

两种方法制备的纳米水滑石晶体结构与热稳定性的比较研究^{*}

谭琦^{1,2}, 刘新海^{1,2}, 刘玉林^{1,2}, 赵毅^{1,2}, 李一波^{1,2}

(1. 中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所, 河南 郑州 450006; 2. 国家非金属矿资源综合利用工程技术研究中心, 河南 郑州 450006)

摘 要:分别采用共沉淀法和机械力化学/原位结晶法制备纳米水滑石,通过 X 射线衍射(XRD)、场发射扫描电镜(FE-SEM)、热重-差示扫描量热分析(TG-DSC)及红外光谱(IR)等方法对比分析了两种纳米水滑石在表观形貌、晶体结构和热稳定性等方面的差异。结果表明,与共沉淀法制备的纳米水滑石相比,机械力化学/原位结晶法制备的纳米水滑石结晶度更高、晶粒呈规则的六边形片状形貌、晶粒粒径约为 40 nm、粒度分布均匀,且在 TG-DSC 曲线上的吸热峰面积、失重量和失重速率较小,热稳定性更好。

关键词:共沉淀;机械力化学/原位结晶;纳米水滑石;晶体结构;热稳定性

中图分类号:TD985 文献标识码:B 文章编号:1001-0076(2016)01-0051-05

DOI:10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2016.01.009

Comparative Study on Structure and Thermal Stability of Nano-Hydrotalcites Synthesized by Two Methods

TAN Qi^{1,2}, LIU Xinhai^{1,2}, LIU Yulin^{1,2}, ZHAO Yi^{1,2}, LI Yibo^{1,2}

(1. Zhengzhou Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources CGS, Zhengzhou 450006, China; 2. National Engineering Research Centre for Multipurpose Utilization of Industrial Minerals, Zhengzhou 450006, China)

Abstract: Nano-hydrotalcites were synthesized by the coprecipitation and mechanochemistry/in-situ crystallization method, respectively. The differences in morphology, crystal structure and thermal stability were analyzed using X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscope (FE-SEM), thermogravimetry-differential scanning calorimetry (TG-DSC), and infrared spectroscopy (IR). The results showed that, compared with nano-hydrotalcites synthesized by the coprecipitation, the nano-hydrotalcites synthesized by the mechanochemistry/in-situ crystallization were more well crystallized, and had more uniform size distribution, which with regular hexagon layer shape and particle size of 40 nm. Moreover, due to the smaller area of endothermic peak, weight loss, and mass loss rate of endothermic peaks in TG-DSC curves, nano-hydrotalcites synthesized by mechanochemistry/in-situ crystallization had better thermal stability than those synthesized by coprecipitation.

Key words: coprecipitation; mechanochemistry/in-situ crystallization; nano-hydrotalcite; crystal structure; thermal stability

^{*} 收稿日期:2015-11-13

基金项目:国家自然科学基金(51404219);中国地质调查局地质调查项目(12120115041101)

作者简介:谭琦(1983-),女,博士,助理研究员,主要从事非金属矿产综合利用研究。

水滑石是一种层状双羟基复合金属氧化物,是一类制备与应用技术发展迅速的阴离子型粘土^[1]。因其特殊的晶体化学特征,故有优良的催化性、吸附性、离子交换性和热稳定性等,广泛应用于化工、功能材料、环保和生物医药等领域,用作催化剂或催化剂载体,涂料、塑料、化妆品、橡胶等光稳定剂和热稳定剂,汽油或污水净化剂,胃药和医药缓释剂等^[2-4]。目前国内外水滑石的制备方法主要有共沉淀法、成核/晶化隔离法、溶胶-凝胶法、水热合成法、离子交换法、焙烧还原法、机械力化学法等^[5-11]。共沉淀法是制备水滑石最常采用的方法^[12],工艺简单,适应范围广,几乎所有的水滑石类材料都能采用该方法制备;机械力化学/原位结晶法是基于软机械力化学^[13]提出的一种水滑石制备新方法,该方法便于操作和控制,重复性好,并赋予水滑石优良的结构和物化性能。本文将分别对共沉淀法和机械力化学/原位结晶法制备的纳米水滑石在表观形貌、晶体结构和热稳定性等方面进行对比研究,因为具有良好晶体结构和热稳定性的水滑石在用作 PVC 热稳定剂时,能有效降低 PVC 热降解时产生的 HCl 浓度。

