料的结构设计、性能定向调控以及新型储能器件与电解质材料的开发提供重要的理论参考。

参考文献:

- [1] GAO S L, QIN Z X, WANG B F, et al. Lithium recovery from the spent lithium-ion batteries by commercial acid-resistant nanofiltration membranes: a comparative study [J]. Desalination, 2024, 572: 117142.
 - [2] ZHENG C Y, JIANG G P, JIN Z L. ZnCdS/NiAl hydroxide S-scheme heterojunction for efficient photocatalytic hydrogen evolution [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47(1): 292-304.
 - [3] WUNGU T D K, AGUSTA M K, SAPUTRO A G, et al. First principles calculation on the adsorption of water on lithium-montmorillonite (Li-MMT) [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2012, 24(47): 475506.
 - [4] XU C Q, FAUL C F J, TAGHAVI M, et al. Electric field-driven dielectrophoretic elastomer actuators [J]. Advanced Functional Materials, 2023, 33 (13): 2208943.
 - [5] 王珞聪, 李哲伟, 岳彩巍, 等. 电场下偶氮苯衍生物分子顺反异构化反应机理的理论研究[J]. 化学学报, 2022, 80(6): 781-787.
- WANG L C, LI Z W, YUE C W, et al. Theoretical study

- on the isomerization mechanism of azobenzene derivatives under electric field [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2022, 80(6): 781–787. (in Chinese)
- [6] SHETTY M, ARDAGH M, PANG Y, et al. Electric-field-assisted modulation of surface thermochemistry [J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(21): 12867–12880.
- [7] WU H, ZHAO C H, ZHAO W B, et al. Influence of external electric field on electronic structure and optical properties of β -Ga₂O₃: a DFT study [J]. *RSC Advances*, 2023, 13(39): 27568–27578.
- [8] LIU W K, LIU L, CHENG B, et al. Electrical control of magnetism through proton migration in Fe₃O₄/graphene heterostructure [J]. *Nano Letters*, 2022, 22(11): 4392–4399.
- [9] ZAN W Y, GENG W, LIU H X, et al. Electric-field and strain-tunable electronic properties of MoS₂/h-BN/graphene vertical heterostructures [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18(4): 3159–3164.
- [10] WANG X P, LI X B, CHEN N K, et al. Electric field analyses on monolayer semiconductors: the example of InSe [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, 20(10): 6945–6950.
- [11] WANG H, HUANG W J, YANG L. Preparation and flame retardancy of hydrotalcite/montmorillonite nanocomposite [J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2020, 1676: 012060.
- [12] TRAUM, SANKARAN S, SAVILLE D A, et al. Electric-field-induced pattern formation in colloidal dispersions [J]. *Nature*, 1995, 374(6521): 437–439.
- [13] LIEDEL C, SCHINDLER K A, PAVAN M J, et al. Electric-field-induced alignment of block copolymer/nanoparticle blends [J]. *Small*, 2013, 9(19): 3276–3281.
- [14] CHEN K F, YU Z, MOUSAVI S H, et al. Regulating adsorption performance of zeolites by pre-activation in electric fields [J]. *Nature Communications*, 2023, 14: 5479.
- [15] OHWAKI T, KAMEGAI K, YAMASHITA K. Electric field effects on the adsorption, charge transfer and vibrational state at metal electrodes: a DFT study on H₂O/Pt(111), H₂O/Pt(100) and (H₂O)₂/Pt(111) [J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2001, 74(6): 1021–1029.
- [16] ZHANG G J, GAO X, JI S L, et al. Electric field-enhanced assembly of polyelectrolyte composite membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 307(2): 151–155.
- [17] TSUNEDA T, TAKETSUGU T. Bridging electron and nuclear motions in chemical reactions through electrostatic forces from reactive orbitals [J]. *Communications Chemistry*, 2025, 8: 158.
- [18] LIU B, HAN Y H, GAO C X, et al. Pressure induced semiconductor-semimetal transition in WSe₂ [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(33): 14251–14254.
- [19] 曹根庭, 胥倩, 倪哲明. 含水 Mg₃Al-LDH-Cl 的电子结构与成键特征 [J]. *化学学报*, 2011, 69(24): 2947–2954.
- CAO G T, XU Q, NI Z M. Electronic structure and bond character for Mg₃Al-LDH-Cl containing interlayer water [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2011, 69(24): 2947–2954. (in Chinese)
- [20] ABDELLI A B, HEBRI S, BENSFAFA I K, et al. Study of physical properties of a new series of 62 yttrium-based quaternary Heusler with hybrid density functional (HSE06) for accurate band gap prediction [J]. *Optical and Quantum Electronics*, 2025, 57(8): 485.
- [21] LI S R, WANG H, WANG C F, et al. First-principle study on the photoelectric properties of monolayer h-BN under different strain types [J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2024, 30: 56.
- [22] 刘晨曦, 庞国旺, 潘多桥, 等. 电场对 GaN/g-C₃N₄ 异质结电子结构和光学性质影响的第一性原理研究 [J]. *物理学报*, 2022, 71(9): 097301.
- LIU C X, PANG G W, PAN D Q, et al. First-principles study of influence of electric field on electronic structure and optical properties of GaN/g-C₃N₄ heterojunction [J]. *Acta Physica Sinica*, 2022, 71(9): 097301. (in Chinese)
- [23] BROOKE R, LAY M, JAIN K, et al. Nanocellulose and PEDOT: PSS composites and their applications [J]. *Polymer Reviews*, 2023, 63(2): 437–477.

