

乙二醇—变频微波—水热法制备 优质镁铝水滑石及表征*

吴健松¹, 梁海群², 肖应凯³, 林加免¹

(1. 湛江师范学院化学科学与技术学院, 广东 湛江 524048;

2. 广东省高州市第一中学, 广东 高州 525200;

3. 中国科学院青海盐湖研究所//中国科学院盐湖资源与化学重点实验室, 青海 西宁 810008)

摘要: 以 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 、 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 、 Na_2CO_3 为原料, 采用乙二醇—变频微波—水热法制备了优质镁铝水滑石。样品用 XRD、SEM、TEM、IR、TG-DAT、 N_2 吸附—解吸进行了物相、粒度、晶体形貌结构、红外分析、热分析和比表面分析。考察了传统水热法、变频微波—水热法、乙二醇—水热法、乙二醇—变频微波—水热法四种工艺对水滑石晶形、结构、分散性、规整性的影响。实验发现, 在水热反应体系中加入 $\varphi = 10\%$ 的乙二醇, 调节变频微波炉反应温度为 $120\text{ }^\circ\text{C}$, 反应时间为 5 h 时可获得晶形好、板层结构显著、规整性好、分散性好的优质镁铝水滑石, 透射电镜示粒子直径约在 200 nm。

关键词: 变频微波; 乙二醇; 水热法; 镁铝水滑石

中图分类号: O611.6 **文献标志码:** A **文章编号:** 0529-6579(2010)03-0070-05

Glycol-Frequency Microwave-Hydrothermal Synthesis and Characterization of Excellent Quality Mg-Al Hydrotalcite

WU Jiansong¹, LIANG Haiqun², XIAO Yingkai³, LING Jiamian¹

(1. Chemistry Institute of Zhanjiang Normal College, Zhanjiang 524048, China;

2. The First Middle School of Guangdong, Gaozhou 525200, China;

3. Key Laboratory of Salt Lake Resources and Chemistry//Qinghai Institute of Salt Lakes,
Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China)

Abstract: A regular nanocrystalline supramolecular Mg-Al hydrotalcite was prepared via glycol-frequency microwave-hydrothermal using $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, Na_2CO_3 as raw material as precipitator. Hydrotalcite samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scan electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM), IR, thermal analysis (TG-DTA), and BET- N_2 surface area measurements. The images of SEM and TEM showed that the hydrotalcite exhibited as a homogeneous and hexagonal sheet. The XRD result indicated that the hydrotalcite was well crystallized. The influences of tradition hydrothermal, frequency microwave-hydrothermal and glycol-frequency microwave-hydrothermal on the sample character were investigated. A Mg-Al hydrotalcite with well-defined shape, obvious intercalated structure, well regular quality and well-dispersing capability was obtained when glycol volume ratio was 10% at $120\text{ }^\circ\text{C}$ for 5 h.

Key words: frequency microwave; glycol; hydrothermal; Mg-Al hydrotalcite

* 收稿日期: 2009-09-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40976074); 湛江市 2007 年科技攻关资助项目(2007C09018); 湛江师范学院自然科学研究基金资助项目(L0707)

作者简介: 吴健松(1976年生), 男, 硕士; E-mail: wuj1975@yahoo.com.cn

镁铝水滑石 ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 具有明显的层状结构, 粒子粒度分布均匀, 分散性好, 形状规整。水滑石微粒层状结构是否显著, 形状是否规则, 粒度分布是否均匀, 分散性如何, 都会对其应用性能产生很大的影响。郑建华等^[1]采取和碱液分两步混合的方法制备了均一、规整的镁铝水滑石, 任庆利等^[2]在常压下采用液相法制备针状纳米水滑石晶体, Makoto Ogawa 等^[3]采用均匀沉淀法制备了粒度均匀、分散性较好的水滑石。这些报道使用的方法也都比较常规, 重现性差, 晶体无序生长较严重等。镁铝水滑石被认为是最有希望的无机功能材料之一, 其在催化、阻燃、吸附、医药、基因存储等领域中具有良好的应用前景, 特别适合于环保材料, 例如它作为阻燃剂时不会产生有毒气体等^[4]。本文设计一种新的制备方法, 也就是“乙二醇—微波—水热法”, 它成功地制备了板层结构显著、晶形好、形貌规整、粒度分布均匀、分散性好的镁铝水滑石。该方法的特点在于水热反应体系中含一定量的乙二醇, 加热方式为采用变频微波加热。吴健松等^[5]曾用与此方法类似的“有机溶剂—微波—水热法”成功地制备了氢氧化镁晶须。

