

微乳液法合成 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 纳米棒及其应用拓展

崔 静, 王 駒, 王 晟

(浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

摘要: 以碳酸氢铵(NH_4HCO_3)溶液与六水氯化镁($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶液为前驱物,采用微乳液均相沉淀法制备了三水碳酸镁纳米棒($\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$),并研究实验过程中不同类型的表面活性剂对产物形貌的影响。实验结果表明:使用阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(SDS)的效果最好,获得了尺寸均一、表面光滑的 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 纳米棒。此外,通过 FESEM、FTIR、TGA、XRD 等表征手段对产物进行检测,并以此为模板,获得了二氧化钛微米管。

关键词: 表面活性剂; 微乳液法; 碳酸镁; 纳米棒

中图分类号: O649.1 **文献标志码:** A

0 引 言

水合碳酸镁是重要的镁质无机化工产物^[1-3],应用广泛,最主要的用途是作为制备高纯氧化镁的工业中间原料,还可用作过滤材料、复合材料的填充物^[4],用于塑料、橡胶、涂料、油墨的增强和改性等^[5]。水合碳酸镁是该类化合物的统称,其通式可表示为 $x\text{MgCO}_3 \cdot y\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, x 取值 1—5, y 取值 0—1, z 取值 1—8。当 $y=0$ 时为碳酸镁正盐, $y=1$ 时为碱式盐。特别地当组成为 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 时,为三水碳酸镁或正碳酸镁。

三水碳酸镁作为一种典型的功能化碳酸镁产物^[6],其棒状或晶须形貌具有包含缺陷少、杂质少、强度接近晶体的理想强度等独特优点,可用作复合材料的填充物,如用于塑料、橡胶、涂料、油墨的增强和改性,表现出极佳的物理、化学性能和优异的力学性能^[7]。三水碳酸镁还可以作为制备高纯氧化镁、碱式碳酸镁材料的前驱体,可先制得结晶良好的三水碳酸镁^[8],经洗漆等工艺得到高纯前驱物,再转化为高纯和特殊形貌^[9]的碱式碳酸镁或氧化镁。

通常用于合成三水碳酸镁纳米材料的方法有

搅拌陈化法、液相微波法^[10]、有机溶剂-微波-水热法制备氢氧化镁晶须^[11]、微乳液法^[12]。而纳米材料制备过程中常出现的问题是,因具有较大的表面能、较难稳定存在、易发生自发的团聚^[13]现象而失去其独特的性能。微乳液法是两种互不相溶的溶剂在表面活性剂的作用下形成乳液,在微泡中经成核、聚结、团聚、热处理后得纳米粒子。这种方法利用表面活性剂的特性(如形成胶束、反胶束、微乳液等)能较好地控制纳米粒子的尺寸,同时能较好地降低所合成纳米粒子自发团聚现象,增加纳米材料的稳定性^[14-15]。

已有研究表明,在微乳液法中三水碳酸镁很容易形成各种特殊的微纳米结构,随着镁质材料的开发,功能化特殊形貌碳酸镁必将是一个重要发展方向。棒状的水合碳酸镁因其容易除去、尺寸均一、表面光滑等特点,可以作为模板用于制备其他纳米材料。这为制备尺寸可控、形貌规整的二氧化钛纳米管^[16]提供了新的方案。

在本研究将利用微乳液法制备尺寸均一、表面光滑的 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 纳米棒,并研究实验过程中不同类型的表面活性剂对产物形貌的影响。以此为模板采用水热法^[17-18]在 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 纳米棒表

收稿日期: 2014-07-01

基金项目: 国家自然科学基金项目(51372227); 浙江省自然科学基金项目(LY14E020011)