1 试验部分

1.1 试验原料和试剂

本试验所用水镁石来自辽宁丹东辽东水镁石矿,经研磨分级得到 $-10\text{ }\mu\text{m}$ 的产品,其中 MgO 含量为 66.70%,接近水镁石的理论含量 69.12%^[14];试验所用的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 Na_2CO_3 为天津市科密欧化学试剂有限公司生产的分析纯试剂;HCl 为北京化工厂生产的分析纯试剂; $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 为天津市福晨化学试剂厂生产的分析纯试剂。

1.2 纳米水滑石的制备

1.2.1 共沉淀法制备纳米水滑石

按照文献^[15]中介绍的共沉淀法制备纳米水滑石。称取 3.6 g 水镁石,加入 150 mL 浓度为 1 mol/L 的 HCl,搅拌使其溶解,过滤,取滤液于烧杯 A。称取 7.5 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 于烧杯 A,加去离子水溶解并定容至 200 mL。另称取 6.4 g NaOH 和 1.06 g Na_2CO_3 于烧杯 B,加去离子水溶解并定容至 200 mL。在三口烧瓶中加入 100 mL 去离子水后放入一定温度的水浴中,用恒压滴液漏斗控制流速,将烧杯

A、B 中的溶液同时倒入三口烧瓶中,边滴加边搅拌,晶化一段时间后离心,洗涤,干燥,得到纳米水滑石。

1.2.2 机械力化学/原位结晶法制备纳米水滑石

将镁铝物质的量之比为 3:1 的 4.2 g 水镁石和 1.8 g 氢氧化铝,与氧化锆球混合均匀,按照球料比 50:1 一并放入 250 mL 的氧化锆球磨罐中,在行星式球磨机中以 250 r/min 的球磨转速,在室温下干磨 6 h 后,再加入 2 mL 去离子水以同样的转速湿磨 2 h,制得粉末状前驱体。将球磨罐中的前驱体取出放入烧杯内,倒入 200 mL Na_2CO_3 溶液,在 80 °C 的水浴中搅拌晶化 1 h,离心洗涤,80 °C 下烘干,获得产物纳米水滑石。

1.3 样品的表征与分析

本试验使用 JSM-7001F 型 JEOL 场发射扫描电镜对物料进行形貌观察,加速电压为 10 kV;用 PW3040 型 X 射线衍射仪检测样品的物相和晶型,Cu 靶,40 kV,40 mA, $2\theta = 5^\circ \sim 90^\circ$;使用 Nicolet 380 型傅立叶变换红外光谱仪检测产品的化学基团组成,样品采用 KBr 压片法制样,红外光谱仪工作参数为:扫描范围 $4\,000 \sim 400\text{ cm}^{-1}$,分辨率为 2 cm^{-1} ,扫描次数 20;使用 STA409/DC 型热重-差示扫描量热仪来测定产品的热稳定性,设定条件为:升温速度 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,水滑石的升温范围 $20 \sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 不同制备方法对纳米水滑石晶体结构的影响

分别采用共沉淀法和机械力化学/原位结晶法制备纳米水滑石,产物的 XRD 图谱如图 1 所示。其中,(003)、(006)和(012)衍射峰代表水滑石的层状结构,(110)和(113)衍射峰代表水滑石层板堆积秩序。由图可见,两种方法制备的样品均具有典型的水滑石晶体特征衍射峰,且基线平稳,衍射峰峰形尖锐、强度高、对称性好,说明产物结晶度高、规整性好。机械力化学/原位结晶法制备的纳米水滑石比共沉淀法制备的衍射峰强度高,说明前者制备的纳米水滑石结晶度高,且(003)、(006)和(012)衍射峰强度呈 4:2:1 的倍数关系,说明前者制备的纳米水滑石具有均匀的层状结构,主体层板与层间客体间有序排列。