1 实验部分

1.1 镁铝水滑石样品的制备

通过4个样品A1、A2、B1、B2作比较, 使用的试剂均为分析纯。仪器为水热罐(陶瓷制): 自制, 内衬一个聚四氟乙烯管, 容积为40 mL; 变频微波炉: 型号HC23B-AV, 干燥箱: GZX-9140MBE数显鼓风。

1) 配制0.60 mol/L MgCl_2 , 0.20 mol/L AlCl_3 , 0.10 mol/L Na_2CO_3 溶液。取这3种溶液等体积混合后, 用6 mol/L NaOH调节溶液pH \approx 12, 则得乳白色浆料。取30 mL此乳白色浆料放入水热罐中, 将罐置入干燥箱, 于120 $^\circ\text{C}$ 恒温15 h, 须指出: 在此水热反应中干燥箱是采用电炉加热的。反应完毕后过滤收集沉淀, 用蒸馏水洗涤沉淀至滤液近中性, 沉淀放于烘箱($t=70^\circ\text{C}$)烘干即得样品, 将此样品编号记为A1。另取30 mL此乳白色浆料放入另一个水热罐中, 将此罐置入变频微波炉, 调节微波炉温度为120 $^\circ\text{C}$ 反应5 h。反应完毕后过滤收集沉淀, 用蒸馏水洗涤沉淀至滤液近中性, 沉淀放于烘箱($t=70^\circ\text{C}$)烘干即得样品, 将此样品编号记为A2。

2) 配制 $\varphi=10\%$ 的乙二醇溶液, 再以此溶液

作为溶剂配制0.6 mol/L MgCl_2 、0.2 mol/L AlCl_3 、0.1 mol/L Na_2CO_3 溶液, 记这3种溶液为溶液(II)。

B1样品的制备: 工艺与A1基本相同, 仅是用溶液(II)代替溶液(I), 乙二醇采用蒸馏法回收。

B2样品的制备: 工艺与A2基本相同, 仅是用溶液(II)代替溶液(I)。

1.2 样品的物相、形貌结构及热分解分析

样品的XRD表征采用D/Max-3C型X射线衍射仪(日本理学Rigaku, 铜靶, 石墨弯晶单色器), 扫描速率3 $^\circ/\text{min}$, 扫描范围: 10 $^\circ$ ~70 $^\circ$; 形貌分析采用E-1010型离子溅射仪(HITACHI)和JEM-200CX型透射电镜(日本电子株式会社); TG-DTA分析采用TG-DTA320(Seiko instruments), N_2 气氛, 温度范围: 25~850 $^\circ\text{C}$, 升温速率10 $^\circ\text{C}/\text{min}$; 测定Mg、Al元素采用ULTIMA型等离子体发射光谱仪: 法国JY公司; 测定C、H元素采用PE2400 Series II CHNS/O元素分析仪: 美国; 比表面分析(样品在80 $^\circ\text{C}$, 2.7 Pa真空下预处理8 h后在 ≤ 0.4 Pa真空度下测试比表面积/空隙分布)用ASAP 2010比表面积/空隙分析仪: 美国Micromeritics公司。

