

Mg-Al- CO_3 水分散液的稳定性及流变性

李 蕾 孙 鹏 段 雪*

(北京化工大学可控化学反应科学与技术基础教育部重点实验室 北京 100029)

摘 要 以 $n(\text{Mg}):n(\text{Al})=3$ 的层状双金属氢氧化物 (LDH) 作为研究对象, 考察了其水分散液的稳定性及流变性. 发现其水分散液的稳定性依赖于含固量及 LDH 的结构完整性. LDH 水分散液的流变性与其特殊的层状结构密切相关, LDH 水分散液具有剪切变稀作用且是可逆的, 同时还具有触变性能. 利用 XRD 表征 LDH 晶体结构, SEM 及 TEM 考察了水分散液中 LDH 的晶粒形态.

关键词 Mg-Al- CO_3 , 水滑石, 水分散体系, 层状结构, 流变性, 稳定性

中图分类号: O648.14

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2001)06-0436-04

层状双金属氢氧化物 (Layered double hydroxides, 简称 LDH) 是一类阴离子型粘土, 又称水滑石, 其组成通式为: $[\text{M}^{2+}_x\text{M}^{3+}_{3-x}(\text{OH})_2]^{+} - \text{A}^{n-}_{nm} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, A^{n-} 为阴离子. 这种材料由相互平行的层板组成, 层板带有永久正电荷, 层间具有可交换的阴离子以维持电荷平衡. 通过离子交换可在层间嵌入不同的基团, 制备许多功能材料, 被广泛用作催化剂、红外吸收材料、紫外阻隔材料、吸附剂及油田化学品等, 引起了人们的关注^[1~5]. 本文研究 Mg-Al- CO_3 水分散体系的稳定性及流变性, 并对 LDH 水分散液的分散状态进行了考察.

1 实验部分

1.1 Mg-Al- CO_3 的合成和水分散液的制备

实验所用试剂均为分析纯, 水为去离子水.

取一定量的 $n(\text{Mg}):n(\text{Al})=3$ 的 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 的混合溶液与一定量的 NaOH 和 Na_2CO_3 的混合溶液 ($n(\text{NaOH}):n(\text{Mg}^{2+}+\text{Al}^{3+})=1.61, n(\text{CO}_3^{2-}):n(\text{Al}^{3+})=2.0$), 在室温下同时迅速加入特制的反应器中充分混合^[6], 反应成核, 然后将浆液分别在 100°C 下回流一定时间, 抽滤, 洗涤至 pH 值为 8, 得含水率为 90% 的滤饼.

将干样品质量分数 (干样品质量 / (水质量 + 干样品质量)) 分别为 0.5%、1.0%、1.5%、2.0%、2.5% 的上述样品于室温下在胶体磨中分散, 得到不同含固量的 LDH 水分散液.

1.2 分散液稳定性和流变性的测定和表征

对上述不同回流时间及不同含固量的 LDH 水分散液, 进行沉降实验, 记录不同时间的沉降高度, 考察 LDH 水分散体系的稳定性.

用上海天平仪器厂 NDJ-1 型旋转式粘度计测定上述 LDH 水分散液在 25°C 的粘度.

用日本理学 Rigaku Model D/max-3B 型 X 射线粉末衍射仪 ($\text{CuK}\alpha$ 射线) 表征晶体结构; 英国剑桥仪器公司 S-350 Mk3 型扫描电镜及日立 H-800 透射电镜观察分散液中晶粒尺寸和形态.

2 结果与讨论

2.1 Mg-Al- CO_3 结构完整性、含固量与其水分散体系稳定性的关系

由于 Mg-Al- CO_3 具有特殊的层状结构^[1], 实验发现其水分散液的稳定性与 Mg-Al- CO_3 结构完整性、含固量有着密切关系. 图 1 为在不同回流时间的 Mg-Al- CO_3 在含固量 (2.0%) 相同和沉降时间 (24 h) 相同时水分散体系的沉降实验结果. Mg-Al- CO_3 的 XRD 谱图如图 2 所示.

