

电解质对 Mg-Al HTlc 溶胶聚集动力学行为的影响

金志琳^a 侯万国^{*,a} 戴国亮^b 孙德军^a 张春光^a 孙祉伟^b

(^a 山东大学胶体与界面化学教育部重点实验室 济南 250100)

(^b 中国科学院力学研究所 国家微重力实验室 北京 100080)

摘要 采用动态光散射法研究了电解质对 Mg-Al 类水滑石 (HTlc) 溶胶聚集动力学行为的影响, 发现随惰性电解质 (NaCl, NaNO₃) 浓度的增大, Mg-Al HTlc 溶胶经历稳定、慢速聚集和快速聚集三个区域, 而特性吸附电解质 (NaOH) 在所研究的浓度范围 (0~4 mmol/L) 内未观察到快速聚集. NaCl 和 NaNO₃ 的临界聚沉浓度分别为 127 和 180 mmol/L, 慢速聚集区稳定比与 NaCl, NaNO₃ 和 NaOH 浓度间的关系式分别为: $\log W = 10.18 - 4.44\log C$, $\log W = 11.98 - 4.79\log C$, $\log W = 1.92 - 0.74\log C$. NaOH 诱导体系聚集的能力大大高于 NaCl 和 NaNO₃.

关键词 聚集动力学, 动态光散射, ζ 电势, 类水滑石化合物

Effect of Electrolytes on Kinetic Behavior of Colloidal Dispersions of Mg-Al Hydrotalcite-Like Compounds

JIN, Zhi-Lin^a HOU, Wan-Guo^{*,a} DAI, Guo-Liang^b

SUN, De-Jun^a ZHANG, Chun-Guang^a SUN, Zhi-Wei^b

(^a Key Laboratory for Colloid & Interface Chemistry of Education Ministry, Shandong University, Jinan 250100)

(^b National Microgravity Laboratory, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract Colloidal stability and aggregation kinetics of the Mg-Al HTlc dispersion were investigated at various electrolyte concentrations by dynamic light scattering (DLS). It was found that the Mg-Al HTlc dispersions go through mostly stable, slow aggregating and fast aggregating stages in turn with the increase of the inertia electrolyte concentration (NaCl, NaNO₃), while those phenomena do not occur in the dispersions with various NaOH concentrations (0~4 mmol/L) in our studies. The critical electrolyte concentrations of NaCl and NaNO₃ for this Mg-Al HTlc dispersion are found to be 127 and 180 mmol/L respectively. The relations between the stability ratio and the concentration of NaCl, NaNO₃ and NaOH in the slow aggregating stage have been measured to be $\log W = 10.18 - 4.44\log C$, $\log W = 11.98 - 4.79\log C$ and $\log W = 1.92 - 0.74\log C$, respectively. The aggregation of this dispersion has been induced much more easily by NaOH than by NaCl or NaNO₃.

Keywords aggregation kinetics, dynamic light scattering (DLS), ζ -potential, hydrotalcite-like compound (HTlc)

类水滑石化合物 (HTlc) 具有与氢氧化镁 Mg(OH)₂ 相似的层状结构, 层板带永久正电荷^[1], 层间存在可交换的阴离子以维持电荷平衡, 其结构特点使其具有离子交换能力、择形吸附、催化性能以及耐酸碱等性能而广泛应用于催化剂、抗絮凝剂、医药以及流变改性剂等领域^[2~4]. 潜在的应用价

值诱发了人们对其从事基础研究的兴趣, 前期主要集中在制备、结构表征、电性能等方面^[4~7], 而有关 HTlc 溶胶体系的聚集动力学研究还未见报道. 本文采用动态光散射法分别研究了惰性电解质 (NaCl, NaNO₃) 和特性吸附电解质 (NaOH) 对 Mg-Al HTlc 溶胶的聚集行为的影响.

* E-mail: wghou@sdu.edu.cn

Received October 20, 2003; revised April 6, 2004; accepted June 16, 2004.

国家自然科学基金 (No. 20273041) 和教育部跨世纪人才基金资助项目.