2 结果与讨论

2.1 XRD分析及元素分析

4个样品的X射线衍射图见图1, 各样品的衍射曲线均已在图中标出。4条曲线的峰位和峰强基本一致, 证明基本为同一物质。通过与镁铝水滑石标准衍射图(JCPDS 14-0191)比较, 样品各峰位置及相对信号强度与标准衍射图基本吻合, 证实了样品为镁铝水滑石。从图1可见: 4个样品在(003)、(006)晶面上的衍射强度大小为B2>B1>A2>A1, 说明了样品B2的结晶度最好, A1的结晶度最差。表1列出了各样品在(003)、(006)、(009)晶面上的最大衍射强度数据及其相应的 d 值。由表1数据可知, B2样品的 d_{003} 值正好为 d_{006} 值的两倍, 为 d_{009} 值的3倍, 说明B2样品具有非常规整的层状结构。相应地, B1和A2的 d 值倍数关系次于B2, 规整性没有B2的好, 而A1样品 d 值倍数关系最差, 说明其最不规整。

由XRD分析得知B2样品最理想, 因此对B2进一步作结构分析, 根据衍射峰指标化和 d 值计算得其晶胞参数 a 值为0.304 1 nm, c 值为2.401 1 nm, $d_{(003)}$ 值为层间距, c 值约为层间距3倍, 表明

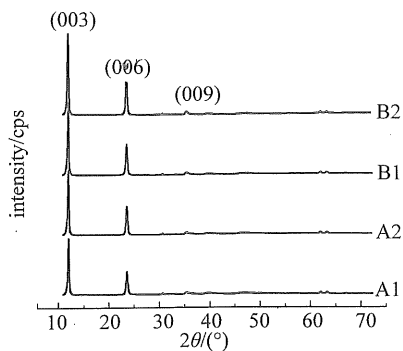


图 1 样品 XRD 衍射模型

Fig. 1 XRD pattern of sample

晶胞在 c 轴方向上是由 3 层水滑石层片组成。用层间距减去片层厚 (约 0.477 nm) 得层间通道高度 h 值为 0.323 6 nm, 根据谢乐公式估算出粒子粒径大小为 35.64 nm。元素分析结果 ($w/\%$): Mg, 19.83; Al, 7.51; C, 1.68; H, 3.59, 得 $n(\text{Mg}) : n(\text{Al}) : n(\text{C}) = 6:2:1$ 。结果表明, B2 基本符合, 结合氧、氢元素含量, 可推知其化学式为 $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 与天然水滑石组成式比较吻合。

2.2 SEM、TEM 分析

图 2 是 A1、A2、B1、B2 样品的 SEM 图 (各

表 1 样品的 XRD 测试结果

Table 1 XRD pattern of sample

样品	(003)			(006)			(009)		
	$2\theta_{003} / (^\circ)$	I_{\max} / cps	$d_{(003)} / \text{nm}$	$2\theta_{006} / (^\circ)$	I_{\max} / cps	d_{006} / nm	$2\theta_{009} / (^\circ)$	I_{\max} / cps	d_{009} / nm
A1	11.00	42 189	0.804 3	23.15	17 368	0.384 2	33.89	1 822	0.264 5
A2	11.09	48 332	0.797 8	22.83	21 389	0.389 5	34.01	2 069	0.263 5
B1	11.04	54 566	0.801 4	22.51	22 881	0.394 9	33.96	2 193	0.263 9
B2	11.05	63 257	0.800 6	22.21	27 625	0.400 2	33.60	2 489	0.266 7

对应的图已直接在图中标出)。从图 2 可见, 发现图 A1 中的粒子团聚现象较严重, 且大部分粒子形状不规则, 晶粒轮廓不清, 分散性也差; 图 A2 中的粒子有一定的团聚现象, 但没有 A1 这么严重, 粒子间具有一定的分散性, 也显示一定的轮廓, 但其形状也不够规则; B1 中的粒子也有一定的团聚现象, 但远没有 A1 这么严重, 粒子间的分散性不是很好, 粒度分布不很均匀, 但粒子形状较规则。B2 中的粒子没有明显的团聚现象, 分散性好, 晶形好, 规整性好。为更清晰地观察和对比 B1 和 B2 的形貌, 采用了透射电镜对 B1 和 B2 进一步作形貌分析, 图 3 为 B1、B2 的 TEM 图。从图 3 可见, B1 粒子具有较好的规整性, 但粒子间确有一定的团聚现象, 且粒度分布也不是很均匀。而 B2 的粒子具有良好的规整性, 而且无明显的团聚现象, 粒度分布均匀, 电镜下直接估算粒子六方形直径大小约在 200 nm。