由图 1 可知, 随着回流时间的增加, 相对沉降高度减小, 说明浆液稳定性增加, 当回流时间为 6 h 时在实验范围内浆液已趋于稳定. 由图 2 可知, Mg-Al- CO_3 呈典型的水滑石层状结构, 由于不同回流时间下所得 Mg-Al- CO_3 的晶粒尺寸不同, 不同回流时间样品 XRD 的 d_{003} 衍射峰的半峰宽 $W_{1/2}$ 分别为 1.26° 、 1.02° 、 0.78° 、 0.60° 、 0.48° ,

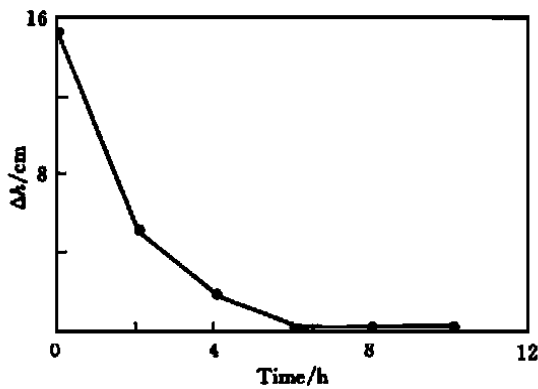


图 1 不同回流时间对浆料稳定性影响
Fig. 1 The effect of the refluxing time on the stability of slurry
 $k(\text{solid}) = 2.0\%$, refluxing time 24h

可见回流时间越长,半峰宽越小,由 $d = R\lambda / U_{\text{cos}\theta}$ ^[5]可知(d 为粒子直径, $R = 0.9$ 为常数, $\lambda = 0.1542 \text{ nm}$ 为射线波长, U 为半峰宽)晶粒平均尺寸越大.根据 TEM 可知,以上回流时间对应的 Mg-Al-CO₃ 晶粒尺寸范围在 30~ 90 nm,长宽比大约为 0.3~ 0.5(文中仅列出了回流时间 6 h 含固量为 2.0% 的 TEM(图 4)).虽然回流时间越长晶粒尺寸越大,而且由图 1 可知,随着回流时间的增加,浆液稳定性也增加. XRD 谱图(图 2)显示,随着回流时间增加,LDH 的特征衍射峰强度增强且变得尖锐,说明晶体结构趋于完整.显然 Mg-Al-CO₃ 水分散液的稳定性与其结构完整性密切相关.

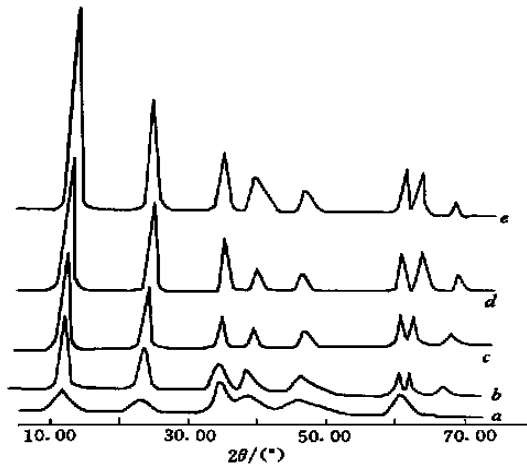


图 2 不同回流时间 Mg-Al-CO₃ XRD 谱图
Fig. 2 The XRD patterns of Mg-Al-CO₃ samples
refluxing time/h a. 0; b. 2.0; c. 4.0; d. 6.0; e. 10.0

不同回流时间 Mg-Al-CO₃ 在不同含固量下水分散体系的沉降实验结果列于图 3,纵坐标代表体系初始态与沉降距离之差,横坐标表示沉降时间.