Effect of an electric field on the structure of hydrotalcite–montmorillonite composites and their lithium adsorption properties

ZHANG PeiHuan¹ LI ShiLong^{2,3,4} PU Min^{2,3,4*} LEI Ming^{2,3,4*}

(1. School of New Energy and Materials Engineering, Shanxi University of Electronic Science and Technology, Linfen 041000;

2. State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

3. Institute of Computational Chemistry, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

4. College of Chemistry, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The structural order of a histidine-intercalated hydrotalcite-montmorillonite composite was regulated by an external electric field, and the influence of the electric field on its lithium adsorption performance was systematically investigated. First-principles calculations were carried out using the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) functional within the generalized gradient approximation (GGA) framework, and the HSE06 hybrid functional was combined to improve the accuracy of the band structure calculations. The results show that when a uniform external electric field of $-0.6 \text{ V/\AA}$ to $0.2 \text{ V/\AA}$ is applied in the Z -axis direction, $-0.2 \text{ V/\AA}$ can be regarded as the critical threshold for the “structure-electron” coupling behavior. At this point, the hydrogen bond interaction between the montmorillonite layer and histidine is the strongest, and the thermodynamic stability of the system is the poorest. When the electric field strength is in the range of $-0.6 \text{ V/\AA}$ to $-0.2 \text{ V/\AA}$, the composite material exhibits metallic properties. When the electric field strength ranges from $-0.2 \text{ V/\AA}$ to $0.2 \text{ V/\AA}$, the composite material retains semiconductor characteristics, and the band gap increases with the variation of the external electric field strength (from $-0.2 \text{ V/\AA}$ to $0.2 \text{ V/\AA}$). Furthermore, lithium adsorption exhibits significant site dependence, with the octahedral sites of montmorillonite showing the best adsorption stability. Applying an external electric field along the negative Z -axis can significantly increase the absolute value of the lithium adsorption energy of the material. When the electric field strength is $-0.5 \text{ V/\AA}$, the adsorption energy is approximately 82.8% higher than that in the absence of an electric field. A density of states analysis indicates that after lithium adsorption, the electronic band gap of the composite material expands from 0.51 eV to 2.39 eV, providing evidence of its potential application in solid electrolytes. This study provides new insights into the structure-activity relationship of composite materials under regulation by electric fields, and also opens up new ideas for designing high-performance lithium adsorption materials. It holds significant scientific value and promising application prospects.

Key words: electric field; hydrotalcite-montmorillonite composites; lithium adsorption; solid electrolyte; first principles

(责任编辑:于少云)