

盐湖水氯镁石电沉积法制备镁铝水滑石

张瑞, 周金勾, 马广超, 狄跃忠
(东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘要: 以盐湖地区钾肥工业副产的水氯镁石为原料, 采用电沉积法制备了镁铝水滑石材料, 研究了不同电沉积参数对产物的影响. 利用X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)等方法, 探究了不同条件下产物的结构和性质. 结果表明: 采用电沉积法可以制备出形貌规则的镁铝水滑石材料; 高电流密度下产物会发生严重的团聚; 在更低的电解液浓度条件下, 水滑石层间距增大, 有利于晶体的生长; 过高的镁铝质量比不利于产物生成; 同时发现镁铝水滑石的制备过程依托于极板附近的逐层脱落, 极板附近的过饱和现象会影响产品的结晶度.

关键词: 水氯镁石; 电沉积; 镁铝水滑石; 团聚; 沉淀

中图分类号: TF 111.52 文献标志码: A 文章编号: 1005-3026(2025)06-0050-07

Preparation of Magnesium-Aluminum Layered Double Hydroxides by Electrodeposition of Salt Lake Bischofite

ZHANG Rui, ZHOU Jin-gou, MA Guang-chao, DI Yue-zhong

(School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: DI Yue-zhong, E-mail: diyz@smm.neu.edu.cn)

Abstract: The preparation of magnesium-aluminum layered double hydroxides (MgAl-LDHs) from industrial bischofite by-products in salt lake region was achieved via electrochemical deposition method, with systematic investigation of deposition parameters. The structural and properties of the products under different conditions were investigated utilizing X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), and other analytical methods. The results show that MgAl-LDHs materials with regular morphology can be prepared by electrochemical deposition method. The product under the condition of large current density will undergo severe agglomeration. Under lower electrolyte concentration conditions, the interlayer spacing of products increases, which is beneficial for crystal growth. Excessive Mg and Al mass ratio is not conducive to product formation. The preparation process of products involved layer-by-layer detachment near electrode plates, where interfacial supersaturation influenced crystallinity.

Key words: bischofite; electrodeposition; magnesium-aluminum layered double hydroxides (MgAl-LDHs); agglomeration; precipitation

我国盐湖资源丰富, 盐湖中有大量的镁、锂、钾、铯、硼、碘等矿产资源, 尤其是青藏高原地区, 是世界上盐湖的主要分布地区之一. 目前, 青海柴达木盆地盐湖中的钾资源已大规模应用于钾肥的生产, 但生产钾肥工艺中副产的老卤液中存在大量镁盐, 尚未得到有效利用, 每

年排放的老卤液超过 600 万 t, 形成了盐湖“镁害”, 危害了盐湖企业的健康发展. 以察尔汗盐湖为例, 提取钾后的废老卤经日晒蒸发产出的水氯镁石中六水氯化镁质量分数达到 96% 以上^[1-4]. 目前盐湖镁产业发展的产品种类较少, 带动镁资源利用量有限, 与副产的镁资源量不成

比例.因此,充分利用副产的优质水氯镁石,制备新的高附加值的镁基材料,已成为盐湖镁资源利用的重要方向.

水滑石类化合物,又称层状双氢氧化物(layered double hydroxides, LDHs),由于其层间阴离子具有特殊的结构性质而受到广泛关注,被认为是理论上最好的阴离子交换剂^[5-6].目前,制备水滑石材料的方法主要有共沉淀法、水热合成法、离子交换法和焙烧还原法等.这些方法均存在各自的缺点,或制备过程十分复杂,或产品生长过程不易控制^[7-9].

电化学沉积法具有结构适用广、扩散可抑制、条件可控制、沉积速度易控等突出特点,因而受到广泛关注^[10].当前研究阶段,国内外对于电沉积法制备镁铝水滑石材料的关注仍主要聚焦于薄膜材料的制备^[11-13],针对电化学条件对镁铝水滑石的制备过程的影响研究较少.如 Gualandi 等^[14]研究了 LDHs 在铂电极上的反应序列;Monti 等^[15]对不同形状和成分的基底材料进行了 LDHs 涂层的制备;Yao 等^[16]通过控制电沉积条件,制备出了菜花状纳米结构的 LDHs 复合材料.

