

纳米氢氧化镁的合成方法

何昌洪，张密林，刘俊国
(哈尔滨工程大学化工学院，黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要：以氯化镁和氨水为原料，进行各种工艺条件的试验，在此基础上通过加入各种分散剂获得过滤、洗涤性能良好的氢氧化镁沉淀，并加一定的CaCl₂作为添加剂大大提高了产品的收率。根据试验得到最佳的工艺条件，制备出纯度高、成本低的纳米氢氧化镁。
关键词：氯化镁；氢氧化镁；分散剂
中图分类号：TQ175. 713 **文献标识码：**A **文章编号：**1008—858X (2004) 02—0033—06

粒度为40nm—1 μ m的氢氧化镁比表面积很大，高纯度主要用作高分子材料的阻燃剂，其主要优点是分解温度较高，故当一些热塑材料需较高温度加工时(200℃)，用氢氧化镁作阻燃剂可避免加工时因阻燃剂分解而引起塑料的质变，从而降低火灾的危害；氢氧化镁与其它制剂混用，除了可改善高分子材料的耐热性外还可改善它们的其它性能，如机械强度、软化温度、制品表面亮度、绝缘性能、抗静电性能等；氢氧化镁还具有良好的隔热性，如含氢氧化镁1%~10%的透明塑料薄膜有良好的隔热作用，用作温室材料隔热效果明显；纳米氢氧化镁还可用作变压器钢材的绝缘保护层；纳米氢氧化镁主要用作橡胶、塑料制品的填充物及增强剂，在医学上作抑酸剂，化学工业作催化剂及制造其它镁的化合物、陶瓷、搪瓷、玻璃等原料，作石棉防火布的填充物，绝缘保温材料等。综上所述，纳米氢氧化镁是一种具有耐热性、隔热性、绝热性、增强性的无机材料。随着该产品的不断开发，它将会有更加广泛的应用前景^[1-3]，所以开展纳米氢氧化镁的研究意义非常重大。

合成高分散超细或纳米Mg(OH)₂物质的主要原料氯化镁(MgCl₂·6H₂O)可溶于水和乙醇，在碱性条件下可形成碱式氯化镁和Mg(OH)₂沉淀，氨水是较理想的沉淀剂，不影响产物纯度，而且过量氨和氯化铵可回收，对在水溶液中用氨水做沉淀剂制备Mg(OH)₂进行系统研究后发现，Mg(OH)₂沉淀在水溶液中易胶结团聚，洗涤过滤困难，而且收率较低。为克服这些问题，本文对水—乙醇溶剂体系下合成Mg(OH)₂作了系统研究。探索出了制备高纯超细Mg(OH)₂的新工艺，在适当条件下制得了粒度为100nm~200nm的超细Mg(OH)₂粉体，选择不同分散剂可制备0.1 μ m~1 μ m针状的氢氧化镁、50nm~100nm片状的氢氧化镁，产物收率40%左右，添加适量氯化钙可提高产物的产率至80%左右。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