作者简介: 崔 静(1990—),女,安徽蚌埠人,硕士研究生,主要从事纳米材料制备方面的研究。

通信作者: 王 晟, E-mail: wangsheng571@hotmail.com

面包裹一层 TiO_2 , 再经过煅烧和酸处理等方法除去模板, 制备出形貌良好尺寸均一的 TiO_2 微米管, 为后期材料的催化^[19]研究奠定了基础。

1 实验部分

1.1 实验材料及主要试剂与仪器设备

材料及试剂: 六水氯化镁 ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, AR, 太仓美达试剂有限公司); 碳酸氢氨 (NH_4HCO_3 , AR, 上海试四赫维化工有限公司); 十二烷基硫酸钠 (SDS CP, 西陇化工股份有限公司); 聚乙二醇 400 单油酸酯 (PEG400ZMO, 杭州化学研究所); OP-10、HKD-321、正十二烷基苯 (DDB) (杭州化学研究所); 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB AR, 上海伯奥生物科技有限公司); 超纯水 (H_2O , MILLI-Q)。

仪器设备: B3500S-MT 超声波清洗器 (必能信上海有限责任公司); TGL-10B-C 型高速台式离心机 (上海精宏实验设备有限公司); DHG-9140A 电热恒温鼓风干燥箱 (上海精宏实验设备有限公司); 85-1 磁力搅拌器 (上海志威电器有限公司); FA-N/JA-N 电子天平 (上海民桥精密科学仪器有限公司)。

1.2 材料表征

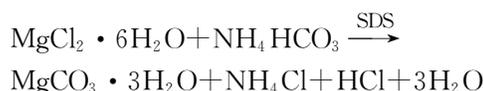
采用场发射扫描电子显微镜 (FESEM, S-4800, HITACHI) 对样品形貌进行观察; 采用 X 射线粉末衍射仪 (XRD, 美国热电 ARL 公司) 检测产物的结晶性和相纯度, 工作电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA, 2θ 的范围为 $10 \sim 70^\circ$, 以 $0.02^\circ/\text{s}$ 的扫描速度进行测定; 采用美国 NICOLET 公司型号为 NICOLET 5700 的傅里叶变换红外分光光度计 (扫描次数为 32, 分辨率为 4) 测定样品的化学组成。样品制备方法: 将少量样品与适量的溴化钾 (KBr) 在玛瑙研钵混合, 并充分研磨均匀后, 然后取少量混合粉末于圆形的纸模板中, 用压片机压成透明或半透明的薄片, 最后以空气为背景进行测试。采用美国 PERKIN-ELMER 公司型号为 PYRIS-1 TGA 热重分析仪 (升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$) 对样品在不同温度下的失重情况进行测试分析。测试方法: 将适量样品加入到测试仪器中的特定坩埚内, 在灼烧气氛为 N_2 的环境中进行测试。

1.3 三水碳酸镁 ($\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 纳米棒制备的实验步骤

量取 20~24 mL 浓度为 0.5 mol/L 的 NH_4HCO_3 溶液与 0.044 g 十二烷基硫酸钠 (SDS) 混合, 超声振荡处理 10~20 min, 然后向以上溶液中加入 18~

20 mL 浓度为 0.6 mol/L 的 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液。接着将混合溶液置于 $40 \sim 50^\circ\text{C}$ 的鼓风干燥箱中在持续搅拌下反应 1~2 h, 观察反应体系颜色变化, 直至出现白色沉淀。然后用高速离心机离心分离, 除去上层清液, 将白色沉淀物分别用超纯水和无水乙醇清洗 3~4 遍后, 于 $50 \sim 60^\circ\text{C}$ 的鼓风干燥箱中干燥一夜得到 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 纳米棒。

反应方程式:



与上述实验条件相同, 使用不同种类的表面活性剂分子, 也制备了不同形态的 MgCO_3 产物, 以此作为上述 SDS 产物的对比样品。

1.4 二氧化钛微米管的制备实验步骤

首先取 0.1 g $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 纳米棒分散于 45 mL 的去离子水中, 再加入 0.5 mL 浓度为 0.5 mol/L 的 SDS 表面活性剂, 超声使之分散均匀。之后加入 5 mL 钛酸丁酯 ($\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$)₄Ti 溶液, 磁力搅拌 10 min 分散均匀后在 180°C 下水热反应 5 h。产物分别用水和无水乙醇洗涤, 然后 80°C 下烘干。最后产物经过煅烧和酸处理除去模板得到二氧化钛微米管。

