

EDTA 辅助水热法制备不同形貌的氟化镁钠

许云青, 王海增

(中国海洋大学 化学化工学院, 青岛 266100)

摘要: 以氟化钠、六水合氯化镁为主要原料, EDTA (乙二胺四乙酸二钠盐) 为辅助剂, 通过水热法制备出不同形貌的氟化镁钠。考察了溶液 pH、反应温度、时间和络合剂对产物形貌和物相的影响, 并对其形成机理进行了探讨。采用扫描电镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)和傅里叶变换红外光谱(FT-IR)等手段对产物形貌和物相进行了表征。结果表明: 在该反应体系中, EDTA 既作为原料提供钠离子, 又作为络合剂与镁离子形成络合物; 反应温度、pH 和络合剂对产物的形貌和物相有较大影响; 所得产物结晶度高, 有表面光滑的微米立方体晶体和纳米粒子聚集的微米空心球颗粒, 粒径均在 1~3 μm 之间。

关键词: 水热法; 氟化镁钠; 络合剂; 反应机理

中图分类号: O614 文献标识码: A

Sodium Magnesium Fluoride Particles of Different Morphologies: Prepared by EDTA-assisted Hydrothermal Method

XU Yun-Qing, WANG Hai-Zeng

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: Different morphologies of sodium magnesium fluoride particles were prepared by EDTA-assisted hydrothermal method using sodium fluoride, magnesium chloride hexahydrate as main materials and EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt) as auxiliary agent. Influence of solution pH, reaction temperature, time and complexing agent on the morphology and phase of the products was investigated, and the formation mechanism was discussed. Samples were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The results show that the EDTA not only provides sodium ions as raw material, but also forms complex with magnesium ions as a complexing agent in the reaction system. Reaction temperature, pH and complexing agent have great influences on the morphologies and phase of the products. The obtained products have microcube crystals with a smooth surface and micron-sized hollow spheres polymerized with nanoparticles. And the products have high crystallinity with crystal dimension ranging from 1 μm to 3 μm .

Key words: hydrothermal method; sodium magnesium fluoride; complexing agent; reaction mechanism

钙钛矿型复合金属氟化物具有光致发光性、离子导电性、铁磁性、高热稳定性、高透射率和低折射率等特点, 广泛用于新型固体激光器、X 射线存储材料、闪烁材料、能量转换材料、显示材料和信

息传输材料^[1-3]等领域。NaMgF₃ 作为一种钙钛矿型复合金属氟化物具有典型钙钛矿型结构, Na⁺和 F⁻共同构成立方紧密堆积结构, Na⁺周围有 12 个 F⁻配位, Mg²⁺占据着由 F⁻形成的全部八面体空隙^[4]。氟化镁

收稿日期: 2018-11-13; 收到修改稿日期: 2019-01-03

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项(201964021) Fundamental Research Funds for the Central Universities (201964021)

作者简介: 许云青(1992-), 女, 硕士研究生. E-mail: xuyunqingqing@163.com

通讯作者: 王海增, 教授. E-mail: haizwang@ouc.edu.cn

钠的能带间隙为 5.90 eV^[5], 是一种间接宽带系绝缘体; 氟化镁钠在 0~5.5 eV 能量范围内具有高透射率, 低折射率(氟化镁钠在可见光范围内的折射率仅为 1.310), 可以作为抗反射涂层材料。同时氟化镁钠作为一种典型的钙钛矿结构基质, 容易掺入二价和三价激活粒子, 具有良好的光学均匀性、各向同性、低熔点和高光学透明度等特点, 是一种良好的激光基体材料^[6]。NaMgF₃ 与 MgSiO₃ 既是等电子体, 又具有相同结构。因此 NaMgF₃ 可作为研究 MgSiO₃ 结构性质的替代产品^[7-9]。光催化降解实验表明氟化镁钠具有较高的光催化活性^[10], 可以有效降解水溶性染料, 推测可应用于空气净化、污水处理和纺织品行业等领域。

