

形貌可控且高度分散氟化镁的制备及方法研究

龚愉锋*, 王 钰

浙江师范大学化学与生命科学学院, 浙江 金华

Email: *1439767018@qq.com

收稿日期: 2021年2月5日; 录用日期: 2021年2月25日; 发布日期: 2021年3月5日

摘 要

本文总结了不同形貌氟化镁的合成方法, 包括溶胶凝胶法、微波合成法、二氧化硅模板法等。以酒石酸钠盐、乙二胺四乙酸二钠盐、柠檬酸钠盐为螯合剂, 采用水热法成功制备了高度均匀的三维花状, 且具有较高分散性的氟化镁微米颗粒。利用x射线衍射、扫描电子显微镜对材料进行了表征。同时调控溶液的PH值, 以达到纯化氟化镁颗粒的效果。结果表明溶液的酸碱度对氟化镁的纯化起一定的作用。

关键词

氟化镁, 螯合剂, 酸碱度, 分散性

Research on Preparation and Method of Highly Dispersed Magnesium Fluoride with Controllable Shape

Yufeng Gong*, Yu Wang

Institute of Advanced Fluorine-Containing Materials, Zhejiang Normal University, Jinhua Zhejiang

Email: *1439767018@qq.com

Received: Feb. 5th, 2021; accepted: Feb. 25th, 2021; published: Mar. 5, 2021

Abstract

This article summarizes the synthesis methods of magnesium fluoride with different morphologies, including sol-gel method, microwave synthesis method, and silica template method. Using sodium tartrate, ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt, and sodium citrate as chelating

*通讯作者。

agents, the hydrothermal method successfully prepared highly uniform three-dimensional flower-like and highly dispersible magnesium fluoride micron particles. The material was characterized by x-ray diffraction and scanning electron microscope. At the same time, the PH value of the solution is adjusted to achieve the effect of purifying magnesium fluoride particles. The results show that the acidity and basicity of the solution play a certain role in the purification of magnesium fluoride.

Keywords

Magnesium Fluoride, Chelating Reagent, PH, Dispersion

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

由于 MgF_2 具有耐腐蚀性、高稳定性、表面性质可调等优点[1], 目前被广泛应用于氟氯交换反应、氯氟烃的歧化反应、氯氟烃的加氢脱氯反应、加氢反应、加氢脱硫反应、氮氧化物的脱除等催化体系中[2], 在具有腐蚀性气体及反应介质的催化反应体系中具有独特的优势。但是由于氟化镁比表面积较小以及表面酸性较弱, 这极大地限制了其在催化研究中的应用, 所以制备高比表面积、高分散性的氟化镁具有重要的研究意义。 MgF_2 是折射率最低($n = 1.38$)的材料之一, 在光学减反射涂层领域有着广泛的应用。此外, MgF_2 因其硬度高、热稳定性好、表面化学活性低、耐腐蚀性能好等优点, 还应用于热压晶体、功能陶瓷[3]、磁性材料[4]、催化剂[5]。花状、中空球、棒等[6]形貌的氟化镁具有较大的比表面积、较好的分散性, 也能提高固定化催化剂的吸附量和活性位点。

同时, 选择不同的反应物、合成方法和反应条件可以得到不同结构、不同形貌的 MgF_2 颗粒。Pietrowski 等人通过微波辐射合成了亚微米球形 MgF_2 。Igor [7]发现溶液的 pH 值和离子强度会影响立方、棱柱、片状和球形 MgF_2 纳米晶体的形成。 MgF_2 的形成和几何结构也可以通过改变 Mg^{2+} 和 F^- 离子[8] [9]。然而, 大多数纳米颗粒由于其高表面能而容易聚集, 这限制了它们的实际应用。[10]因此, 已经合成了由纳米结构构件组装的三维(3D)层次结构, 以避免形成的纳米颗粒的聚集。而目前还没有多孔、花状等相关形貌的高分散性氟化镁的报道。众所周知, 细分散物质的许多特性取决于具有相同化学成分的单个颗粒的大小和形状。为了评估这些影响, 有必要处理细颗粒的明确分散。虽然不同的技术被用于制备均匀颗粒, 但由于实验简单和通用性, 在均匀溶液中沉淀是有利的。本文描述了许多这样的简单和复合精细分散物质的形状、模态大小和不同的结构。同时本文通过一种简单的水热法合成了高度均匀、分散性良好的多孔花状氟化镁。