本文采用电沉积法制备镁铝水滑石材料,通过实验研究了电流密度、电解质浓度以及镁铝质量比对电沉积产物的影响,通过 XRD, FT-IR, SEM 等方法表征了电沉积产物的理化性质,证明了电沉积制备镁铝水滑石材料的可行性,分析了镁铝水滑石材料的制备过程.

1 实 验

实验所用药品:水氯镁石(青海盐湖),六水合氯化铝(天津市瑞金特化学品有限公司生产),聚乙二醇,实验用水均为自制超纯水.

表 1 青海盐湖的水氯镁石成分(质量分数)
Table 1 Composition of bischofite from Qinghai salt lake (mass fraction) %

| 离子名称 | 质量分数 | 离子名称 | 质量分数 |
|------------------|-------|-------------------------------|-------|
| Mg ²⁺ | 23.19 | Cl ⁻ | 75.13 |
| Ca ²⁺ | 0.21 | SO ₄ ²⁻ | 0.51 |
| K ⁺ | 0.27 | PO ₄ ³⁻ | ≤0.01 |
| Na ⁺ | 0.51 | BO ₃ ³⁻ | 0.01 |
| Li ⁺ | 0.06 | 其他 | ≤0.01 |

电沉积法制备镁铝水滑石的电解槽为自制,电解槽主体材料为有机玻璃.因实验中阳极区域产生的 Cl₂ 与水反应生成 HCl 和 HClO,这会导致

阳极区域的酸性很强,故采用耐酸碱性均较优的聚四氟乙烯薄膜作为隔膜材料,将电解槽内隔为阴极区和阳极区.阴极区和阳极区内分别设有阴极板和阳极板,平行放置的极板分别与直流电源的正极和负极通过导线连接,阴极板和阳极板均采用表面覆盖 RuO₂ 和 TiO₂ 的钛板制成^[16].

电解液的配置:工艺流程如图 1 所示.首先将水氯镁石溶于水中,过滤去除杂质不溶物,得到水氯镁石溶液;然后将六水合氯化铝以及聚乙二醇加入滤液中得到电解液.其中水氯镁石与六水合氯化铝分别作为镁源和铝源,聚乙二醇作为分散剂.混合溶液按照氯化镁和氯化铝的质量比 2:1 进行配制,氯化镁和氯化铝的总浓度为 0.1 mol/L,聚乙二醇的质量浓度为 0.2 g/L.

在电解实验中,将经过预处理的溶液注入电解槽内.通过直流电源向电解槽的阴极板与阳极板施加直流电,使电解槽内的预处理溶液发生电沉积反应.在该反应过程中,于阴极板下方逐渐生成白色沉淀.电沉积过程如图 2 所示.随着电解的持续进行,经过一段时间后,白色絮状产物从阴极表面脱落.本次电沉积反应设定的阴极板电流密度为 10 mA/cm²,反应时间为 2 h.