2 结果与讨论

2.1 表面活性剂的种类对 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 纳米棒形貌的影响

图 1 中 (a) 与 (b) 为非离子型表面活性剂 OP-10 与 PEG400MO 作为结构导向剂时得到的产物的 FESEM 图。从图 (a) 可以看到, $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 纳米棒团聚现象比较严重, 而且长径比也比较小。然而, 在图 (b) 并没有出现 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 纳米棒, 而是出现了一些不规整的方块形的物质。

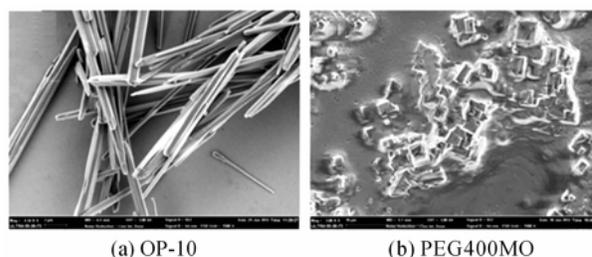


图 1 非离子型表面活性剂调节产物形貌的 FESEM 图

图 2 中 (a) 与 (b) 是在阳离子型表面活性剂 CTAB 与 HKD-321 的辅助下制得的产物。与非离子型表面活性剂 OP-10 相似, 所得到的 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 纳米棒粗细不均匀, 而且团聚现象比较严重。

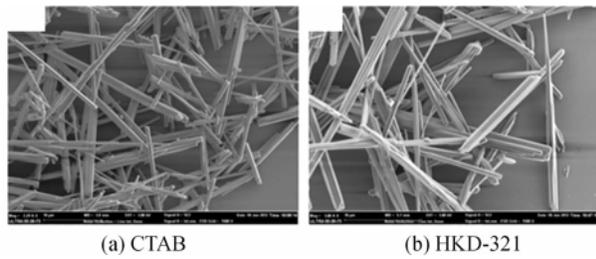


图 2 阳离子型表面活性剂调节产物形貌的 FESEM 图

图 3(a)与(b)是在阴离子型表面活性剂 DDB 与 SDS 作为结构导向剂的情况下制得的产物。很明显,与非离子型与阳离子型表面活性剂相比,阴离子型表面活性剂作为结构导向剂时得到的 $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ 纳米棒的形貌较好,具体表现在:纳米棒长短、粗细比较均匀,表面比较光滑,分散性较好。所获得的纳米棒长度约为 $10 \sim 15 \mu m$,直径约为 $500 nm$ 。

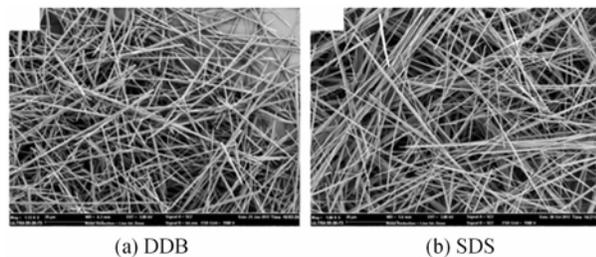


图 3 阴离子型表面活性剂调节产物形貌的 FESEM 图

2.2 有无表面活性剂对 $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ 纳米棒的影响

图 4(a)与(b)分别是在有、无表面活性剂处理下得到 $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ 纳米棒的 FESEM 图。从图4(a)中可以看出,没有添加表面活性剂所得到的样品表面参差不齐,还出现了严重的团聚现象。纳米棒的长短、粗细极不均匀,即纳米棒的长径比的范围较大。以 SDS 作为表面活性剂所制备的 $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ 纳米棒(如图 4b 所示),纳米棒纵横交错,但团聚现象有大幅度的减少,而且 $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ 纳米棒长短、粗细较均匀。最明显的区别是当表面活性剂 SDS 作为结构导向剂时,纳米棒的表面光滑、长径比相对较大。