2. 实验方法综述

2.1. 中空纳米棒 MgF_2 的制备

中空纳米棒结构 MgF_2 颗粒是通过无模板合成方法获得的[11]。分别以四水合醋酸镁($\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)和甲醇(CH_3OH , 99.9%)作为镁源和溶剂, 逐滴引入稀释后的氢氟酸(HF , 40 wt.%), 调控溶液 $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{HF} : \text{CH}_3\text{OH} = 1:1.6:250$ 的摩尔比。在 240°C 下于聚四氟乙烯内衬的高压釜晶化生长, 得到 5~20 nm 的中空纳米棒。

2.2. 中空球形 MgF_2 的制备

中空氟化镁的制备通常采用 PS 胶体球作为模板[12]。将 PS 胶体球稀释加热分散, 引入 MgCl_2 和 NH_4F 稀溶液, 搅拌均匀, 离心分离。最后, 500°C 高温处理以除去 PS 核。在 $0.27\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的恒定 PS 浓度下, $\text{MgCl}_2/\text{NH}_4\text{F}$ 摩尔比在 1.0~5.50 范围内变化, 反应温度在 $30\sim 75^\circ\text{C}$ 之间变化。

2.3. 纳米立方 MgF_2 的制备

本研究中使用的颗粒是通过在 NaF 和 MgCl_2 的水溶液中共沉淀制备的[7]。具体而言, 将盐溶液预热至 80°C , 以等体积的各种预定浓度快速合并, 然后在相同温度的恒温水浴中老化。通过优化各种阴离子浓度和添加碱(NaOH 或 LiOH)或酸(HCl)来调控 pH 值, 可合成大小均一的方形氟化镁颗粒。

2.4. 球形单分散 MgF_2 的制备

以 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 和 NH_4F 为原料, 采用微波辅助沉淀法制备了球形单分散氟化镁[13]。从制备可能具有高单分散性的球形 MgF_2 颗粒的角度出发, 对其微波功率、时间、温度、压力进行优化。得到直径为 $0.25\sim 0.36\text{ nm}$ 的球形 MgF_2 颗粒, 其相对标准偏差为平均值 $7\%\sim 15\%$ 。研究表明, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 和 NH_4F 存在一定的最佳浓度范围, 可以制备出高度单分散的 MgF_2 。

2.5. 油墨状纳米 MgF_2 的制备

10 g 氢氟化镁($\text{MgF}_2\cdot x\cdot\text{H}_2\text{O}$ 粉末, 平均粒径约 35 nm)与 60 mL 正丙醇和 5 mL 浓度为 37% HCl 混合。在室温下搅拌混合物, 直至得到澄清的溶液。再加入 2 mL 去离子水, 机械搅拌 1 h。然后, 将混合物转移到聚四氟乙烯内衬中, 加热至 200°C , 持续时间分别为 1、2 和 4 h, 得到不同粒径的 MgF_2 纳米颗粒[14]。

3. 实验部分

合成: 本文采用不同络合强度的螯合剂以制备不同形貌的氟化镁, 同氟化钙的形成机理相似[15]。首先在室温下向 30 mL 蒸馏水中加入 1 mmol $\text{Mg}(\text{Ac})_2$, 再加入 5 mmol 酒石酸钠(Na_2EDTA , 乙二胺四乙酸二钠盐)形成镁络合物。磁搅拌 10 min 后, 加入 2 mmol NaBF_4 。最后, 将溶液转移到一个 50 mL 的特氟龙内衬的高压釜中。高压釜密封并保持在 160°C 晶化 1 h, 然后自然冷却到室温。白色产物依次用蒸馏水和无水乙醇洗涤, 60°C 真空下干燥 4 h。通过采用不同的络合剂和调控溶液的 pH 以获得不同形貌的氟化镁颗粒。

表征: X 射线粉末衍射(XRD)表征是在型号为 D8 Advanced 的 X 射线粉末衍射仪(Bruker, Germany)上进行的。将实际测量的 XRD 衍射峰与标准 PDF 卡片上的 XRD 衍射峰的对比如来确定测试样品的物相。SEM 测试使用的仪器型号为 S-4800 的扫描电子显微镜(Hitachi 公司, 日本), 并配有 E-1030 喷金装置。为了增加样品的表面导电性, 在测试前对催化剂样品需要进行表面喷金处理。从 SEM 的测试能够获得样品晶体形貌、金属元素及其分布等相关信息。