1 光散射法测定稳定比的基本原理

动态光散射, 又称光子相关光谱, 它是借光子相关原理检测因布朗运动及多普勒效应而产生的散射光的微小频移而得到散射质点动态行为信息的技术. 光子相关光谱从散射强度波动中得到光强自相关函数, 相关函数的平均衰减常数与平均扩散系数 (D_{mean}) 直接相关^[8,9], 即由相关函数的平均衰减常数可得出 D_{mean} . 根据 Stokes-Einstein 公式, 颗粒平均水化直径 d_{mean} 反比于 D_{mean} , 即

$$D_{\text{mean}} = \frac{\kappa_B T}{3\pi\eta d_{\text{mean}}} \quad (1)$$

式中, κ_B 为波尔兹曼常数, T 为绝对温度, η 为水的粘度.

式(2)是二次颗粒形成速率常数 (K_{II}) 与颗粒 d_{mean} 变化率之间的关系式^[10,11].

$$d_{\text{mean},0} = \frac{1}{K_{\text{II}}\alpha N_{\text{I}(t=0)}} \left(\frac{\partial d_{\text{mean}}}{\partial t} \right)_{t \rightarrow 0} \quad (2)$$

式中, $d_{\text{mean},0}$ 是最初一级颗粒的平均水化直径, α 是光学因子, $N_{\text{I}(t=0)}$ 是体系最初一级颗粒的数浓度^[12]. 最初一级颗粒碰撞产生二级颗粒的聚集速率 K_{II} 定义为^[13]:

$$\frac{\partial(N_1)}{\partial t} = -K_{\text{II}}(N_1)^2 \quad (3)$$

式中, N_1 是一级颗粒的数浓度. 聚集速率常数 K_{II} 可由最初的斜率 $\frac{\Delta d_{\text{mean}}}{\Delta t}$ 得到. 由于样品制备和 d_{mean} 第一次测量相差近 1 min, 在分析中应进行校正, 以体现最初的聚集行为. 此校正正是将 $\frac{\partial d_{\text{mean}}}{\partial t}$ 外推至 d_{mean} 为最初单分散时的值, 实验测得 Mg-Al HTlc 的单分散 d_{mean} 值为 72.6 nm.

稳定比 (W) 是表征胶体稳定程度的重要参数^[13],

$$W = \frac{K_{\text{Smol}}}{K_{\text{II}}} \quad (4)$$

其中, K_{Smol} 是快速聚集的理论速率常数, 对于形成二级颗粒的体系, 从 Smoluchowski 方程中可得到^[14-16],

$$K_{\text{Smol}} = \frac{8\kappa_B T}{3\eta} \quad (5)$$

稳定比的倒数 ($1/W$) 是导致聚集的碰撞效率的量度, 当位垒存在时, 只有粒子碰撞次数的 $1/W$ 部分才能引起永久性聚沉.

2 实验部分

2.1 样品的制备及纯化除杂

Mg-Al HTlc 溶胶 [样品组成为 $\text{Mg}_{0.48}\text{Al}(\text{OH})_{3.52}\text{Cl}_{0.44}$] 的制备方法见文献^[17], 原料中 Mg/Al 配比分别为 1:1. 将溶胶产品高速离心, 并采用不同型号的 Millipore 水膜过滤分级, 万方数据

得到单分散性较好的溶胶, 调节 pH 为 9.0. 全部溶液和溶胶在超净室内采用 0.2 μm 滤膜过滤的水来配置.

2.2 仪器

采用美国 BROOKHAVEN 公司 zeta plus 型 zeta 电位仪确定溶胶体系的 ζ 电位. 采用美国 THERMO JARRELL ASH 公司 IRIS ADVANTAGE 型电感耦合等离子体发射光谱仪测定 HTlc 的 Mg 和 Al 元素含量; 用化学分析法测定 HTlc 的 OH^- 和 Cl^- 的含量. 动态光散射测量采用美国 BROOKHAVEN 公司的 BI-9000AT/BI-200SM 型动态光散射仪, 光源采用上海 IOI 技术有限公司的 ILT5500BSL 型氩离子激光器, 波长 488 nm, 功率可调.