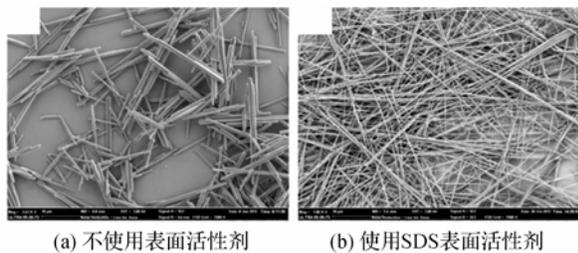


图 4 $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ 纳米棒的 FESEM 图

从以上实验研究发现,阴离子表面活性剂 SDS 对 $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ 纳米棒的形貌调控效果最好。这主要是由于 $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ 纳米棒的表面带有正电荷^[20],而 DDB 与 SDS 都是阴离子表面活性剂,正电荷与阴离子相互作用造成的。

在 $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ 晶须的成长过程中,SDS 起到了生长导向剂的作用。添加剂通过生长过程中与颗粒的交互作用来调控晶体形貌,添加剂可以优先吸附在特定晶面上,从而抑制或促进特定晶面生长。在 SDS 存在下的 $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ 反应结晶体系中,由于 Mg^{2+} 的静电作用较强,SDS 可能与 Mg^{2+} 发生交互作用,或者通过氢键与 CO_3^{2-} 作用。

正是这种发生在定形纳米粒子之间的物理吸附作用,调控了晶体成核与生长,使得无定形纳米颗粒容易沿[101]链状方向取向搭接生长,最终形成棒状结构。SDS 与 $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ 特定晶面的吸附作用降低了生长能垒,促进了其定向生长,形成晶须。

2.3 $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ 纳米棒的结构表征

合成的 $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ 纳米棒结构通过 TGA, XRD 和 FTIR 来表征。 $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ 纳米棒的典型 TGA 曲线如图 5 所示。通过在 N_2 氛围中灼烧测得的 TGA 曲线可观察到, $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ 的热分解过程,其脱碳温度在 $440 \sim 550^\circ C$,吸热峰在 $510^\circ C$, $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ 在 $115^\circ C$ 时转变为组成不明的无定形碳酸镁,伴随着 70% 的重量损失。理论上, P-MgO 与结晶水的质量百分比分别为 29% 和 39%,这与实验结果吻合。分析研究发现,其热分解经过了 3 个过程,即脱水过程 ($< 250^\circ C$)、产物中 $Mg(OH)_2$ 分解的过程 ($250 \sim 350^\circ C$) 和 $MgCO_3$ 的分解过程 ($> 350^\circ C$)。TGA 结果同时还表明所合成的产物含有 3 个结晶水。

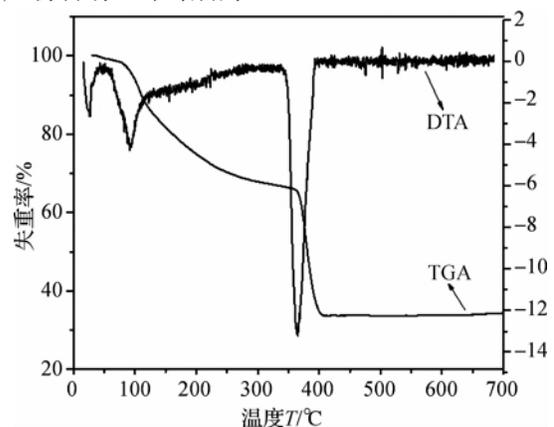


图 5 以 SDS 调节制备的 $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ 纳米棒的 TGA 和 DTG 曲线

X射线衍射对于无机盐定性分析也是常用方法。正碳酸镁为单斜晶系的 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS 20-0669), 晶格参数为 $a=1.211 \text{ nm}$, $b=0.5365 \text{ nm}$, $c=0.7697 \text{ nm}$ 及 $\beta=90.42^\circ$, $[101]$ 、 $[002]$ 晶面峰值较高, 表明这两个晶面在晶体发育中得以保留, 即晶体的轴向和径向发生晶体择向生长。图 6 为 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 纳米棒的 X 射线衍射谱图。XRD 谱图证实了所有的特征峰对应的是单斜碳酸镁石, 与文献报道中衍射峰的位置相符。没有其他杂质峰出现, 表明所合成的 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 纳米棒具有很高的相纯度。