4. 结果与讨论

利用扫描电镜(SEM)分析氟化镁颗粒的形貌特征。图 1 显示在引入酒石酸钠盐络合剂下, 在不同的溶液 pH 值优化氟化镁颗粒。当 $\text{pH} = 4.25、5.16$ 时, 颗粒呈现球形且分散性较好, 表面存在大量的纳米小孔, 并且其小孔数量随溶液的酸性减弱而逐渐增加。这些小孔的出现可能是, 在晶化过程中络合剂从内部脱落形成。但当酸性大于 5.16 时, 氟化镁颗粒表面出现大量立方体形貌的杂质; 同时在碱性大于 10.69 时, 杂晶颗粒明显消失, 只有当 $\text{pH} = 4.25、5.16、1.69$ 时, 合成的氟化镁颗粒是纯相的。因此我们推测该杂质可能是未洗涤完全的螯合剂。于是, 采用 x 射线粉末衍射(XRD)分析了样品的相组成和相结构。

图 2 反映了不同 PH 值处理的 MgF_2 材料,表明所有的 MgF_2 材料都存在金红石结构,且强而尖锐的衍射峰表明产物具有良好的结晶性。而有趣的是,当 $5.16 < PH < 10.69$ 时,具有杂晶相的出现,同前面的 SEM 图谱分析是完全相一致的。

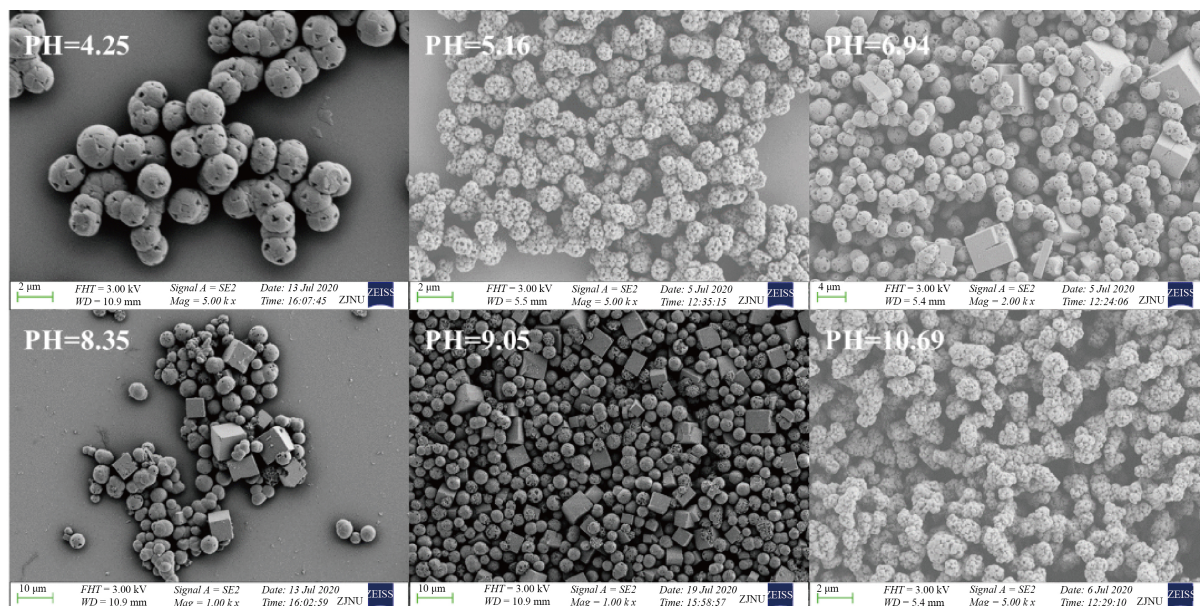


Figure 1. SEM spectra of magnesium fluoride synthesized by tartaric acid complexation in different acid and alkaline solutions