目前合成氟化镁钠的方法有高温固相法^[11]、微乳液法^[5]、直接沉淀法^[12-13]和乙二醇回流法^[14]等。其中, 高温固相法反应温度高, 能耗大, 对反应设备要求严苛, 最主要的是难以排除高温固相法容易污染产品的缺陷。微乳液法和乙二醇回流法需要使用大量有机溶剂, 成本高、环境不友好。与其他化学方法相比, 水热法制备氟化镁钠粉体的优点主要有: 反应温度低; 制备工艺简单; 通过改变水热反应条件可以控制产物物相和形貌; 无需高温焙烧, 避免了在这些过程中可能产生的产品污染等。

本工作以 EDTA 为络合剂, 通过与 Mg²⁺ 形成络合物控制 Mg²⁺ 释放速度, 在温和条件下制备高结晶度的氟化镁钠微米立方体晶体和纳米晶团聚的微米空心球颗粒。

1 实验方法

1.1 样品制备

实验所用试剂均购自国药集团化学试剂有限公司, 均为分析纯级别(A analytical Grade, AR), 不经二次提纯直接使用, 溶液均采用去离子水配制。取一定体积 Na₂-EDTA(0.1 mol/L), 加 1 mol/L MgCl₂, 保持 Na₂-EDTA/MgCl₂(摩尔比)为 1, 搅拌 20 min, 分别调节 pH、温度和时间, 得到混合液 A; 缓慢滴加 NaF (0.5 mol/L), 保持 $n(\text{Mg}^{2+})/n(\text{F}^-)=1/3$, 搅拌 60 min, 得到混合液 B; 将混合液 B 倒入内衬聚四氟乙烯的反应釜中, 放入鼓风干燥箱, 一定温度下水热晶化、冷却、离心, 用蒸馏水洗涤 3 次, 无水乙醇洗涤 2 次, 60 °C 干燥后得到产物。

1.2 样品表征

采用 BrukerD8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪对合成的产物进行物相分析, 衍射参数: Cu K α 辐射 ($\lambda=0.15406$ nm), 管电压 40 kV, 电流 150 mA, 扫描

速度 4(°)/min。采用 S-4800 型场发射扫描电子显微镜(FESEM)对合成产物的形貌进行观察和分析。采用 TENSOR 27 型 FT-IR 对产物进行红外分析。

2 结果与讨论

2.1 pH 对样品物相和形貌的影响

图 1 是采用 EDTA 辅助水热法, 在不同 pH 溶液中 120 °C 反应 24 h 所得样品的 XRD 图谱。由 XRD 分析结果可知, pH=5 条件下不能得到氟化镁钠纯相, 推测在酸性条件下有少量乙二胺四乙酸副产物生成导致产物不纯, 红外谱图分析证实了此推测。pH=7 和 pH=9 时产物所有衍射峰与标准 PDF 卡片(JCPDS 13-0303)一致, 衍射峰衍射强度高, 峰型尖锐, 说明在中性和弱碱性条件下均可制得高结晶度、高纯度的氟化镁钠。

图 2 为不同 pH 条件下所得产物的 FT-IR 图谱。由图 2 可知, 位于 3460 cm⁻¹ 处宽而平滑的吸收带是分子间氢键或水分子中 O-H 的伸缩振动峰; 1635 cm⁻¹ 处是 COO⁻ 的伸缩振动峰; 1407 cm⁻¹ 是 OH⁻ 的弯曲振动峰; 位于 489 cm⁻¹ 附近的吸收峰则