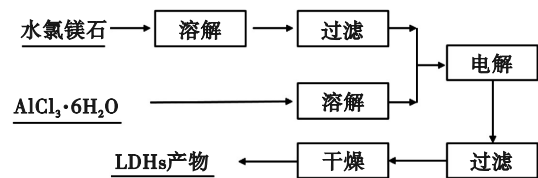


图 1 电沉积法合成镁铝水滑石流程图

Fig. 1 Flow chart of MgAl-LDHs preparation by electrodeposition method

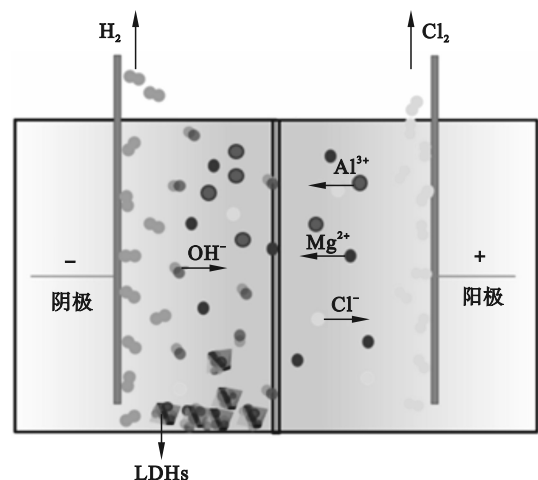


图 2 电沉积过程示意图

Fig. 2 Schematic diagram of electrodeposition process

产物收集:电解完成后将电解槽内的物料取出过滤,获得白色絮状产物,水洗至洗液为中性,然后用无水乙醇浸泡洗涤 1~2 次,再烘干去除无水乙醇,得到镁铝水滑石产品.

2 结果与讨论

2.1 电流密度对产物的影响

在极板面积为 100 cm^2 ,且控制其他条件相同的情况下,按第 1 节中的条件配制电解液,在电流密度分别为 10, 11, 12, 13, 14, 15 mA/cm^2 的条件下进行电沉积实验,对不同条件下的电沉积产物采用 XRD 进行晶相结构分析,结果如图 3 所示.可以看出,在电流密度为 $10\sim 15 \text{ mA/cm}^2$ 条件下均可以制备出晶型结构较完整的镁铝水滑石材料,但当电流密度为 15 mA/cm^2 时,开始出现明显杂峰,经分析,出现了 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 相的沉淀生成.

根据对样品的 XRD 谱图分析可以得到不同样品典型晶面的结构参数(表 2),表中列出了各

衍射峰的出峰位置(2θ)、相应层间距(d)、半峰宽(FWHM)等数据.其中, d_{003} 和 d_{110} 分别反映了水滑石的层间距和(110)晶面间距.可以看出,在电流密度为 $10\sim 15 \text{ mA/cm}^2$ 区间内,电沉积法制备的 LDHs 产物的层间距等晶体结构参数没有受到明显的影响,与之对应的是,最终产物质量受到电流密度的影响较大,如图 4 所示.

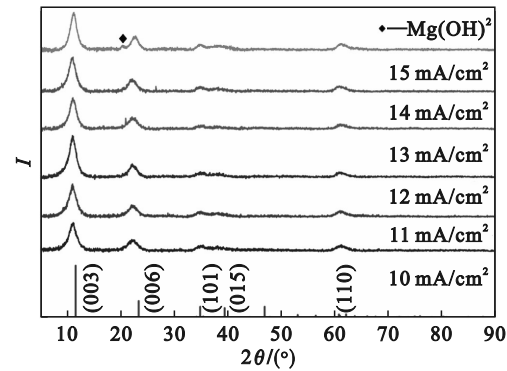


图 3 不同电流密度下产物的 XRD 图

Fig. 3 XRD patterns of products at different current densities

表 2 不同电流密度下产物 LDHs 的 XRD 分析结果
Table 2 XRD analysis results of product LDHs under different current densities

| 晶面 | 参数 | 电流密度/ $(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$ | | | | |
|-------|-------------------|--|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
| (003) | $2\theta/(\circ)$ | 11.086 93 | 11.052 02 | 11.065 01 | 11.136 14 | 10.992 35 |
| | d/nm | 0.797 4 | 0.799 9 | 0.799 0 | 0.793 9 | 0.804 2 |
| | FWHM/ (\circ) | 1.852 12 | 1.899 41 | 1.743 82 | 1.685 17 | 1.789 38 |
| (110) | $2\theta/(\circ)$ | 61.240 37 | 61.178 03 | 61.185 67 | 61.326 67 | 61.062 35 |
| | d/nm | 0.151 2 | 0.151 4 | 0.151 4 | 0.151 0 | 0.151 6 |
| | FWHM/ (\circ) | 2.362 47 | 2.173 74 | 2.032 36 | 2.250 27 | 2.181 61 |