变频微波场中, 负离子八面体生长基元主要通过转动能级的跃迁吸收微波辐射, 在晶面边缘定向排列、与不饱和羟基缩合实现粒子尺寸的增长和对晶面结构的完善, 使得粒子结构趋于规则, 这和实验结果是一致的。体系中加入有乙二醇, 可形成氢键网络但又不同于水氢键网络; 本身具有高内聚能和较低的介电常数; 沸点较高; 可微乳体系的黏度,

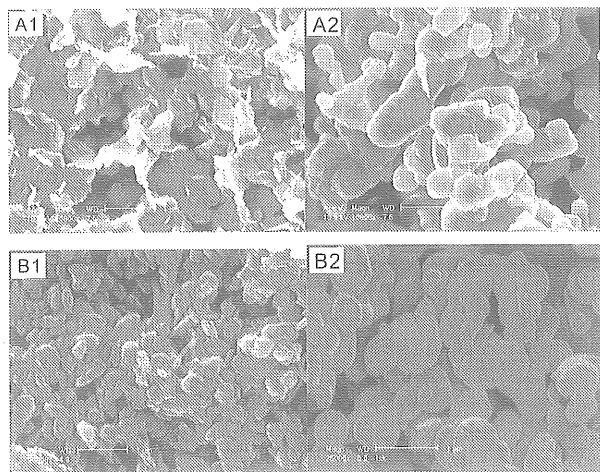


图 2 样品 A1、A2、B1、B2 的 SEM 图

Fig. 2 SEM image of sample A1, A2, B1 and B2

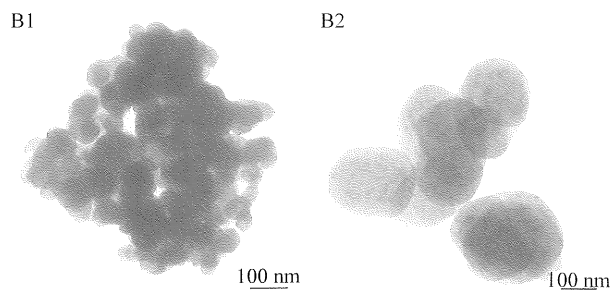


图 3 样品 B1、B2 的 TEM 图

Fig. 3 TEM image of sample B1 and B2

微乳界面刚性, 这些特性而使得晶体在乙二醇与水的混合体系中生长特征不同于单纯水体系中的生长^[6]。图4为乙二醇 $\varphi = 50\%$ 时所得产品SEM图, 由图4可见产品形貌远不规则。这可能是乙二醇含量过大时溶液体系黏度过大, 粒子不能正常顺利生长所致。值得一提的是, 当乙二醇 $\varphi = 30\%$ 时所得产品虽然结成无规则块状, 但块状体表面有晶须“浮雕”(图5), 证明在其生长过程曾经有晶须状水滑石生成, 后晶须又互相结块。经实验证明乙二醇 $\varphi = 10\%$ 时较合适。

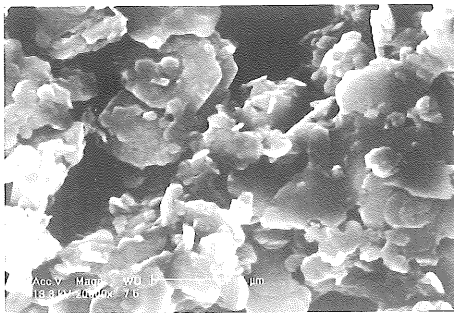


图4 乙二醇 $\varphi = 50\%$ 时所得样品SEM图
Fig.4 SEM image of sample with the glycol volume ratio of 50%

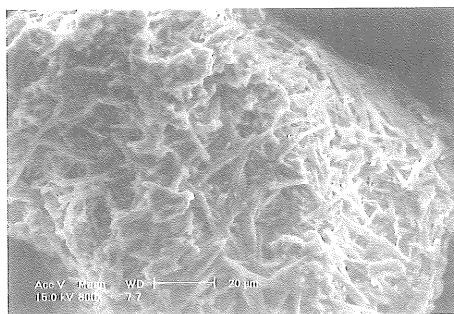


图5 乙二醇 $\varphi = 30\%$ 时所得产品SEM图
Fig.5 SEM image of sample with the condition glycol volume of 30%