图 1. 以酒石酸络合法在不同酸碱性溶液下合成的氟化镁 SEM 图谱

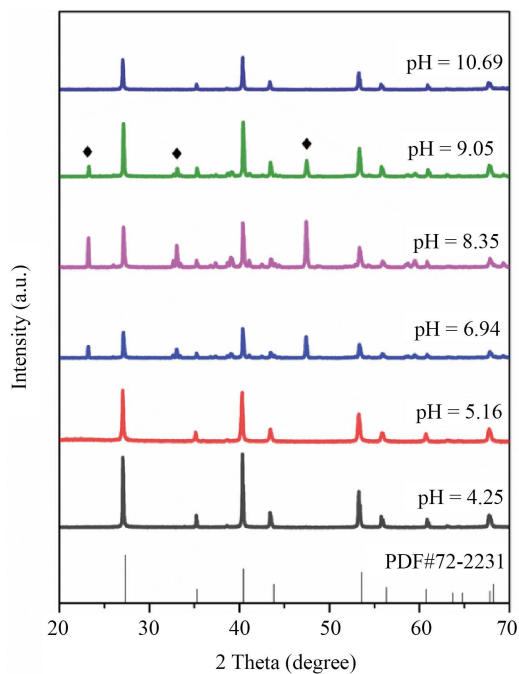


Figure 2. XRD patterns of magnesium fluoride synthesized by tartaric acid complexation in different acid and alkaline solutions

图 2. 以酒石酸络合法在不同酸碱性溶液下合成的氟化镁 XRD 图谱

图3与图4分析了以 Na_2EDTA 作为螯合剂合成氟化镁的形貌和晶相组成。从图3的SEM图谱中发现,合成出来的氟化镁形貌不均一,存在很多的杂质。有趣的是,在 $\text{pH} = 4.97$ 、 8.19 时,形貌较为均一,分别为花棒状、片状;但从他们的XRD的发现,这两种氟化镁仍然存在杂晶相,可能是氟化镁和络合剂的固溶体。基于该猜测,我们采取了延长晶化时间、提高晶化温度以及焙烧等方式纯化氟化镁,但依然无法完全除掉 Na_2EDTA 以及其他杂质,推测是 Na_2EDTA 对镁离子的络合能力过强,导致氟化镁很难纯化。

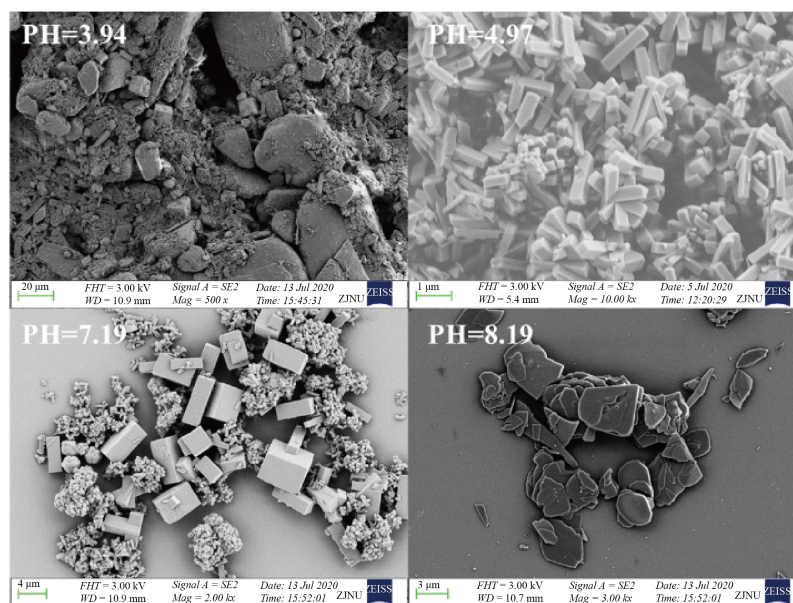


Figure 3. SEM spectrum of magnesium fluoride synthesized by Na_2EDTA complex method in different acid and alkaline solutions