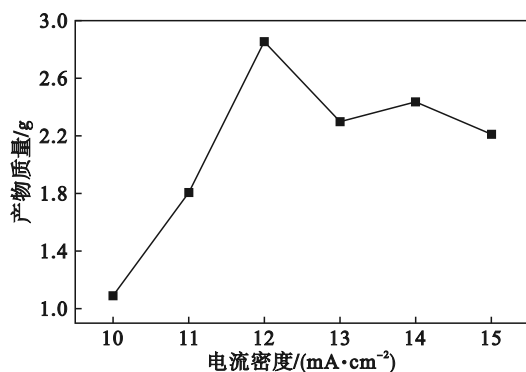


图 4 电流密度与产物质量的关系

Fig. 4 Plot of product mass versus current density

由图 4 可以看出,当电流密度小于 12 mA/cm^2 时,产物质量呈现出随电流密度增大而增大的趋势;而当电流密度超过 12 mA/cm^2 时,水滑石材料的生成质量开始逐步减小,并最终趋于稳定.

经分析,这种现象的产生机制:随着电流密度增大,极板附近 OH^- 的生成速率相应提高,促使镁铝水滑石的生成反应速率加快,进而加剧了微小晶粒的团聚现象.分析结果与图 5 所示 SEM 结果相符.在较高电流密度条件下,晶粒团聚不仅会导致极板上产物粘连现象加剧,还会造成结晶度下降.因此,在电沉积过程中,当电流密度超过一定限度时,总体上对产物产生负面影响.

综合上述分析,最终确定采用电沉积法制备镁铝水滑石的最优电流密度为 12 mA/cm^2 .

2.2 电解液浓度对产物的影响

在电流密度为 12 mA/cm^2 的条件下进行电解液浓度梯度实验.实验发现,随着电解液总浓度的不断升高,当电解液浓度升高到 0.4 mol/L 以上时,在相同反应时间内,并未有任何沉淀生成.发

生这种现象的原因可能是,当浓度过高时,电解液内镁离子与铝离子的水解反应正向进行的反应速率增加,在此电解条件下,极板附近的OH⁻生成速率不满足沉淀的生成条件.

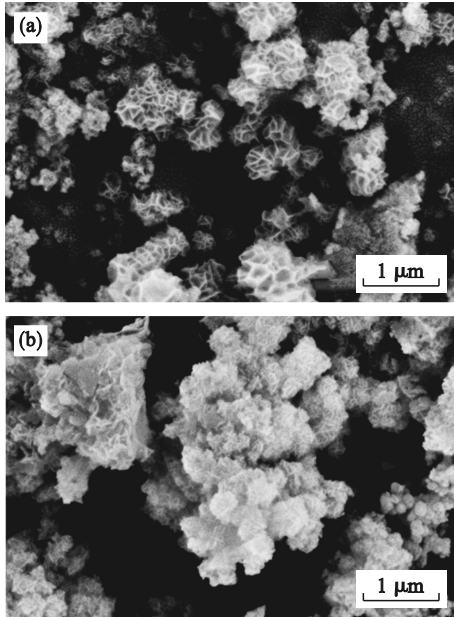


图 5 不同电流密度下产物的SEM图
Fig. 5 SEM images of products at different current densities
(a)—12 mA/cm²; (b)—14 mA/cm².

图 6 为不同电解液浓度条件下电沉积产物的XRD图,XRD分析结果如表 3 所示,可以看出,随着电解液浓度的增加,(003)晶面所对应特征峰的衍射角度发生了向大角度偏移的现象.电沉积产物的SEM图如图 7 所示,通过与图 5 中 0.1 mol/L 条件下产物的对比,可以看到高浓度条件下,片状的镁铝水滑石团聚粘连现象加剧.综合上述分析,最终选取的电解液浓度为 0.1 mol/L.