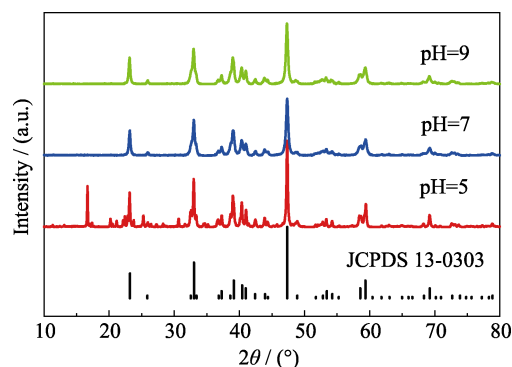


图 1 不同 pH 下所得样品的 XRD 图谱(120 °C, 24 h)
Fig. 1 XRD patterns of products prepared at different pH (120 °C, 24 h)

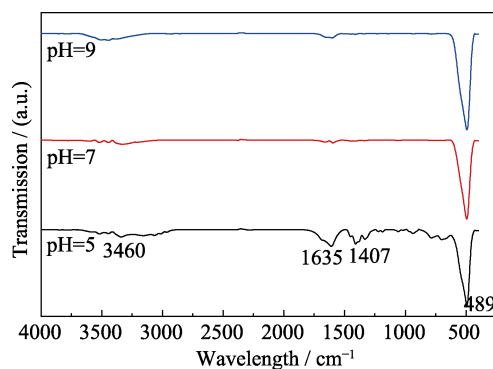


图 2 不同 pH 下所得样品的红外谱图(120 °C, 24 h)
Fig. 2 FT-IR spectra of products prepared at different pH (120 °C, 24 h)

是 F-Mg 键造成的。FT-IR 的分析结果说明, pH=5 时红外谱图的峰比较复杂, 1635 cm^{-1} 处出峰明显, 说明产物不纯, 可能存在 EDTA。

图 3 是不同 pH 下反应所得样品的 SEM 照片。pH=5 条件下其产物形貌不规则(图 3(a₁~a₂)); pH=7 时产物是由大量立方体团聚形成的类球形, 粒径约为 1.0~1.5 μm (图 3(b₁~b₂)); pH=9 时, 产物形貌为规则的微米空心球(图 3(c₁~c₂)), 粒径大小均匀, 该微米空心球是由大量小纳米晶体团聚而成, 且堆积比较致密。不同 pH 下所得产物的不同是因为不同酸度下 Mg^{2+} 和 EDTA 络合物的稳定常数不同, 见公式(1)。随 pH 升高, 酸效应系数减小, 络合物稳定常数增大, 表 1 列出了不同 pH 时 Mg-EDTA 络合物稳定常数 $\lg K_{\text{MgY}}$ 、酸效应系数 $\lg \alpha_{\text{Y(H)}}$ 和条件稳定常数 $\lg K'_{\text{MgY}}$ 。pH 越大, 络合物越稳定, Mg-EDTA 络合物中的 Mg^{2+} 越不易释放, 所以产物由小颗粒堆积而成。

$$\lg K'_{\text{MY}} = \lg K_{\text{MY}} - \lg \alpha_{\text{Y(H)}}$$

(1)

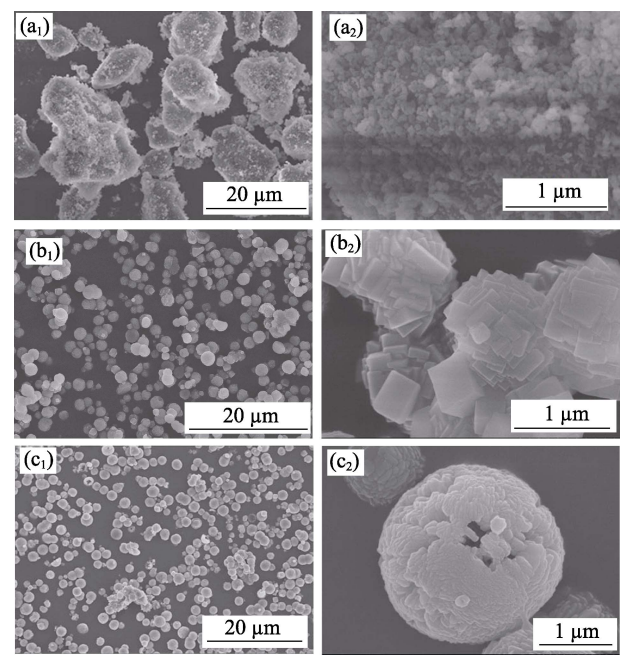


图 3 不同 pH 下所得样品的 SEM 照片(120 °C, 24 h)
Fig. 3 SEM images of products prepared at different pH (120 °C, 24 h)
(a₁, a₂) pH=5; (b₁, b₂) pH=7; (c₁, c₂) pH=9