2.3 光散射法测定平均水化直径

光散射测量前, 溶胶样品在恒温控制器中首先达到预平衡, 然后将电解质溶液加入溶胶中引发聚集, 30 s 后开始计时. 在 90° 散射角下进行测量并采用 Cumulant 方法计算平均水化直径^[18]. 所有实验控制在 25 °C 下进行.

3 结果和讨论

3.1 惰性电解质诱发聚集

固含量为 0.025% 的 Mg-Al HTlc 溶胶 (颗粒数密度为 $5.55 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$) 加入不同浓度的惰性电解质 NaCl 后, d_{mean} 随时间 (t) 的变化如图 1 所示.

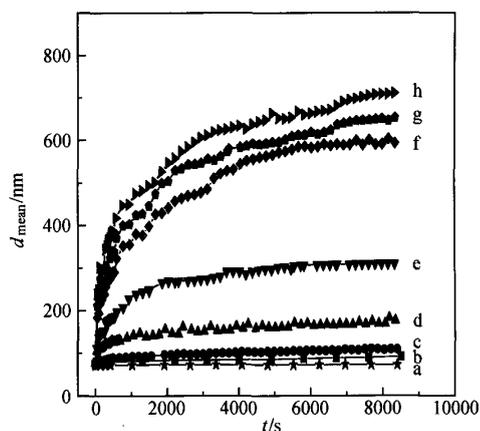


图 1 不同离子强度下 Mg-Al HTlc 聚集体的水化直径与时间的关系

Figure 1 Hydrodynamic diameter of Mg-Al HTlc aggregates as a function of time for different electrolyte concentrations

Concentrations of NaCl: (a) 5, (b) 25, (c) 35, (d) 45, (e) 75, (f) 110, (g) 140, (h) 200 mmol/L

从图 1 中可以看出, 随着 NaCl 加入量的增大, Mg-Al HTlc 溶胶经历稳定、慢速聚集和快速聚集三个区域. NaCl 浓度在 0~20 mmol/L 范围内时, 大部分颗粒自由扩散, 未形成聚集体, 颗粒的水化直径不随时间发生明显变化, 表明溶胶是稳定的. 水化直径随离子强度的增加而缓慢变化 ($< 6 \text{ nm}$)

可以解释为在颗粒计算中加入了扩散层效应,离子云的极化对扩散以及由此计算而来的水化直径有影响.

随着电解质浓度的进一步增加(20~120 mmol/L),胶体体系发生聚集,进入慢速聚集区, $d_{mean} \sim t$ 曲线最初阶段的斜率随离子强度的增加而不断增加,聚集速率(可用 $\frac{\partial d_{mean}}{\partial t}$ 表征)增大.浓度高于 120 mmol/L 后,聚集曲线的最初阶段有相同的斜率,这是快速聚集的显著特征,即聚集速率不再依赖于电解质浓度而变化.此区域中静电位垒基本不存在(德拜长度 $\kappa^{-1} = 0.95$ nm),范德华引力受溶液中电解质的影响甚微^[19],因此电解质浓度的进一步增加对聚集速率的影响不大.在高电解质浓度下,HTlc 颗粒的水化直径先快速增长而后进入慢速增长阶段,聚集过程的两个阶段在聚苯乙烯、金溶胶和二氧化硅胶体等体系中也有报道^[20].

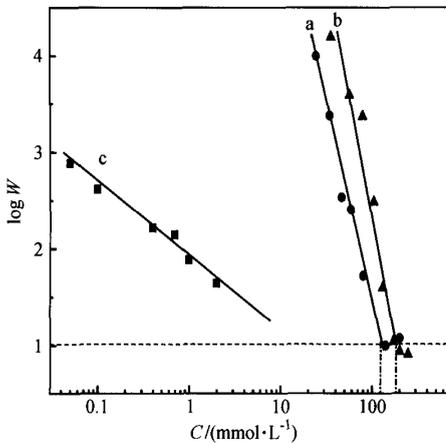


图2 Mg-Al HTlc 溶胶的稳定比 W 与电解质浓度的关系
 Figure 2 Stability curve of Mg-Al HTlc particles as a function of electrolyte concentrations
 Electrolyte: (a) NaCl, (b) NaNO₃, (c) NaOH