2.3 氯化镁与氯化铝质量比对产物的影响

图 8 为不同氯化镁与氯化铝质量比(本文简称为镁铝质量比)条件下电沉积产物的XRD图,随着镁铝质量比的增大,Mg²⁺发生了Mg(OH)₂的沉积,出现了Mg(OH)₂的特征衍射峰并且水滑石产物的结晶度同时降低.XRD分析结果如表 4 所示,可以看出,(110)晶面间距 d_{110} 随着镁铝质量比的增大也呈现增大的趋势,这说明层板上M—O—M(M为金属元素)的键合密度逐渐降低.半峰宽(FWHM)也随着镁铝质量比的增大而增大,这表明水滑石的晶粒尺寸逐渐减小.由于杂质相的产生,选取镁铝质量比 2:1 为最优条件,此时产物晶粒尺寸最大且晶面间距最小.

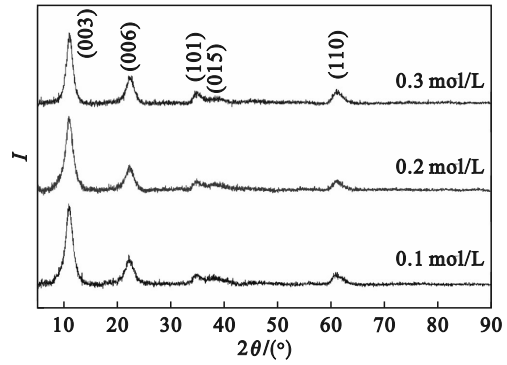


图 6 不同电解液浓度下产物LDHs的XRD图
Fig. 6 XRD patterns of product LDHs under different electrolyte concentrations

表 3 不同电解液浓度下产物LDHs的XRD分析结果
Table 3 XRD analysis results of product LDHs under different electrolyte concentrations

| 晶面 | 参数 | 电解液浓度/(mol·L ⁻¹) | | |
|-------|----------|------------------------------|-----------|-----------|
| | | 0.1 | 0.2 | 0.3 |
| (003) | 2θ/(°) | 11.130 15 | 11.135 25 | 11.208 04 |
| | d/nm | 0.794 3 | 0.794 0 | 0.788 8 |
| | FWHM/(°) | 1.722 4 | 1.793 52 | 1.517 18 |
| (110) | 2θ/(°) | 61.234 33 | 61.243 21 | 61.093 48 |
| | d/nm | 0.151 2 | 0.151 2 | 0.151 6 |
| | FWHM/(°) | 2.278 76 | 2.054 61 | 1.800 25 |

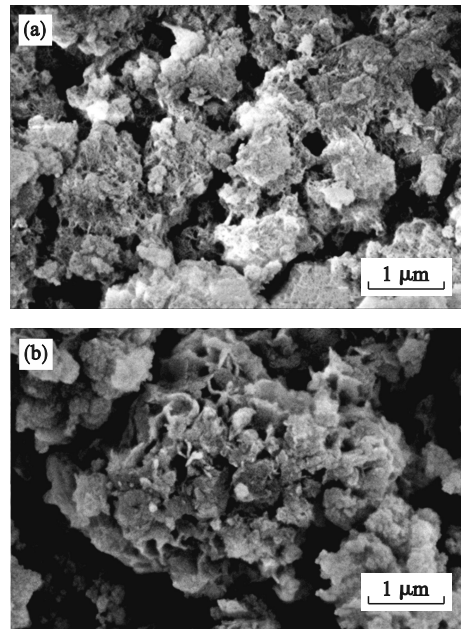


图 7 不同电解液浓度条件下产物LDHs的SEM图
Fig. 7 SEM images of product LDHs under different electrolyte concentrations
(a)—0.2 mol/L; (b)—0.3 mol/L.