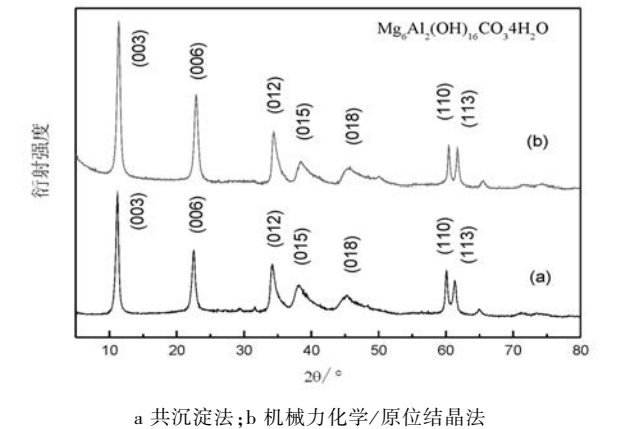


图1 不同制备方法纳米水滑石的XRD图谱

由图1的XRD图得到的晶体结构参数列于表1,表中 d_{003} 、 d_{006} 和 d_{110} 分别为各特征衍射峰所代表晶面的面间距; $w_{1/2}$ 为特征衍射峰的半峰宽; a 、 c 为晶胞参数。由图1可知,水滑石层板是以菱形堆积(3R)^[16]方式对称性排列,晶胞参数 $a = 2d_{110}$,为相邻两六方晶胞中金属离子间的距离,反映(110)晶面的原子排列密度,与该晶面中原子组成比以及层

板上原子的半径有关;晶胞参数 $c = 3d_{003}$,为晶胞厚度。根据Scherrer公式,可推算纳米水滑石的晶粒尺寸^[17]。

$$D_{hkl} = K\lambda/\beta\cos\theta \tag{1}$$

式中, D_{hkl} 为垂直于晶面(hkl)方向的晶粒尺寸; K 为Scherrer常数(0.89); λ 为入射线波长(0.154 1 nm); θ 为布拉格角; β 为衍射峰的半峰宽,由此计算得到沿(110)、(003)晶面垂直方向,即沿水滑石 a 及 c 轴方向的晶粒尺寸(见表1)。

由表1可见,两种方法制备的水滑石 $D_{110} > D_{003}$,说明沿 a 轴方向的晶粒生长速度快,这是由于水滑石层板的高硬度和低韧性,从而形成沿 a 轴方向生长的片状结构水滑石^[18]。另外,共沉淀法制备的水滑石面间距 d_{003} 、 d_{006} 、 d_{110} ,晶胞参数 a 、 c 均比机械力化学/原位结晶法制备的水滑石小,说明前种方法制备的水滑石层板间距、晶胞厚度以及相邻两六方晶胞中金属离子间的距离小,金属原子间排列紧密。因此与之对应的共沉淀制备的水滑石晶粒尺寸 D_{003} 、 D_{110} 较小。

表1 不同制备方法纳米水滑石晶体结构参数

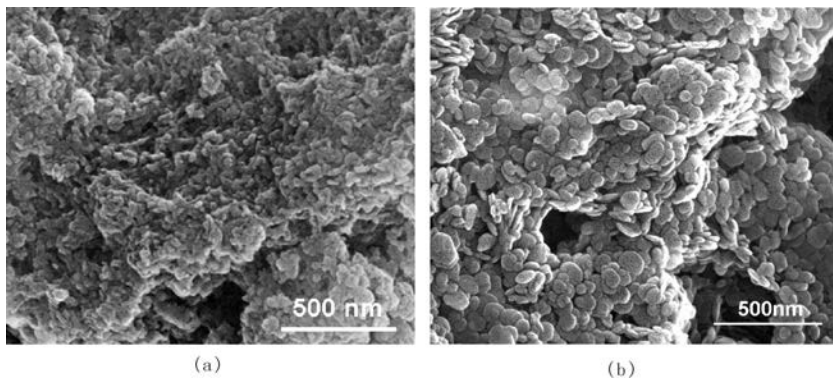
产品	d_{003}/nm	d_{006}/nm	d_{110}/nm	$w_{1/2,(003)}/^\circ$	$w_{1/2,(110)}/^\circ$
共沉淀法	0.758 7	0.380 1	0.152 3	0.458 2	0.396 1
机械力化学/原位结晶法	0.773 5	0.388 2	0.153 0	0.487 1	0.277 2