图3. 以 Na_2EDTA 络合法在不同酸碱性溶液下合成的氟化镁SEM图谱

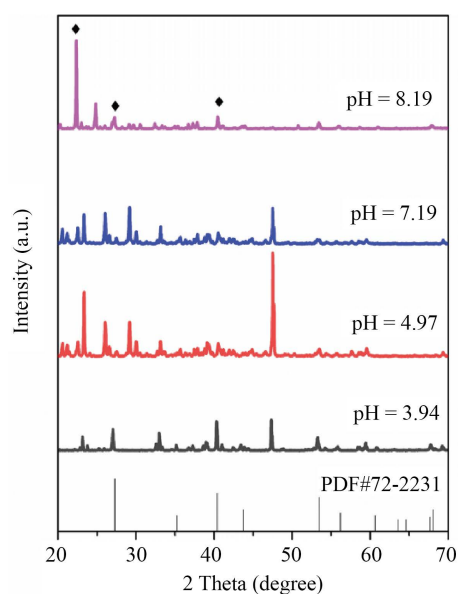


Figure 4. XRD patterns of magnesium fluoride synthesized by Na_2EDTA complexation in different acid and alkaline solutions

图4. Na_2EDTA 络合法在不同酸碱性溶液下合成的氟化镁XRD图谱

图 5 和图 6 分析以柠檬酸钠作为螯合剂合成氟化镁的形貌和晶相组成。不难发现, 合成出来的氟化镁具有菜心花状形貌, 颗粒较为均一, 但分散性较差, 有黏附在一起的现象(如图 5), 与其他螯合剂的形貌不同。这些结果表明, 螯合试剂对最终产物的形貌有明显不同的影响, 这可能与螯合常数和最终产物不同晶面对镁离子吸附能力的不同以及成核生长机理有关[10]。只有当 $\text{PH} > 4.88$ 时, 氟化镁颗粒分散的良好, 尤其是在 $\text{PH} = 12.44$ 时, 颗粒分散的最佳。但遗憾的是, 在该碱性范围下, 颗粒表面出现了大量的小颗粒杂质。从图 6 的 XRD 图谱也发现, 当 $\text{PH} > 4.88$ 时, 合成出来的氟化镁都有少量杂晶相的出现。该现象归因于在碱性条件下, 柠檬酸钠对镁离子的络合能力过强, 不利于分离纯化氟化镁。

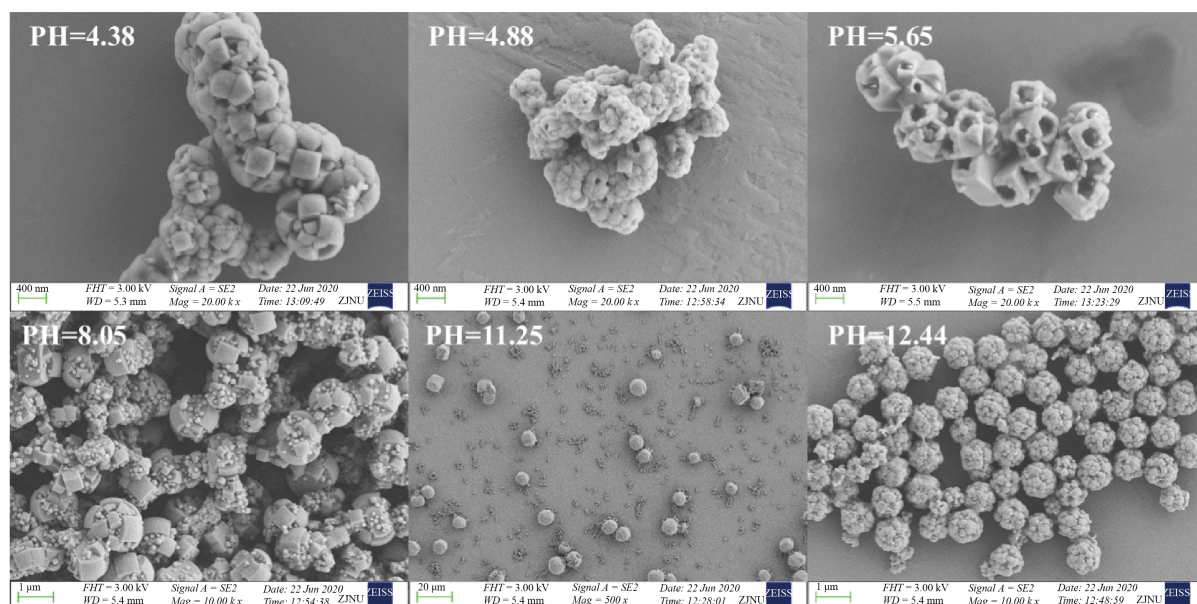


Figure 5. XRD patterns of magnesium fluoride synthesized by sodium citrate complexation in different acid and alkaline solutions