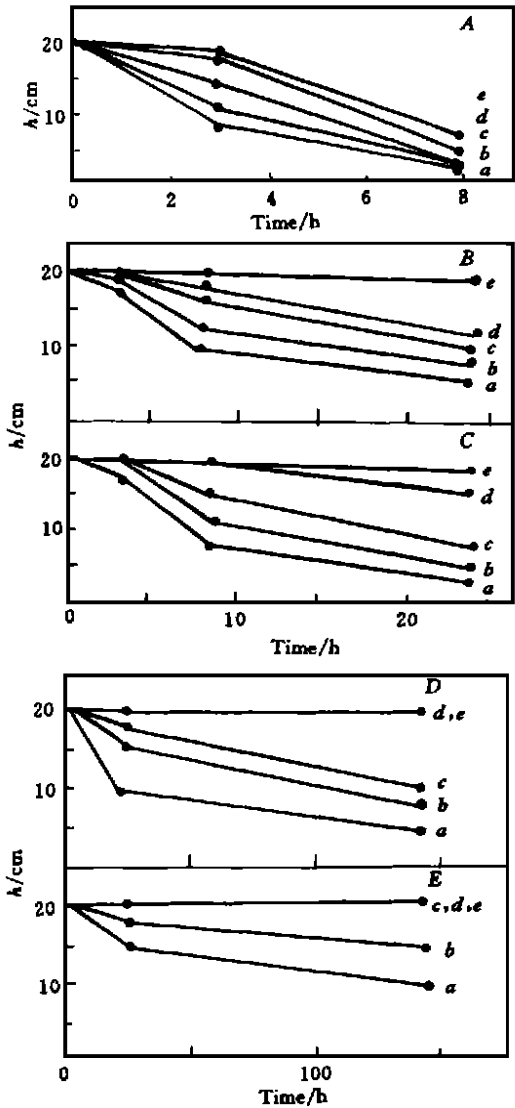


图 3 不同含固量对浆料稳定性影响
Fig. 3 The effect of the solid loading on the stability of slurry

reflux time/h A. 0; B. 2.0; C. 4.0; D. 6.0; E. 10.0
 $k(\text{solid})/\%$: a. 0.5; b. 1.0; c. 1.5; d. 2.0; e. 2.5

比较图 3 中 A B C D 和 E 图,结果可见,其浆料的稳定性随含固量增加而增加,同时也随着回流时间的增加而增加,这与前述结果是一致的.回流时间 4 h 的浆料含固量为 2.5% 时,浆料可稳定存在;而回流时间为 6.0 10.0 h 的浆料,含固量分别为 2.0%、1.5% 时,浆料即可稳定存在.可见 Mg-Al-CO₃ 水分散液的稳定性依赖于含固量

及 LDH 的结构完整性,且可不需添加分散剂. 这与文献 [7] 中报道的随 Mg^{2+} 含量的增大,胶粒带正电量增加,电泳淌度增大实际是一致的. 因为我们曾分析过不同回流时间所得 LDH 的实际 Mg 与 Al 的摩尔比,发现随回流时间的增加,样品中实际 Mg 与 Al 摩尔比略有增加,这就说明随

着回流时间增加, LDH 晶体结构趋于完整的同时,胶粒的带电量也随之增加,因而形成的水分散液的稳定性必然增加.

对回流时间 4.0 h 含固量为 1.0% 的不稳定浆料及回流时间 6.0 h 含固量为 2.0% 的稳定浆料,进行了 SEM 及 TEM 分析,如图 4 所示.