表 1 不同 pH 时 Mg-EDTA 络合物的 $\lg K_{\text{MgY}}$ 、 $\lg \alpha_{\text{Y(H)}}$ 和 $\lg K'_{\text{MgY}}$

Table 1 $\lg K_{\text{MgY}}$, $\lg \alpha_{\text{Y(H)}}$, $\lg K'_{\text{MgY}}$ of Mg-EDTA complex at different pH

pH	$\lg K_{\text{MgY}}$	$\lg \alpha_{\text{Y(H)}}$	$\lg K'_{\text{MgY}}$
5		6.45	2.19
7	8.64	3.32	5.32
9		1.28	7.36

2.2 温度对样品物相和形貌的影响

采用水热法, pH=9 条件下不同温度反应 24 h 所得样品的 XRD 图谱基本一致, 均与 PDF 标准卡片(JCPDS 13-0303)一致, 且衍射峰强度高, 峰型尖锐, 表明在五个温度下均可得到高纯度、高结晶度的氟化镁钠。

图 4 是不同温度下反应所得样品的 SEM 照片。反应温度为 80 °C 时, 其产物是规则的立方体, 结晶度高, 粒径约为 2.5 μm (图 4(a₁~a₂)); 反应温度为 100 °C 时, 其产物形貌不规则, 有类似空心球结构和立方体结构(图 4(b)); 反应温度 120 °C 时, 产物为规则的空心球, 粒径约为 1~2 μm (图 4(c)); 反应温度为 140 °C 时, 其产物形貌向立方体转变(图 4(d)); 反应温度为 160 °C 时得到的产物是表面光滑、棱角分明的规则立方体(图 4(e)), 与 80 °C 下反应产物相比, 形貌相同但粒径减小。因为温度高时 Mg-EDTA 络合物中的 Mg^{2+} 释放速度变快, 导致晶核形成速度加快, 产物粒径减小。可见不同温度下产物形貌差别较明显, 表明温度对产物形貌的影响较大。

2.3 时间对样品物相和形貌的影响

采用 EDTA 辅助水热法, 在 pH=9, 80 °C 下反应不同时间所得样品的 XRD 图谱均与 PDF 标准卡片(JCPDS 13-0303)一致, 且衍射峰强度高, 峰型尖锐, 说明了不同晶化时间所得到的均为氟化镁钠, 且具有高的结晶度和纯度。