图 5. 柠檬酸钠络合法在不同酸碱性溶液下合成的氟化镁 XRD 图谱

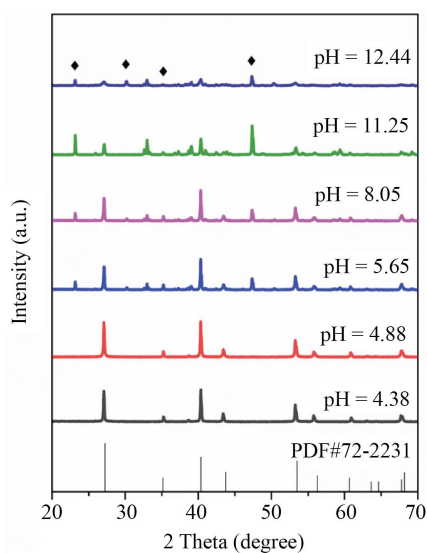


Figure 6. XRD patterns of magnesium fluoride synthesized by sodium citrate complexation in different acid and alkaline solutions

图 6. 柠檬酸钠络合法在不同酸碱性溶液下合成的氟化镁 XRD 图谱

5. 氟化镁的性能与应用

研发的具有高热稳定性、高比表面积、高孔隙率和高吸水容量的 MgF_2 , 尤其是 3D 花状 MgF_2 微球 [16], 可高效吸附 HF 气体中微量水分制 HF 高纯电子特气的吸附剂, 在吸附剂领域具有广阔的应用前景。而 3D 花状结构吸附剂是一种新型材料, 它具有高的比表面积和轻松的质量传递和分离 [17]。最后, 这些新型的纳米金属氟化物由于其极高的表面积和独特的酸性性质, 可以用作许多新型金属催化反应的载体, 从而显示出令人惊讶的协同作用 [18]。

6. 总结

通过选择不同的络合剂晶化氟化镁, 以 NaBF_4 为氟源, 并调节溶液 PH 值以纯化氟化镁, 获得分散性较好, 形貌均一的花状颗粒。酒石酸钠、柠檬酸钠、 Na_2EDTA 等螯合剂对镁离子的络合能力随溶液酸碱性的变化而变化, 并且呈现特定的变化规律, 给氟化镁的分离纯化带来一定的挑战。得出的结果是, 对于酒石酸钠, 在 $\text{PH} = 4.25$ 、 5.16 时, 氟化镁颗粒最佳, 皆为颗粒大小均一的多孔球; 对于柠檬酸钠, 在 $\text{PH} = 4.38$ 时, 得到菜心花状的氟化镁颗粒。但对于 Na_2EDTA , 络合剂对于镁离子的络合能力太强, 难以纯化。