2.3 样品的TG-DTA、IR及比表面分析

图6(a)为B2样品的TG—DTA图, 从图可见TG曲线上有两个非常明显的失重台阶, 第一个失重台阶质量损失11.08%, 与结晶水含量的理论值相近, 说明第一阶段的失重主要是层间水分子的脱除。DTA最大吸热峰对应的温度点为148.63℃。层间水脱除的吸热峰温度降低, 说明水滑石样品的有序性越高时水分子作为结晶水角色的作用越小、与金属离子间的不规则水合程度越低。第二个失重台阶质量损失32.36%, 与羟基脱水和 CO_3^{2-} 放出

CO_2 的总含量相近, 证明第二阶段失重主要以层板结构的破坏为特征。注意到第二阶段DTA特征吸热峰分裂为两个, 一个为342.32℃, 另一个为386.29℃, 表明羟基和 CO_3^{2-} 是分步脱除的, 这一热性质特征和苟国敬等^[7]制备的规整层状水滑石热性质特征非常吻合。如不是变频微波加热的, 则无此特征, 图6(b)为B1样品的TG-DTA图, 显然, 图中未显示出此热性质特征。按负离子配位多面体生长基元模型^[8], 在八面体 $\text{M}(\text{OH})_6^{4-3-}$ 公用棱边上有形成桥键的羟基氢, 这种氢原子不稳定、酸性强, 因此层间 OH^- 首先以 H_2O 分子形式脱除, 而 CO_3^{2-} 则在更高的温度点放出 CO_2 , 这反映了水滑石层板的热稳定性明显的依赖于其结构的规整性。样品热分解质量损失43.44%。按天然水滑石组成 $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 计算, 两个阶段的质量损失分别为11.91%和31.70%、总质量损失43.70%, 两相比较, 结果十分接近。

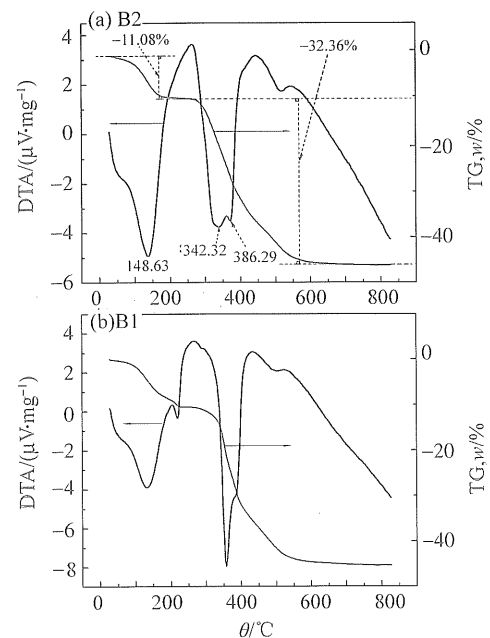


图6 B2(a)和B1(b)样品的TG-DTA曲线
Fig.6 TG-DTA patterns of sample B2(a) and B1(b)

图7给出了B2样品的IR光谱峰形, 其中, 358 cm^{-1} 处为 $\nu_{\text{O-H}}$ 峰, 1640 cm^{-1} 为 $\delta_{\text{O-H}}$ 峰, 138 cm^{-1} 为 $\delta_{\text{CO}_3^{2-}-\text{OH}}$ 峰, 648 cm^{-1} 为 $\nu_{\text{M-O}}$ 峰, 827 cm^{-1} 为 $\delta_{\text{M-O}}$ 峰。在 $1400 \sim 1730\text{ cm}^{-1}$ 处没有出现显著的由于 CO_3^{2-} 排列不对称而引起的双重吸收谱带。在 3723 cm^{-1} 处也没有出现由于水分子排列不规则而产生尖锐的吸收。因此, IR表征反映了水滑石结构中强、弱键合作用的并存, 层间弱键强度随结