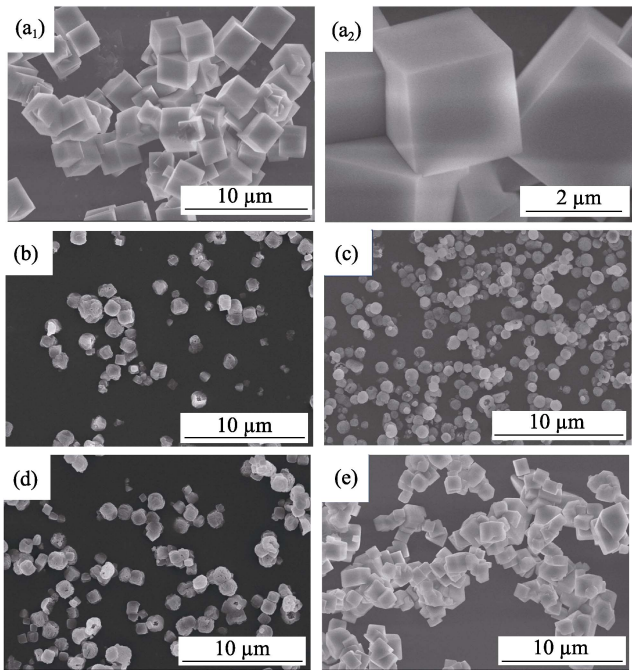


图 4 不同温度下所得样品的 SEM 照片(pH=9, 24 h)
Fig. 4 SEM images of products prepared at different temperature (pH=9, 24 h)
(a₁, a₂) 80 °C; (b) 100 °C; (c) 120 °C; (d) 140 °C; (e) 160 °C

图 5 是不同陈化时间所得样品的 SEM 照片, 可见不同陈化时间所得产物均为规则的立方体, 随反应时间的延长, 粒径大小出现了先减小后增大的趋势。

2.4 添加络合剂对样品物相和形貌的影响

采用水热法, pH=9, 120 °C 下反应 24 h, 添加和未添加络合剂 EDTA 所得样品的 XRD 图谱和 SEM 照片如图 6 所示。由 XRD 图谱可知, 两种条件下所得样品的物相不同, 添加 EDTA 所得产物的 XRD 图

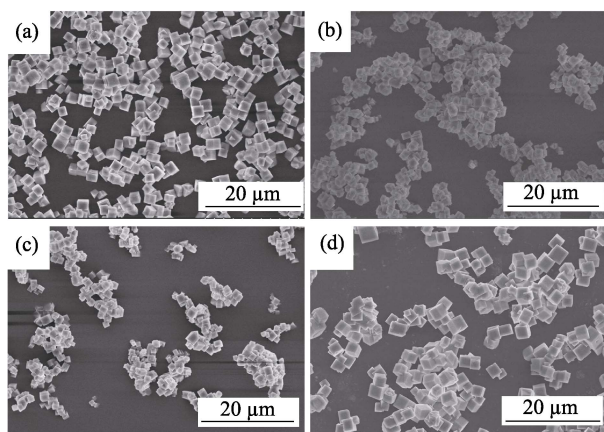


图 5 不同时间下所得样品的 SEM 照片(pH=9, 80 °C)
Fig. 5 SEM images of products prepared for different time (pH=9, 80 °C)
(a) 2 h; (b) 8 h; (c) 12 h; (d) 24 h

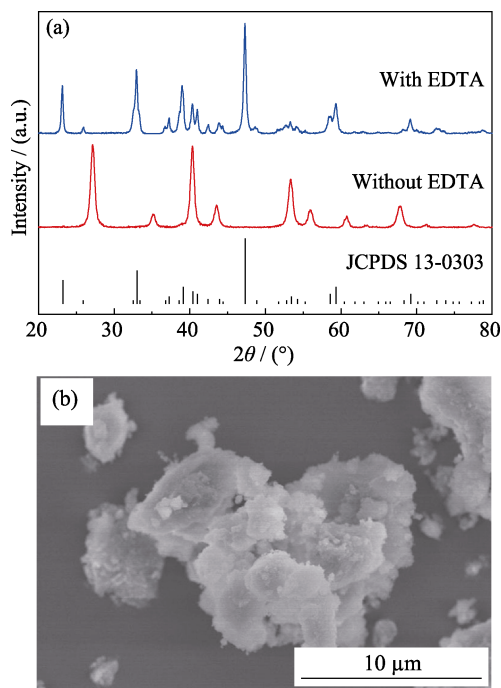
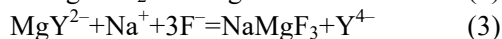
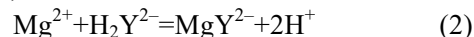


图 6 添加和未添加 EDTA 所得样品的 XRD 图谱和 SEM 照片(pH=9, 120 °C, 24 h)
Fig. 6 (a) XRD patterns of samples prepared with or without EDTA (pH=9, 120 °C, 24 h) (b) and SEM images of the sample without EDTA