2.4 电沉积产物的物理表征

采用XRD对最优条件下电沉积产物的晶相结构进行分析,实验结果如图 9 所示.粉末样品的

衍射峰与标准卡片(PDF#89-0460)匹配良好,且没有多余杂峰,表现出LDHs材料明显的(003), (006), (101), (015), (110)晶面衍射,这说明本方法可制备出镁铝水滑石产品.

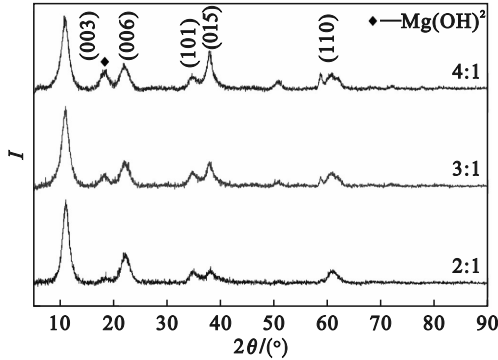


图 8 不同镁铝质量比下产物 XRD 图

Fig. 8 XRD patterns of products with different Mg and Al mass ratios

表 4 不同镁铝质量比产物 LDHs 的 XRD 分析结果
Table 4 XRD analysis results of product LDHs with different Mg-Al mass ratios

| 晶面 | 参数 | 镁铝质量比 | | |
|-------|-------------------|-----------|-----------|-----------|
| | | 2:1 | 3:1 | 4:1 |
| (003) | $2\theta/(\circ)$ | 11.202 74 | 11.100 65 | 11.039 73 |
| | d/nm | 0.789 2 | 0.796 4 | 0.800 8 |
| | FWHM/ (\circ) | 1.549 79 | 1.775 94 | 1.791 69 |
| (110) | $2\theta/(\circ)$ | 61.040 84 | 60.969 30 | 60.927 71 |
| | d/nm | 0.151 7 | 0.151 8 | 0.151 9 |
| | FWHM/ (\circ) | 2.212 44 | 2.556 96 | 2.779 04 |

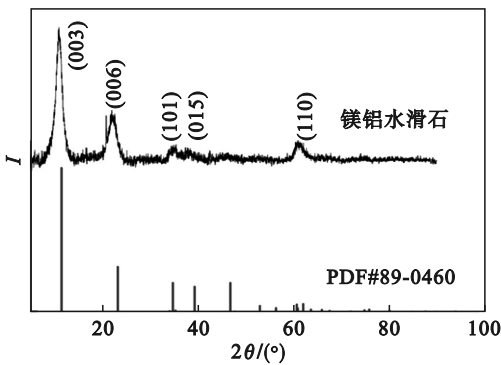


图 9 电沉积产物的 XRD 图

Fig. 9 XRD patterns of electrodeposition products

为了更清晰反映材料结构,通过傅里叶红外光谱仪(FT-IR)分析材料基团组成,如图10所示.传统共沉积法制备的水滑石材料在 $3\ 530\sim 3\ 250\ \text{cm}^{-1}$ 范围内存在一个非常强的宽带,这是由于水镁石结构中—OH基团的伸缩振动模式;而电沉积法制备的水滑石材料由于存在以两种不同缔合形

式存在的 $\text{Mg}\cdots\text{O}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ 和 $\text{Mg}\cdots\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}-\text{H}$ 引起的振动吸收峰与水峰重叠,从而使得此区间的红外吸收范围变宽; $1\ 560\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸附带可归因于 $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ 振动模式, $1\ 370\ \text{cm}^{-1}$ 处的条带归属于层间碳酸盐;在 $1\ 000\sim 500\ \text{cm}^{-1}$ 处观察到的一组相当复杂的谱带主要归属于 $M-\text{OH}$ 的平移模式,其具体位置取决于 M^{2+} 或 M^{3+} 离子的性质.电沉积法制备的镁铝水滑石在 $1\ 354\ \text{cm}^{-1}$ 处没有 $\text{C}-\text{O}$ 不对称振动吸收存在,这说明制备的镁铝水滑石中不存在 CO_3^{2-} ,层间阴离子应为 Cl^- .