参考文献

- [1] Zhang, L., Han, P., Zhang, C., Dong, M., Yang, Y. and Gu, X. (2011) Density Functional Theory Study on the Stability and Electronic Properties of MgF_2 Surfaces. *Acta Physico-Chimica Sinica*, **27**, 1609-1614.
- [2] Xu, H. and Lv, J. (2002) Synthesis of Difluoromethane over Magnesium Fluoride (MgF_2) Based Catalyst. *Industrial Catalysis*, **5**, 10.
- [3] Nakamura, F., Kato, T., Okada, G., Kawano, N., Kawaguchi, N., Fukuda, K. and Yanagida, T. (2018) Scintillation, Dosimeter and Optical Properties of MgF_2 Transparent Ceramics Doped with Gd^{3+} . *Materials Research Bulletin*, **98**, 83-88. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.09.058>
- [4] Chen, F., Yuan, L. and Johnston, R.L. (2012) Low-Loss Optical Magnetic Metamaterials on Ag-Au Bimetallic Fishnets. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **324**, 2625-2630. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.03.025>
- [5] Agirrezabal-Telleria, I., Guo, Y., Hemmann, F., Arias, P.L. and Kemnitz, E. (2014) Dehydration of Xylose and Glucose to Furan Derivatives Using Bifunctional Partially Hydroxylated MgF_2 Catalysts and N_2 -Stripping. *Catalysis Science & Technology*, **4**, 1357-1368. <https://doi.org/10.1039/C4CY00129J>
- [6] Ji, Z., Hao, L., Wang, H. and Chen, R. (2019) Analysis and Research on the Formative Factors and Properties of Nano- MgF_2 Crystals with Different Morphologies. *Polyhedron*, **157**, 136-145. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.09.061>
- [7] Sevonkaev, I. and Matijevic, E. (2009) Formation of Magnesium Fluoride Particles of Different Morphologies. *Langmuir*, **25**, 10534-10539. <https://doi.org/10.1021/la901307t>
- [8] Nandiyanto, A.B., Iskandar, F., Ogi, T. and Okuyama, K. (2010) Nanometer to Submicrometer Magnesium Fluoride Particles with Controllable Morphology. *Langmuir*, **26**, 12260-12266. <https://doi.org/10.1021/la101194w>
- [9] Krishna Murthy, J., Groß, U., Rüdiger, S., Kemnitz, E. and Winfield, J.M. (2006) Sol-Gel-Fluorination Synthesis of Amorphous Magnesium Fluoride. *Journal of Solid State Chemistry*, **179**, 739-746. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.11.033>
- [10] Xu, Z., Kang, X., Li, C., Hou, Z., Zhang, C., Yang, D., Li, G. and Lin, J. (2010) $\text{Ln}(3^+)$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Sm}$, and Er) ion-doped YVO_4 Nano/Microcrystals with Multiform Morphologies: Hydrothermal Synthesis, Growing Mechanism, and Luminescent Properties. *Inorganic Chemistry*, **49**, 6706-6715. <https://doi.org/10.1021/ic100953m>.
- [11] Ji, Z., Bao, L., Wang, H. and Chen, R. (2017) Preparation of Super-Hydrophobic Antireflective Films by Rod-Like MgF_2 and SiO_2 Mixed Sol. *Materials Letters*, **207**, 21-24. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.07.050>
- [12] Nandiyanto, A.B., Ogi, T. and Okuyama, K. (2014) Control of the Shell Structural Properties and Cavity Diameter of Hollow Magnesium Fluoride Particles. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **6**, 4418-4427. <https://doi.org/10.1021/am500139m>
- [13] Pietrowski, M. and Wojciechowska, M. (2007) Microwave-Assisted Synthesis of Spherical Monodispersed Magnesium Fluoride. *Journal of Fluorine Chemistry*, **128**, 219-223. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2006.12.009>
- [14] Karthik, D., Pendse, S., Sakthivel, S., Ramasamy, E. and Joshi, S.V. (2017) High Performance Broad Band Antireflec-

- tive Coatings Using a Facile Synthesis of Ink-Bottle Mesoporous MgF_2 Nanoparticles for Solar Applications. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2017, **159**, 204-211. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.08.007>
- [15] Hou, S., Zou, Y., Liu, X., Yu, X., Liu, B., Sun, X. and Xing, Y. (2011) CaF_2 and $\text{CaF}_2:\text{Ln}^{3+}$ (Ln = Er, Nd, Yb) Hierarchical Nanoflowers: Hydrothermal Synthesis and Luminescent Properties. *CrystEngComm*, **13**, 835-840. <https://doi.org/10.1039/C0CE00396D>
- [16] Yang, N., Zhang, L., Yan, C., Wang, X., Wang, N., Chen, D.L., Wang, S. and Zhu, W. (2020) Preparation of CaF_2 Microspheres with Nanopetals for Water Vapor Adsorption. *Langmuir*, **36**, 5369-5376. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c00763>
- [17] Wang, Y., Zeng, D., Dai, Y., Fang, C., Han, X., Zhang, Z., Cao, X. and Liu, Y. (2020) The Adsorptive Ability of 3D Flower-Like Titanium Phosphate for U(VI) in Aqueous Solution. *Water, Air, & Soil Pollution*, **231**, Article No. 464. <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04817-2>
- [18] Kemnitz, E. (2015) Nanoscale Metal Fluorides: A New Class of Heterogeneous Catalysts. *Catalysis Science & Technology*, **5**, 786-806. <https://doi.org/10.1039/C4CY01397B>