谱与 PDF 标准卡片(JCPDS 13-0303)一致, 衍射峰强度高, 峰型尖锐, 说明得到的是高结晶度、高纯度的氟化镁钠。未添加 EDTA 得到的产物对比标准 PDF 卡片可知是氟化镁, 表明在反应中 EDTA 作为反应物起到了提供 Na⁺的作用。由 SEM 照片可知未添加 EDTA 络合剂时产物为不规则的块状, 如图 6(b), 而添加 EDTA 所得产物为形貌规则的微米空心球, 如图 3(c)。

2.5 反应机理讨论

EDTA 是一种常用的络合剂, 其分子中有 2 个氨基氮和 4 个羧基氧, 能与金属离子配位, EDTA 与 Mg²⁺络合反应如图 7 所示。当 EDTA 加入到溶液中后, Mg²⁺迅速与 EDTA 络合形成 Mg-EDTA 络合物, Mg-EDTA 遇到 F⁻和 Na⁺经水热反应生成沉淀, 反应原理如式(2, 3), 其中 Y 代表 EDTA。



空心球结构氟化镁钠的形成机理如图 8 所示, 红色代表气泡, 蓝色代表氟化镁钠纳米晶粒, 在液相化学反应中产生的气体通常作为气泡释放, 这将在液相内产生许多气-液界面, 溶液中的气-液界面可以作为纳米晶体的团聚中心^[15]。生成的纳米粒子由于表面能高, 具有聚集在一起以释放纳米晶体高表面能的趋势, 在反应系统中形成气泡可以使该团聚过程以可控的方式进行。该过程在热力学上显然是有利的, 一方面, 在凹形界面(气泡和本体液相之间)上的溶剂分子上的力是不对称的, 因此这些分子需要其他物质(例如, 纳米晶体)来稳定; 另一方面, 应释放纳米晶体的高表面张力以达到稳定状态。结果是原位产生的纳米晶体倾向于移动到界面

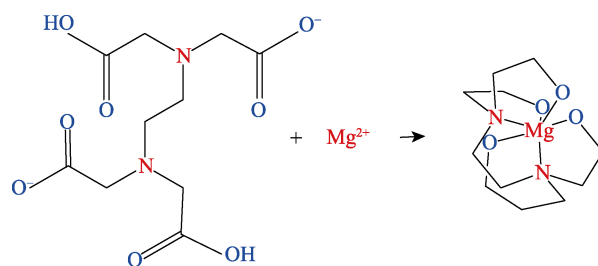


图 7 EDTA 与 Mg²⁺络合反应示意图
Fig. 7 Schematic of EDTA and Mg²⁺ complexation structure

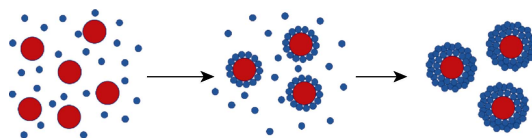


图 8 空心球状氟化镁钠形成机理示意图
Fig. 8 Schematic diagram of the formation mechanism for hollow spherical sodium magnesium fluoride

区域中, 当该区域中的纳米晶体的浓度足够高时, 微小的纳米晶体将彼此相互作用以形成空心球结构, 其中气泡为软物理模板^[16], 这个过程被命名为“气液界面聚集机制”。

3 结论

1) 使用 EDTA 辅助水热法制备出氟化镁钠规则立方体晶体和空心球颗粒, 可以有效控制产物形貌。

2) 不同酸度下 EDTA 辅助水热法制备氟化镁钠颗粒, Mg^{2+} 和 EDTA 络合物的稳定常数是不同的, 所以选择合适的 pH 对产物的纯度具有重要影响, 中性和弱酸性条件下产物纯度高、形貌好。