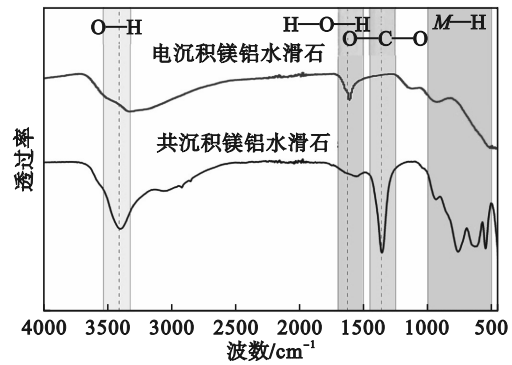


图 10 电沉积产物的 FT-IR 谱图

Fig. 10 FT-IR spectra of electrodeposition products

对电沉积产物进行微观形貌分析,结果如图11所示,由图11a发现大量的板层叠状结构,将其逐步放大,于板层之间发现一些明显的片状聚集结构,这说明板状结构是由片状聚集的LDHs颗粒组成.分析认为这是由于极板附近存在非常窄的过饱和反应区,导致晶体生长受到限制,出现团聚现象.另外,电沉积法合成的LDHs具有交叉堆叠的不规则片层,不同于以往研究中观察到的正六边形,这可能是晶体倾向于在低能量表面生长的缘故.

图12为电沉积产物的EDS-mapping图,可以看到Al, Cl, Mg, O元素均匀地分布在LDHs产物上.对板状结构之间的片状聚集结构(点A)以及附近的颗粒聚集结构(点B)作打点元素分析,结果如图13所示,在片状结构与颗粒结构中均存在一定数量的氯元素,这也说明氯元素普遍存在于水滑石产物之中.

综上所述,以青海盐湖水氯镁石配制溶液通过电沉积方法制备镁铝水滑石,主要生成区域是在极板表面,不同于碳酸根型镁铝水滑石,本文所制备的镁铝水滑石中含有氯元素.