晶度升高而增大的趋势,与 XRD 衍射模型所得结果是一致的,同样反映了类水滑石板层结构有序性的提高。经用分光光度法检测,残留在样品中的乙二醇最高质量分数为 1.19×10^{-7} 。

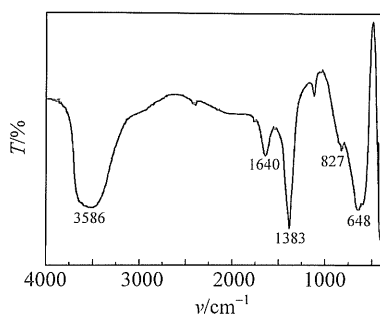


图 7 样品的 IR 谱图

Fig. 7 IR spectra of sample

图 8 给出了 B2 样品的吸附等温线,其形状符合 II 型吸附特征,脱附等温线在高比压时呈现了明显的滞后环线说明样品的吸附性主要源于小孔径的微孔,吸附等温线和脱附等温线揭示了水滑石晶体内层间通道微孔的存在,通道内微孔密度大、内孔径小,比表面大,利用 BET 法可求得其 S_{BET} 值约为 $156.438 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

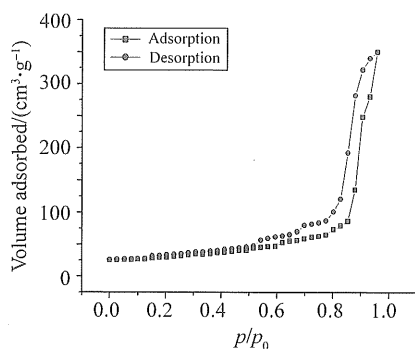


图 8 样品 3 的 N_2 吸附/解吸等温线

Fig. 8 Isotherm plot of sample 3

3 结 论

采用“乙二醇—变频微波—水热法”制备了具有与天然水滑石相似的优质镁铝水滑石,其层状结构显著,规整性好,比表面积大。微波对人工晶体生长及其他化学合成必然有一定的启发作用,乙二醇的加入,改变了溶液体系氢键的结构,它可能与溶液中负离子配位多面体生长基元 $[\text{Mg} - \text{O}_6]^{10-}$ 、 $[\text{Al} - \text{O}_6]^{9-}$ 八面体发生一定的作用,影响水滑石晶体板层排列的有序性、基团的对称性等。

参考文献:

- [1] 郑建华,田熙科,俞开潮,等. 规整、均一纳米水滑石晶体的水热合成与表征 [J]. 化学学报,2006,64 (22): 2231 - 2234.
- [2] 任庆利,陈维,罗强. 液相法合成针状镁铝水滑石纳米晶的研究 [J]. 无机材料学报,2004,19 (5): 977 - 984.
- [3] MAKOTO O, SHIHO A. Hydrothermal synthesis of layered double hydroxide-dexycholate intercalation compounds [J]. Chem Mater, 2000, 12 (11): 3253 - 3255.
- [4] 张海永,景晓燕,张密林,等. 一种新型的纳米功能材料:磁性纳米镁铝水滑石 [J]. 无机化学学报,2002,18 (2): 185 - 189.
- [5] 吴健松,吴健柏,李财花,等. 有机溶剂—微波—水热法制备氢氧化镁晶须 [J]. 化学工程,2006,34 (10): 55 - 58.
- [6] 杨土国,陈庆德,沈兴海. 乙二醇对反向微乳辐照法制备纳米级氧化亚铜形貌的影响 [J]. 光谱学与光谱分析,2007,27 (11): 2155 - 2159.
- [7] 苟国敬,马培华,褚敏雄. 氯离子柱撑复合氢氧化物纳米微晶的制备及属性 [J]. 化学学报,2004,62 (21): 2150 - 2160.
- [8] 张学华,罗豪甦,仲维卓. 负离子配位多面体生长基元模型及其在晶体生长中的应用 [J]. 中国科学: E 辑, 2004,34 (3): 241 - 253.