稳定比 W 与 NaCl 浓度的关系如图 2 中曲线 a 所示.右侧为快速聚集的平台区;左侧为慢速聚集区, $\log W$ 与 $\log C$ 呈线性关系,具有静电排斥稳定的典型特征^[21].随着电解质浓度的增加,聚集速率 K_{II} 增加 (W 降低),高于临界聚集浓度 (C_c),聚集速率 K_{II} 接近常数. NaCl 的 C_c 为 127 mmol/L. NaNO₃ 对 HTlc 溶胶的聚集实验结果与 NaCl 相似, W 与 C 的关系见图 2 中曲线 b,其 C_c 约为 180 mmol/L. NaNO₃ 的 C_c 略低于 NaCl 的 C_c 值,这是因为 Cl⁻ 与 NO₃⁻ 相比,半径较小,吸附能力较大,因而诱发聚集的能力较强.

经线性回归得出慢速聚集区各电解质 $\log W$ 与 $\log C$ 的关系为:

$$\begin{aligned} \text{NaCl} \quad \log W &= 10.18 - 4.44 \log C \\ \text{NaNO}_3 \quad \log W &= 11.98 - 4.79 \log C \end{aligned}$$

快速聚集过程仅由布朗运动和微弱的范德华引力控制, 万方数据

不存在粘性耗散作用时,理论 W_{fast} 接近于 1^[11]. HTlc 溶胶的聚集实验得到 $W_{fast} \approx 10$,表明颗粒相互接近过程中存在耗散作用.表面电势 Ψ_0 依赖于颗粒的表面电荷密度^[5],约为 183 mV,高的表面电势和厚的双电层产生的粘性作用降低聚集速率,导致快速聚集过程的高稳定比^[22].理论 W_{fast} 和实验 W_{fast} 存在差异的另一个解释是,由于计算所取的时间段高于 $0.5t_{1/2}$ 而产生对 K_{II} 的系统低估^[12,23].

3.2 特性吸附电解质诱发聚集

固含量为 0.025%, NaCl 浓度为 1 mmol/L 的 Mg-Al HTlc 溶胶中,加入特性吸附电解质 NaOH 后,颗粒 d_{mean} 随 t 的变化如图 3 所示.

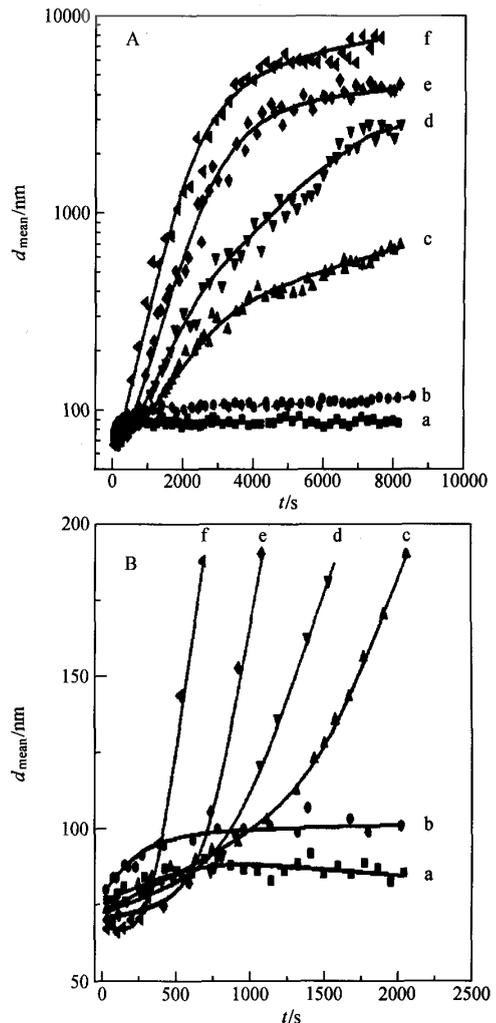


图3 特性吸附电解质不同加入量下 Mg-Al HTlc 聚集体的水化直径与时间的关系

Figure 3 Hydrodynamic diameter of Mg-Al HTlc aggregates as a function of time for different special adsorbable electrolyte concentrations
 Concentrations of NaOH: (a) 0.05, (b) 0.1, (c) 0.4, (d) 0.7, (e) 1, (f) 2 mmol/L.