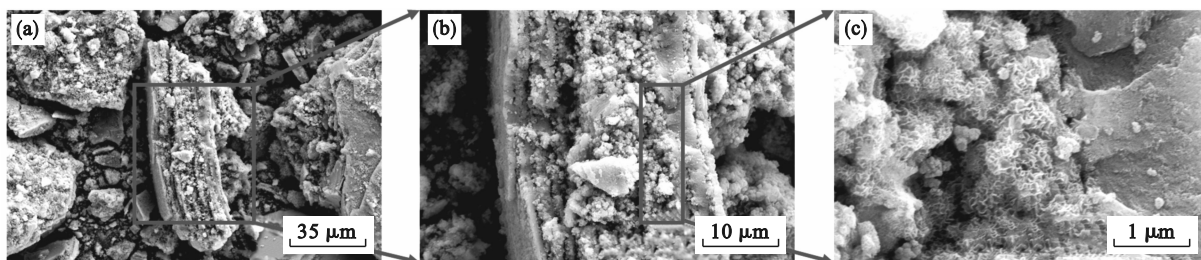


图11 电沉积产物的扫描电镜图

Fig. 11 SEM images of electrodeposition products

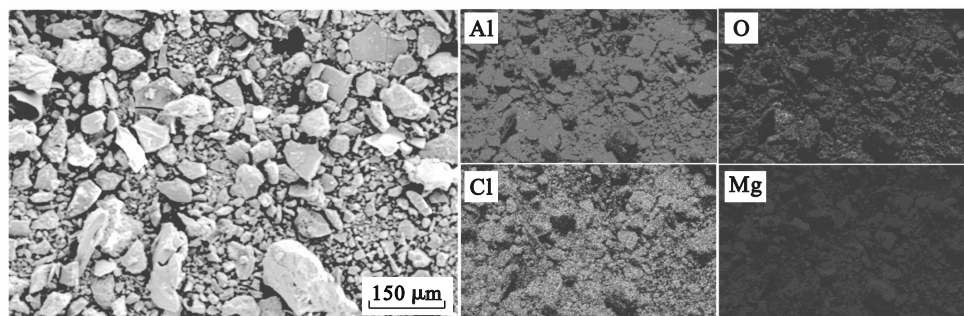


图12 电沉积产物的EDS-mapping图

Fig. 12 EDS-mapping diagram of electrodeposition products

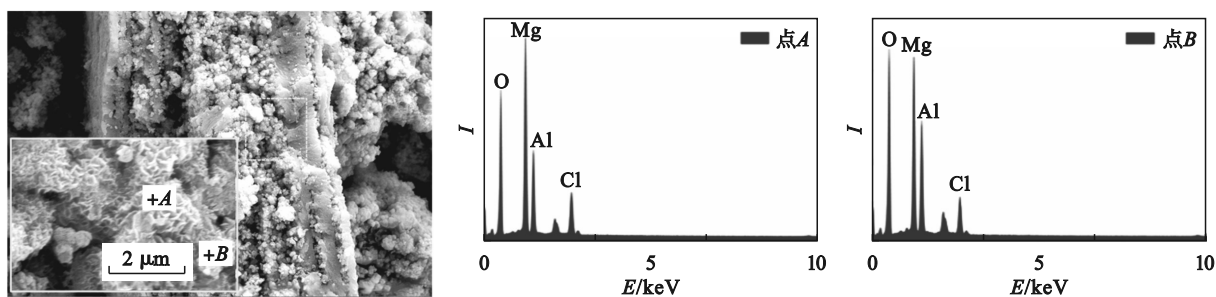


图13 电沉积产物的打点元素分析图

Fig. 13 Element analysis diagram of electrodeposition products

3 结 论

1) 本文对电沉积过程中不同条件对产物的影响进行了研究,发现过高的电流密度会使沉积过程中的微小晶粒发生团聚;电解液低浓度条件有利于产物的晶体生长;当镁铝质量比取2:1时,产物晶粒尺寸最大且晶面间距最小.当镁铝质量比过高时,产物中会出现 $Mg(OH)_2$ 相.

2) 在电流密度为 12 mA/cm^2 ,氯化镁和氯化铝的总浓度为 0.1 mol/L ,镁铝质量比为2:1,分散剂聚乙二醇的质量浓度为 0.2 g/L 的条件下,获得了具有层状结构的镁铝水滑石材料,镁铝水滑石的制备过程依托于极板附近的逐层脱落,极板附近的过饱和现象会影响产品的结晶度.

参考文献:

- [1] 毕秋艳,党力,曹海莲,等.青海盐湖镁资源开发与利用研究进展[J].盐湖研究,2022,30(1):101-109.
(Bi Qiu-yan, Dang Li, Cao Hai-lian, et al. Development and utilization of magnesium resources in qinghai salt lakes [J]. *Journal of Salt Lake Research*, 2022, 30(1): 101-109.)
- [2] 马广超,狄跃忠,彭建平,等.青海盐湖水电镁石利用技术现状[J].矿产保护与利用,2019,39(3):160-166.
(Ma Guang-chao, Di Yue-zhong, Peng Jian-ping, et al. Utilization technical status of bischofite in Qinghai salt lake [J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2019, 39(3): 160-166.)
- [3] 吴礼定,曾波.钾肥副产镁资源制备氢氧化镁的生产技术[J].盐业与化工,2012,41(6):26-30.
(Wu Li-ding, Zeng Bo. Technology of $Mg(OH)_2$ preparation using magnesium resource from the byproduct of potassium fertilizer production [J]. *Journal of Salt Science and Chemical Industry*, 2012, 41(6): 26-30.)

(下转第75页)