产品	a/nm	c/nm	D_{110}/nm	D_{003}/nm	D_{110}/D_{003}
共沉淀法	0.304 6	2.276 1	23.010 4	17.247 7	1.334 1
机械力化学/原位结晶法	0.306 0	2.320 5	32.798 0	16.208 3	2.023 5

2.2 不同制备方法对纳米水滑石外观形貌的影响

图2为不同方法制备的纳米水滑石FE-SEM图。由图可见,共沉淀法制备的水滑石粒度小,平均晶粒粒径为25 nm,粒径分布较宽,形状不规则。这是因为在共沉淀法制备过程中金属离子 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 瞬间与氢氧化钠和碳酸钠接触使溶液达到过饱和状态,晶体成核与晶化同时进行,成核速率大于结晶速率,使得产品的粒径分布宽,颗粒不均匀;而机械力化学/原位结晶法制备的水滑石呈规则的六边形片状形貌,粒度分布均匀,平均晶粒粒径约为40 nm,与计算得到的粒径尺寸一致,说明得到的纳米

粒子属于单晶型。机械力化学/原位结晶法的制备过程是水镁石和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 先在机械力的作用下发生塑性变形、晶格畸变,表面形成无定形层,活性显著增加,由稳定状态变为不稳定状态;加入去离子水的湿磨过程是将无定形结构的物料转变成具有水滑石晶体结构的层间阴离子为 OH^- 的前驱体;在原位结晶过程中前驱体层间的 OH^- 与碳酸钠中的 CO_3^{2-} 发生置换,最终生成粒度分布均匀的纳米水滑石^[1]。两种制备方法中水滑石晶体的生长环境和过程不同,共沉淀法是成核与晶化在液相中进行转变的,而机械力化学/原位结晶法是固相成核,液相结晶,最终导致产品外观形貌的不同。

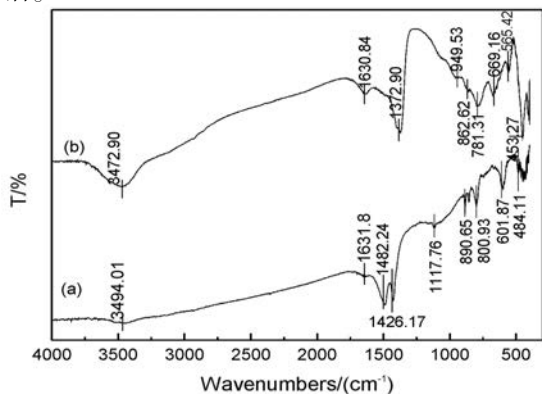


a 共沉淀法; b 机械力化学/原位结晶法

图2 不同制备方法纳米水滑石的 FE-SEM 图片

2.3 不同制备方法纳米水滑石的红外光谱分析

水滑石的 IR 谱图中有几个特有的吸收峰^[4], 由层板羟基和层间水中羟基的伸缩振动引起的吸收峰出现在 $3\ 500 \sim 3\ 600\ \text{cm}^{-1}$; $1\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 附近弱吸收峰为层间水的弯曲振动峰; CO_3^{2-} 的不对称伸缩振动谱带大致出现在三个区域: (1) $1\ 350 \sim 1\ 400\ \text{cm}^{-1}$; (2) $800 \sim 880\ \text{cm}^{-1}$; (3) $670 \sim 690\ \text{cm}^{-1}$; $400 \sim 600\ \text{cm}^{-1}$ 处为金属键 $\text{O}-\text{Mg}-\text{O}$ 、 $\text{O}-\text{Al}-\text{O}$ 的振动峰。图 3 为不同方法制备的纳米水滑石 FT-IR 图谱。