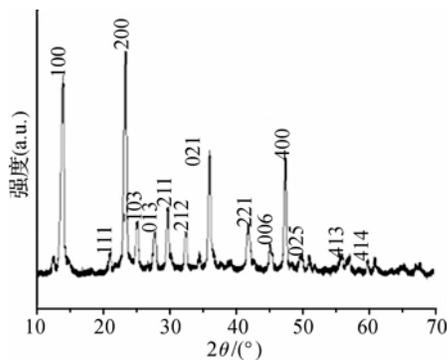


图 6 以 SDS 调节制备的 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 纳米棒的 XRD 图谱

采用傅里叶变换红外光谱对样品的结构和组分进行研究, 结果如图 7 所示, $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 纳米棒的典型傅立叶红外吸收光谱与碳酸镁石相非常相似。位于 701 cm^{-1} 、 855 cm^{-1} (ν_2 模式)、 1100 cm^{-1} (ν_1 模式)、 1422 、 1474 、 1521 cm^{-1} (ν_3 模式) 的吸收峰是由 CO_3^{2-} 产生的。波数在 1633 cm^{-1} 处对应的是 H_2O 中 O—H 弯曲振动。 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 中的水分子羟基伸缩振动宽峰出现在 3406 cm^{-1} 处。

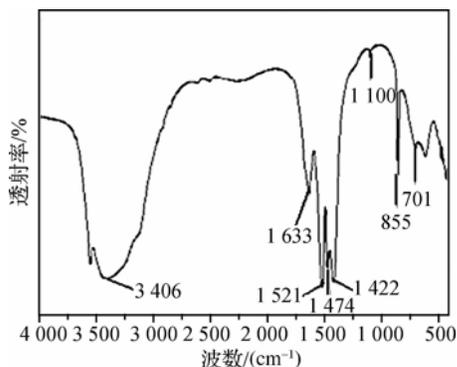


图 7 以 SDS 调节制备的 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 纳米棒的 FTIR 图谱

2.4 以 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 纳米棒为模板制备二氧化钛微米管

实验中通过使用不同类型的表面活性剂对三水

碳酸镁纳米棒的形貌进行调控, 成功制备出了尺寸均一、表面光滑、长径比大的 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 纳米棒。选择这种纳米棒为模板通过溶胶凝胶法在其表面包裹一层 TiO_2 , 再经过高温煅烧和酸处理等操作, 成功制备出形貌良好尺寸均一的 TiO_2 微米管, 结果见图 8。从图 8 中可见, 制备的 TiO_2 微米管表面光滑, 外径大约为 $1.5 \mu\text{m}$, 内径约为 $1 \mu\text{m}$, 管长 $10 \sim 15 \mu\text{m}$ 。这种尺寸形貌均一的微米管为后期的贵金属负载, 光催化降解开辟了良好的应用前景。

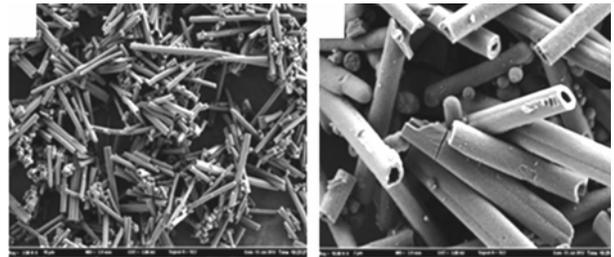


图 8 以 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 为模板法制备出 TiO_2 的 SEM 图

3 结 语

水合碳酸镁结晶过程是镁工业中一个重要环节, 也是纳米材料制备中有良好应用前景的模板。本文旨在以氯化镁和碳酸氢铵反应结晶过程为研究对象, 研究多晶相水合碳酸镁结晶生长过程中不用类型表面活性剂的诱导和调控机制。发现以十二烷基硫酸钠 (SDS) 为代表的阴离子表面活性剂作用效果最佳, 成功制备出了尺寸均一、表面光滑的三水碳酸镁纳米棒 ($\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 和二氧化钛微米管。研究并提出了表面活性剂诱导碳酸镁纳米棒生长的静电吸附机理, 为功能化镁质材料开发生产提供了理论和技术支撑的同时, 也可拓宽它的应用范围。

参考文献:

- [1] 王春迎, 杜志明, 丛晓民, 等. 碱式碳酸镁的热分解研究[J]. 应用化工, 2008, 37(6): 657-660.
- [2] 郭敏, 李权, 刘海宁, 等. 盐湖镁资源的开发和利用[J]. 化学进展, 2009, 21(11): 2358-2364.
- [3] 洪瑞祥, 剧鹞莲, 陈素琴, 等. 三水碳酸镁及其水解物: 碱式碳酸镁某些物理化学性质的研究[J]. 化工学报, 1983, 34(2): 156-161.
- [4] 沈兴, 王明义, 周花蕾, 等. 青海盐湖氯镁石制备镁盐无机晶须与新型无水碳酸镁晶须阻燃剂[C]//中国阻燃学术年会. 西宁, 2010: 109-115.
- [5] 郑水林. 非金属矿物粉体表面改性技术进展[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2010(1): 3-10.
- [6] 黄西平, 王俐聪, 王玉琪, 等. 海水卤水镁系物开发利用

- 用技术[J]. 化学工业与工程, 2010, 27(6): 530-536.
- [7] 李秀梯. 纳米碱式氯化镁(BMC)晶须的合成, 改性以其在塑料中的应用[D]. 杭州: 浙江大学, 2011.
- [8] 杨 晨. 多晶相水合碳酸镁结晶生长过程调控研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2013.
- [9] Li W C, Lu A H, Weidenthaler C, et al. Hard-templating pathway to create mesoporous magnesium oxide [J]. *Chemistry of Materials*, 2004, 16(26): 5676-5681.
- [10] 闰平科, 薛国梁, 高玉娟. 液相微波法合成三水碳酸镁晶须的研究[J]. *硅酸盐通报*, 2013, 32(7): 1248-1252.
- [11] 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.
- [12] 张万忠, 乔学亮, 陈建国. 微乳液法合成纳米材料的进展[J]. *石油化工*, 2005, 34(1): 84-88.
- [13] Liu Z, Han B, Synthesis of Nanomaterials [M/OL]. *Handbook of Green Chemistry*. Wiley Online Library. [2014-07-15]. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9783527628698.hgc042/abstract?globalMessage=0>.
- [14] Lopez-Quintela M A. Synthesis of nanomaterials in microemulsions; formation mechanisms and growth control [J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2003, 8(2): 137-144.
- [15] Chen X, Mao S S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications [J]. *Chemical Reviews*, 2007, 107(7): 2891-2959.
- [16] Sander M S, Côté M J, Gu W, et al. Template-assisted fabrication of dense, aligned arrays of Titania nanotubes with well-controlled dimensions on substrates [J]. *Advanced Materials*, 2004, 16(22): 2052-2057.
- [17] Ou H H, Lo S L. Review of titania nanotubes synthesized via the hydrothermal treatment; Fabrication, modification, and application[J]. *Separation and Purification Technology*, 2007, 58(1): 179-191.
- [18] 王志义, 周成凤. KOH 碱性环境中 TiO_2 纳米管的水热制备及机理探讨[J]. *材料导报*, 2009, 8(23): 8.
- [19] 史慧娟, 陈其凤, 徐 耀, 等. PMMA 为模板合成多孔 TiO_2 微米球及紫外光催化性能[J]. *化学学报*, 2011, 69(8): 863-869.
- [20] 杨 晨, 宋兴福, 黄姗姗, 等. 十二烷基硫酸钠辅助下低温合成碱式碳酸镁微球[J]. *无机化学学报*, 2012, 28(4): 757-762.

Synthesis of $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Nanorod via Micro-emulsion Method and Research on Its Applications

CUI Jing, WANG Tao, WANG Sheng

(Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: by using NH_4HCO_3 solution and $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ solution as the precursor, $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ were prepared via a typical micro-emulsion homogeneous precipitation method. The effects of different surfactants on the morphology of the product were investigated. The results show that sodium dodecyl benzene sulfonate (SDS) as an anionic surfactant has the best effect. $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ with even size and smooth surface is gained. In addition, the product was texted through FESEM, FTIR, TGA, and XRD. Based on this template, TiO_2 microtubes were obtained successfully.

Key words: Surfactant; micro-emulsion method; MgCO_3 ; nanorod

(责任编辑: 张祖尧)