可以看出, Mg-Al HTlc 溶胶中加入少量 NaOH 就发生显著的聚集行为, 另外发现在所研究的浓度范围内 (0.05 ~ 4 mmol/L), 聚集速率随浓度逐渐增大, 但未出现聚集速率与 NaOH 浓度无关的现象. NaOH 初始浓度高于 0.4 mmol/L 后, 聚集曲线初始阶段均出现短暂的“假稳定态”, 即 d_{mean} 随 t 变化很缓慢, 随后 d_{mean} 随 t 急剧上升. “假稳定态”存在的时间随着 NaOH 浓度的增加而缩短. OH^- 可吸附于 HTlc 颗粒表面并与表面羟基 (Sur-OH) 发生反应: $\text{Sur-OH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Sur-O}^- + \text{H}_2\text{O}$, 从而降低带有永久正电荷的颗粒的净电荷总量, 使颗粒间的排斥力降低而诱发聚集. 颗粒也可通过氢键粘在一起: $\text{Sur-O-H}\cdots\text{O}^- - \text{Sur}$. 溶胶中颗粒聚集成簇团, 并发生簇团与簇团的聚集, 使水化直径迅速增加, 达到数微米级. “假稳定态”的出现对应于 OH^- 与表面羟基发生反应的过程.

W 与 C 的关系如图 2 曲线 c 所示, $\log W$ 与 $\log C$ 呈线性关系, $\log W = 1.92 - 0.74 \log C$. Mg-Al HTlc 颗粒的聚集行为对 NaOH 浓度更为敏感, NaOH 诱发聚集的初始浓度区段比 NaCl 诱发聚集的浓度值低大约一个数量级, 而惰性电解质 NaNO_3 和 NaCl 之间的聚沉能力相近.

3.3 ζ 电势

电泳实验测定的不同电解质浓度下的 ζ 电势如图 4 所示, 可以看出, HTlc 颗粒的 ζ 电势随 NaCl 浓度自 0.01 至 200 mmol/L 的大幅度增加呈缓慢下降趋势, 这是由于随着 NaCl 的加入, 颗粒的净电荷总量以及表面电势 Ψ_0 未发生改变, 而仅使双电层受到压缩, 降低 ζ 电势; 而在较窄的 NaOH 初始浓度范围内 HTlc 颗粒的 ζ 电势就迅速降低甚至变为负值, 这是由于 OH^- 吸附于颗粒表面, 降低颗粒净电荷总量, 使颗粒的有效电荷密度和表面电势 Ψ_0 显著降低. 惰性电解质和特性吸附电解质对 HTlc 胶体的表面电性质影响程度的明显差异是导致二者对 HTlc 溶胶聚集能力有明显差异的主要原因.

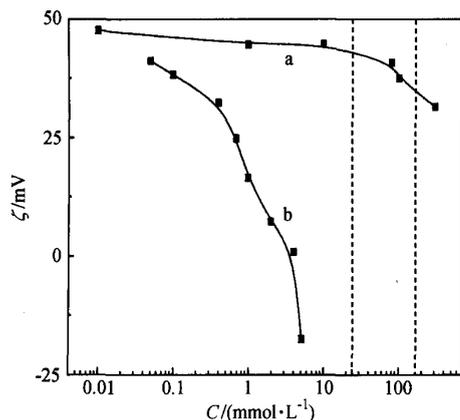


图 4 Mg-Al HTlc 溶胶的 ζ 电势与电解质浓度的关系

Figure 4 ζ -Potential of Mg-Al HTlc particles versus electrolyte concentration

Electrolyte in solution: (a) NaCl, (b) NaOH

4 结论

随着惰性电解质 (NaCl, NaNO_3) 浓度的增大, Mg-Al HTlc 溶胶经历稳定、慢速聚集和快速聚集三个区域. 特性吸附电解质 (NaOH) 对 HTlc 溶胶的聚集能力显著高于惰性电解质, 且在聚集曲线的初始阶段出现短暂的“假稳定态”. NaCl 和 NaNO_3 诱发颗粒聚集的主要原因是压缩双电层, 而 NaOH 是使表面电荷密度和表面电势降低而引发体系聚集.