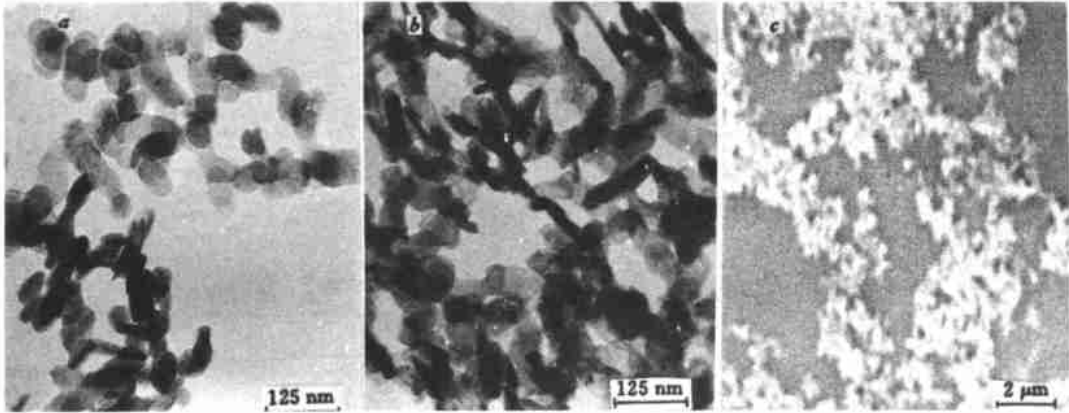


图 4 TEM 和 SEM 图

Fig. 4 TEM and SEM photographs of the slurries

a. TEM of the unstable slurry; b. TEM of the stable slurry; c. SEM of the stable slurry

由图 4a 可见,当 $Mg-Al-CO_3$ 水分散液不稳定时,其在水中基本是以细小、独立且不聚集的形式分散,粒子尺寸在 30~90 nm,而稳定的浆料(图 4 中 b c 图)却表现出大量的粒子聚集在一起,聚集粒子平均尺寸在 400~1 000 nm(由图像分析软件测定),由此可推测 $Mg-Al-CO_3$ 之所以能在水中形成稳定的分散液,可能是具有层状结构的 $Mg-Al-CO_3$ 在水介质中发生了层剥离,因而胶体化,而晶体结构的完整性又使层与层之间存在较强的相互作用力,两者作用的结果使粒子在水中定向排列,聚集在一起形成了稳定的空间网络结构. 实验发现 $Mg-Al-CO_3$ 水分散液的稳定性与制备装置无关,即利用胶体磨分散还是一般充分搅拌条件下分散,结果相同.

2.2 $Mg-Al-CO_3$ 结构与其水分散体系流变性的关系

取上述回流时间 4.0 h 及含固量分别为 1.5%、2.0%、2.5% 的浆料,在 25℃ 固定转速 (6 r/min) 及同一时间下,测定其粘度 Z 分别为: 79.5 99.0 和 145.5 $Pa^{\circ} \cdot s$. 根据前述实验,浆料的回流时间为 4.0 h 含固量为 2.5% 时,浆料是稳定的. 而含固量为 2.5% 时浆料的粘度大幅度增加,这显然与粒子在水中定向排列,形成聚集体有

关,与 SEM 及 TEM 分析结果一致.

分别取回流时间 4.0 6.0 10.0 h 且含固量均为 2.5% 的稳定浆料,在 25℃ 固定转速 (6 r/min) 及同一时间下,测定其粘度 Z 分别为: 145.5 900.0 和 1 002.0 $Pa^{\circ} \cdot s$. 由此可以看出,在相同含固量下,回流时间长所得 $Mg-Al-CO_3$ 的稳定浆料其粘度大幅度增加,说明层状结构的完整促使颗粒之间的相互作用力加强,更有利于定向排列,形成聚集体. 这说明 $Mg-Al-CO_3$ 水分散液的流变性与其特殊的层状结构密切相关.

取上述回流时间 10.0 h 及含固量分别为 1.5%、2.0%、2.5%、3.0% 的稳定浆料,在 25℃ 固定转速 (6 r/min) 及同一时间下,测定其粘度 Z 分别为: 634.0 798.0 1 002.0 和 1 204.0 $Pa^{\circ} \cdot s$,可见对稳定的 $Mg-Al-CO_3$ 水分散液,其粘度随含固量增大而增大,且呈线性关系,可以预计结构完整的 $Mg-Al-CO_3$ 在水中具有增稠作用.

取上述回流时间 6.0 h 且含固量为 2.0% 的稳定浆料,测定在 25℃ 同一时间的转速为: 6 12 30 和 60 r/min 下 $Mg-Al-CO_3$ 水分散液的粘度 Z ,结果分别为: 752 438 228 和 125 $Pa^{\circ} \cdot s$. 由测定结果可以看出,随着转速的增大,表观粘度随之降低,说明 $Mg-Al-CO_3$ 水分散液具有剪切变稀作