a 共沉淀法; b 机械力化学/原位结晶法

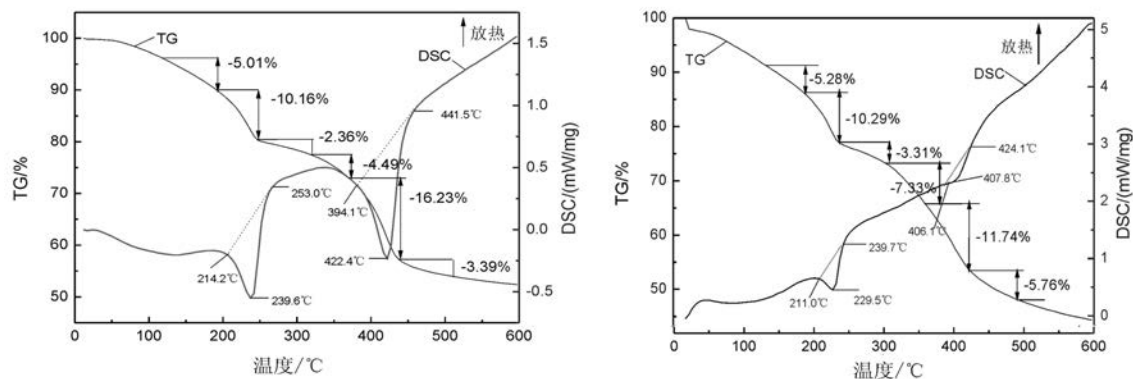
图3 不同制备方法纳米水滑石的 FT-IR 图谱

由图 3 可见, 两种方法制备的纳米水滑石均出现了对应的典型特征峰, 说明两种水滑石含有层板羟基、层间水以及金属键 $\text{O}-\text{M}-\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Al}$)。由于层间水分子与层间 CO_3^{2-} 或层板羟基间存在氢键作用, 使得水滑石中羟基伸缩振动引起的吸收峰 (共沉淀法制备的水滑石为 $3\ 494.01\ \text{cm}^{-1}$; 机械力化学/原位合成法制备的水滑石为 $3\ 472.90\ \text{cm}^{-1}$)

与自由状态羟基 ($3\ 600\ \text{cm}^{-1}$) 相比向低波数偏移^[19]; 机械力化学/原位结晶法制备的纳米水滑石中各吸收峰的强度高, 且与共沉淀法制备的纳米水滑石相比各特征吸收峰向低波数偏移, 说明前者水滑石中化学键结合力强。

2.4 不同制备方法对纳米水滑石热稳定性的影响

图 4 为不同方法制备的纳米水滑石 TG-DSC 曲线。由图可见, 两种水滑石在升温过程中均存在两个吸热峰, 对应的 TG 曲线有两个失重台阶, 这说明水滑石的热分解分为两个过程, 第一个吸热峰的初始吸热温度分别为 $214.2, 211.0\ ^\circ\text{C}$, 出现峰值的温度分别为 $239.6, 229.5\ ^\circ\text{C}$, 吸热峰结束吸热温度分别为 $253.0, 239.7\ ^\circ\text{C}$, 整个吸热峰对应着在 TG 曲线的失重量分别约 $6.86\%, 5.44\%$, 在此温度内发生的是层间水的脱除; 第二个吸热峰的初始吸热温度分别为 $394.1, 406.1\ ^\circ\text{C}$, 出现峰值的温度分别为 $422.4, 407.8\ ^\circ\text{C}$, 吸热峰结束吸热温度分别为 $441.5, 424.9\ ^\circ\text{C}$, 对应着在 TG 曲线的失重量约为 $11.88\%, 2.82\%$, 在此温度内发生的分解反应是层板羟基及层间碳酸根离子分别以 H_2O 和 CO_2 的形式脱除。从失重量判断, 两种水滑石的层板羟基和层间碳酸根离子没有分解完全, 在第二个吸热峰以后 TG 曲线仍然发生失重, 直至 $600\ ^\circ\text{C}$ 趋于稳定。两种水滑石初始吸热峰温度相差不大, 但共沉淀法制备的水滑石吸热峰面积、失重量和失重速率要比机械力化学/原位结晶法制备的水滑石大, 表明前者的层板羟基和层间碳酸根阴离子的脱除速率快、脱除率高, 因此, 机械力化学/原位结晶法制备的纳米水滑石在热稳定性上强于共沉淀法制备的纳米水滑石。