References

- Pesic, L.; Salipurovic, S.; Markovic, V.; Vucelic, D.; Kagunya, W. *J. Mater. Chem.* **1992**, *2*, 1069.
- Albiston, L.; Franklin, K. R.; Lee, E.; Smeulders, J. B. A. *F. J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 71.
- Costantino, U.; Marmottini, F.; Nocchetti, M.; Vivani, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *10*, 1439.
- Zhang, C.-G.; Hou, W.-G.; Sun, D.-J.; Wang, G.-T. *Drill. Fluid Completion Fluid* **1993**, *10*, 1 (in Chinese). (张春光, 侯万国, 孙德军, 王果庭, 钻井液与完井液, **1993**, *10*, 1.)
- Hou, W.-G.; Su, Y.-L.; Sun, D.-J.; Zhang, C.-G. *Langmuir* **2001**, *17*, 1885.
- Li, S.-P.; Hou, W.-G.; Sun, D.-J.; Zhang, C.-G. *Chem. J. Chin. Univ.* **2001**, *22*, 1173 (in Chinese). (李淑萍, 侯万国, 孙德军, 张春光, 高等学校化学学报, **2001**, *22*, 1173.)
- Jin, Z.-L.; Hou, W.-G.; Zhang, C.-G.; Sun, Z.-W.; Yang, Q.-Zh.; Sun, D.-J.; Dai, G.-L. *Acta Chim. Sinica* **2003**, *61*, 1208 (in Chinese). (金志琳, 侯万国, 张春光, 孙祉伟, 杨亲正, 孙德军, 戴国亮, 化学学报, **2003**, *61*, 1208.)
- Brown, W. *Dynamic Light Scattering*, Oxford University Press, Oxford, **1993**.
- Amal, R.; Coury, J. R.; Raper, J. A.; Walsh, W. P.; Waite, T. D. *Colloids Surf.* **1990**, *46*, 1.
- Brown, J. C.; Pusey, P. N. *J. Chem. Phys.* **1975**, *62*, 1136.
- Aurell, C. A.; Wistrom, A. O. *Colloids Surf., A* **2000**, *168*, 277.
- Virden, J. W.; Berg, J. C. *J. Colloid Interface Sci.* **1992**, *141*, 528.
- Stumm, W.; Morgan, J. J. *Aquatic Chemistry: An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, **1981**.
- von Smoluchowski, M. *Phys. Z.* **1916**, *17*, 557.
- von Smoluchowski, M. *Z. Phys. Chem.* **1917**, *92*, 129.
- Holthoff, H.; Egelhaaf, S. U.; Borkovec, M.; Schurtenberger, P.; Sticher, H. *Langmuir* **1996**, *12*, 5541.
- Hou, W.-G.; Zhang, C.-G.; Sun, D.-J.; Liang, X.-L.;

- Wang, G.-T. *Chem. J. Chin. Univ.* **1995**, *16*, 1292 (in Chinese).
(侯万国, 张春光, 孙德军, 梁晓丽, 王果庭, 高等学校化学学报, **1995**, *16*, 1292.)
- 18 Hiemenz, P. C.; Rajagopalan, R. *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, 3rd ed., Marcel Dekker, New York, **1997**.
- 19 Israelachvili, J. N. *Intermolecular and Surface Forces: with Applications to Colloidal and Biological Systems*, Academic Press, London, **1985**.
- 20 Cametti, C. P.; Codastefano, P.; Tartaglia, P. *J. Colloid Interface Sci.* **1989**, *131*, 409.
- 21 Prieve, D. C.; Ruckenstein, E. *J. Colloid Interface Sci.* **1980**, *73*, 539.
- 22 Spielman, L. A. *J. Colloid Interface Sci.* **1970**, *33*, 562.
- 23 Kim, A. Y.; Berg, J. C. *Langmuir* **2000**, *16*, 2101.

(A0310205 SONG, J. P.; ZHENG, G. C.)