3) 通过反应温度控制 Mg-EDTA 络合物中 Mg^{2+} 的释放速度和气泡的产生, 可以得到不同的形貌及大小, 对产物物相没有影响。反应时间对产物物相和形貌的影响较小。

4) 络合剂 EDTA 既可通过“气-液界面聚集机制”和气泡一起对产物形貌进行调控, 制得空心球状氟化镁钠, 又可通过释放 Na^+ 为氟化镁钠的制备提供原料。

参考文献:

- [1] 何延青. 钙钛矿 KCaF_3 , NaCaF_3 及 KMgF_3 表面的第一性原理研究. 大连: 大连海事大学硕士学位论文, 2017.
- [2] TANG Q, SHEN J M, ZHOU W J, *et al.* Fabrication, structure and magnetic properties of fluoroperovskite KMnF_3 nanostructures. *Inorganic Chemistry Communications*, 2004, **2**(7): 283–285.
- [3] MEZIANI A, HECIRI D, BELKHIR H. Structural, electronic, elastic and optical properties of fluoro-perovskite KZnF_3 . *Physica B*, 2011, **406**(19): 3646–3653.
- [4] MARTIN C D, CRICHTON W A, LIU H Z, *et al.* Phase transitions and compressibility of NaMgF_3 (neighborite) in perovskite- and post-perovskite-related structures. *Geophysical Research Letters*, 2015, **33**(11): 156–185.
- [5] LI Z L, AN X Y, CHEN X L, *et al.* First-principles study of the electronic structure and optical properties of cubic perovskite NaMgF_3 . *Chinese Physics B*, 2014, **23**(3): 469–474.
- [6] LI Q Y, LI Z T, QI Y Y, *et al.* Preparation and spectral properties of NaMgF_3 : Ce^{3+} nanoparticles. *Journal of Changchun University of Science and Technology (Natural Science Edition)*, 2008, **31**(2): 69–71.
- [7] UMEMOTO K, WENTZCOVITCH R M, WEIDNER D J, *et al.* NaMgF_3 : a low-pressure analog of MgSiO_3 . *Geophysical Research Letters*, 2006, **33**(15): 483–507.
- [8] UMEMOTO K, WENTZCOVITCH R M. Two-stages dissociation of NaMgF_3 post-perovskite: a potential low-pressure analog of MgSiO_3 at multi-Mbar pressures. *The Physical Society of Japan*, 2015, **4**: 011002–1–6.
- [9] KEVIN S, KNIGHT. A high-resolution powder neutron diffraction study of the crystal structure of neighborite (NaMgF_3) between 9 and 440 K. *American Mineralogist*, 2014, **99**(4): 824–838.
- [10] 李宁. 钙钛矿型复合氟化物 ABF_3 的光催化活性研究. 天津: 天津大学硕士学位论文, 2008.
- [11] ZHAO Y S, WEIDNER D J, PARISE J B, *et al.* Thermal expansion and structural distortion of perovskite-data for NaMgF_3 perovskite. Part I. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 1993, **76**(1): 1–16.
- [12] DING S, YANG X F, SONG E H, *et al.* An efficient synthetic strategy for uniform perovskite core-shell nanocubes NaMgF_3 : Mn^{2+} , Yb^{3+} @ NaMgF_3 : Yb^{3+} with enhanced near infrared upconversion luminescence. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, **6**(9): 2342–2350.
- [13] SEVONKAEV I, GOIA D V, MATIJEVIC E. Formation and structure of cubic particles of sodium magnesium fluoride (neighborite). *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, **317**(1): 130–136.
- [14] 沈海云. 纳米钙钛矿型非氧化物的合成方法与机理研究. 天津: 天津大学硕士学位论文, 2008.
- [15] PENG Q, DONG Y J, LI Y D. ZnSe semiconductor hollow spheres. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, **42**(26): 3027–3030.
- [16] WANG X, PENG Q, LI Y D. Interface-mediated growth of mono-dispersed nanostructures. *Accounts of Chemical Research*, 2007, **40**(8): 635–643.