a 共沉淀法;b 机械力化学/原位结晶法

图4 不同制备方法水滑石 TG-DSC 曲线

3 结论

机械力化学/原位结晶法制备的水滑石比共沉淀法制备的水滑石结晶度高,规整性好;共沉淀法制备的水滑石粒度小,粒径分布较宽,形状不规则,平均晶粒粒径为 25 nm。机械力化学/原位结晶法制备的水滑石呈规则的六边形片状形貌,粒度分布均匀,平均晶粒粒径为 40 nm;共沉淀法制备的水滑石吸热峰面积和失重速率要比机械力化学/原位结晶法制备的水滑石大,表明前者的层板羟基及层间碳酸根阴离子的脱除速率快,稳定性较差,从而说明机械力化学/原位结晶法制备的水滑石在热稳定性上强于共沉淀法制备的水滑石。

参考文献:

- [1] 谭琦,印万忠,刘磊,等. 机械力化学/晶化法合成纳米水滑石[J]. 东北大学学报(自然科学版),2012,33(4):576-579.
- [2] Zhang L Y, Lin Y J, Tuo Z J, et al. Synthesis and UV absorption properties of 5-sulfosalicylate-intercalated Zn-Al layered double hydroxides[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2007,180(4):1230-1235.
- [3] Goh K H, Lim T, Dong Z L. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions[J]. Water Research, 2008,42:1343-1368.
- [4] Cavani F., Trifirò F., Vaccari A.. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications[J]. Catalysis Today, 1991,11(2):173-301.
- [5] 李春生,徐传云. 共沉淀法制备镁铝水滑石及其表征[J]. 当代化工,2010,4(39):381-382.
- [6] 段雪,矫庆泽,李蕾. 均分散超细阴离子层状材料的新合成方法:CN99119385.7[P]. 2001-3-21.
- [7] Federica P, Ghiotti, Patrick G, et al. Synthesis and characterization of sol-gel Mg/Al and Ni/Al layered-double hydroxides and comparison with co-precipitated samples[J].

Microporous and Mesoporous Materials, 2000,39:229-247.

- [8] Zhao Y, Li F, Zhang R, et al. Preparation of layered double hydroxide nanomaterials with a uniform crystallite size using a new method involving separate nucleation and aging steps[J]. Chemistry of Materials, 2002,14(10):4286.
- [9] Francesca Bellezza, Alistella Alberani, Morena Nocchetti, et al. Intercalation of 5-fluorouracil into ZnAl hydrotalcite-like nanoparticles: Preparation, characterization and drug release[J]. Applied Clay Science, 2014,101(9):320-326.
- [10] 李长龙,李天舒,刘丹,等. 焙烧碳酸型 MgAl 水滑石在含氯废水处理中的应用[J]. 沈阳化工大学学报,2010,24(2):118-121.
- [11] William T, Zhang Q W, Fumio S. Mechanochemical route for synthesizing nitrate form of layered double hydroxide[J]. Powder Technology,2008,185:43-47.
- [12] 王滔,王安琪,余丰,等. 钴铝/镁铝水滑石的热稳定性能及其氧化物的结构研究[J]. 功能材料,2012,43(9):1200-1203.
- [13] Avvakumov E., Senna M., Kosova N. Soft mechanochemical synthesis: a basis for new chemical technologies[M]. UK:Kluwer Academic Publishers,2001:3.
- [14] 李胜荣. 结晶学与矿物学[M]. 北京:地质出版社,2008,197-200.
- [15] 谭琦,印万忠,刘磊. Mg-Al 水滑石晶粒生长特性研究[J]. 金属矿山,2011(2):80-84.
- [16] 刘亚辉,郭玉华,吴静怡,等. $n(\text{Mg})/n(\text{Al})=3$ 的水滑石层板结构及层间距的阴离子调控[J]. 高等学校化学学报,2008,29(6):1171.
- [17] 周公度. 晶体结构测定[M]. 北京:科学出版社,1981:42.
- [18] 黄智,廖其龙,王素娟. PVP 对 Ca-Al 水滑石形貌的控制[J]. 功能材料,2009,40(6):974-980.
- [19] 容道清,林升炫,李坡,等. 镁铝水滑石纳米片可控制备及其吸附性能研究[J]. 功能材料,2015,46(增刊 I):141-145.