用,而且实验发现,这种剪切变稀作用是可逆的,即停止剪切,表观粘度随之恢复。由 SEM 及 TEM 分析可知,稳定的浆料(图 4b、4c)中大量的粒子聚集在一起,因此增加转速将破坏这种聚集,从而使体系的表观粘度降低,当停止剪切时,体系会重新达成原来的平衡,因此剪稀作用是可逆的。

取上述回流时间 6.0 h 且含固量为 2.0% 的稳定浆料,在 25℃ 测其不同时间固定转速下的粘度,结果如图 5。由图可知, Mg-Al-CO₃ 水分散液在剪切作用下其粘度具有依时性,即触变性,表现出在一定的转速下,不同时刻具有不同表观粘度

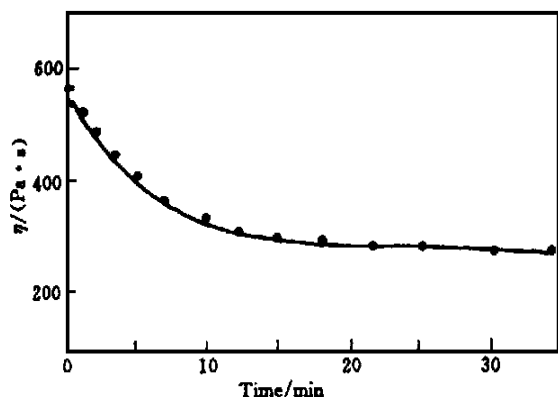


图 5 不同时间下的 Mg-Al-CO₃ 水分散液的粘度

Fig. 5 The viscosity of the slurry
agitated for different time
3[#] rotor, 12 r/min

且呈降低趋势,并最终达到平衡,粘度趋于恒定。这与上述的剪切变稀作用相似,只是由于转速恒定,体系内部结构的破坏与再生达成平衡,因此一定时间后粘度趋于恒定。实验发现,这种触变性同样是可逆的,即停止剪切,表观粘度随之恢复。

参 考 文 献

- 1 Cavani F, Trifiro F, Vaccari A. *Catal Today*, 1991, 11(2): 173
- 2 Rao K K, Gravelle M, Valente J S, *et al.* *J Catal*, 1998, 173: 115
- 3 XU Guo-Zhi(许国志), GUO Can-Xiong(郭灿雄), DUAN Xue(段雪), *et al.* *Yingyong Huaxue(应用化学)*, 1999, 16(3): 45
- 4 XU Guo-Zhi(许国志), LI Lei(李蕾), DUAN Xue(段雪), *et al.* *Yingyong Huaxue(应用化学)*, 1999, 16(5): 106
- 5 SU Yan-Lei(苏延磊), HOU Wan-Guo(侯万国), SUN De-Jun(孙德军), *et al.* *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(高等学校化学学报)*, 1999, 20(7): 1012
- 6 DUAN Xue(段雪), JIAO Qing-Ze(矫庆泽), LI Lei(李蕾). CN 99 119 385.7, 1999
- 7 HOU Wan-Guo(侯万国), ZHANG Chun-Guang(张春光), SUN De-Jun(孙德军), *et al.* *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(高等学校化学学报)*, 1995, 16(8): 1292

Stability and Rheological Property of Mg-Al-CO₃ Dispersions

LI Lei, SUN Peng, DUAN Xue*

(Key Laboratory of Science and Technology of Controllable Chemical Reactions of Education Ministry, Beijing University of Chemical Engineering, Beijing 100029)

Abstract The stability and rheological property of the aqueous nanosized Mg-Al-CO₃ LDH($n(\text{Mg})/n(\text{Al})=3$) dispersions have been studied. It is found that the stability of the dispersions containing nano Mg-Al-CO₃ LDH depends on both the solid content and the structure of the LDH and the stable aqueous LDH dispersion can be obtained without use of any dispersants. The rheological property of the aqueous LDH is in close relation with the layered structure of the LDH. The shear-thinning of aqueous LDH dispersions is reversible and depends on the shearing time. The XRD analysis and SEM, TEM observations showed the existence of rod-shaped aggregates in the stable aqueous LDH dispersions.

Keywords Mg-Al-CO₃, hydrotalcite, aqueous dispersion, layered structure, rheological property, stability