MgCl₂·6H₂O, 分析纯 (天津市化学试剂一厂); 聚乙二醇 (PEG), 化学纯, 分子量 6 000 (上海化学试剂采购供应站)。

用 X 射线衍射分析仪 (XRD) 对粉末样品的物相组成、晶型进行分析; 利用透射电子显微镜 (TEM) 对所得粉体的形貌、粒径大小进行分析。

1. 2 实验方法

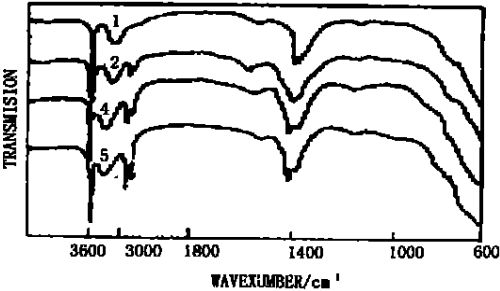
在 0. 225mol/L ~ 0. 5mol/L 的 MgCl₂ 水溶液中加入高分子 PEG (或 PVA); 或在水溶液中加入聚丙酰胺; 或在水溶液中加入高分子 PEG (或 PVA) 和聚丙酰胺; 或水溶液中加入高分子 PEG 和醋酸丁酯等作为不同的分散剂。控制分散剂在 2% ~ 3% MgCl₂, 温度 40℃ ~ 45℃ 下, 充分搅拌反应 0. 5h ~ 1h, 然后缓慢滴加氨水溶液一段时间后, 快滴加氨水进行沉淀, 氨水过量 20%, 沉淀体系在低温下陈化 24h。真空抽滤、反复用蒸馏水洗涤直到检测不到氯离子, 抽干, 在干燥箱中 70℃ ~ 80℃ 充分干燥; 乙醇或乙醇水溶液作为溶剂重复上述实验。

2 结果与讨论

2. 1 溶剂对沉淀反应和产物的影响

实验中发现, 沉淀反应因溶剂不同有较大差别, 在水溶液体系中伴随着氨水的加入, 体系 pH 值逐渐提高, 溶液中先出现半透明的胶状沉淀, 最后形成稳定的凝胶状沉淀, 凝胶悬浮时间长, 沉降速度慢。当溶剂中含有乙醇时形成的沉淀胶结程度较低, 沉降快, 乙醇含量越高这种现象越明显。同时在含有乙醇的体系下, 得到的沉淀过滤洗涤明显比在水体系下容易。这些与一次粒子粒径和水及乙醇在 Mg (OH)₂ 粉体表面的吸附有关。当溶液中不存在乙醇时一次粒子细小, 颗粒通过氢键与水形成连续胶结, 导致沉淀粘稠。当溶液中存在乙醇时, 一次粒子尺寸较大, Mg (OH)₂ 吸附乙醇分子后, 降低了表面能, 胶结得到抑制, 形成的沉淀为独立的小团聚体, 故沉降快, 过

滤容易。从不同溶剂下得到沉淀物的 IR 光谱可以证实这一点, 在含乙醇溶剂体系下得到的沉淀物的 IR 谱线中出现明显的甲基、亚甲基峰 (见图 1), 证明粉体表面吸附了乙醇。除此之外, 其它峰都能与基准 Mg (OH)₂ 粉体吸收峰相对应。证明溶剂只对粉体的表面有影响, 对产物物相没有影响。XRD 分析结果也证实了这一点 (见图 2)。从 XRD 谱线中看出, 产物为 Mg (OH)₂ 粉体, 但由于一次粒子尺寸较小, 使得衍射峰变宽^[1]。



1—纯水; 2—乙醇与水比例 1:2; 3—乙醇与水比例 1:1; 4—乙醇与水比例 2:1; 5—无水乙醇。

图 1 不同溶剂下得到沉淀物的 IR 谱线

Fig. 1 IR chromatographs of the precipitates obtained with different solvents

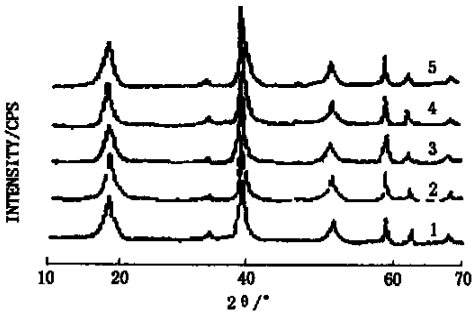


图 2 不同溶剂下得到粉末的 XRD 谱线

Fig. 2 XRD chromatographs of the powders obtained with different solvents

2. 2 溶剂对粉体状态、粒径及形貌的影响

经研究发现溶剂对最后粉末的宏观分散状态有一定影响。水溶液中获得粉末有明显的团聚, 而当乙醇与水比例为 1:2 和 1:1 时, 得到的粉体分散性较好, 其中乙醇与水比例为 2:1 时得到的粉体的分散性最差, 并有一定程度的硬

团聚。由 TEM 照片可以看出这一点 (见图 3), 从 TEM 照片中还可以看出溶剂除对粒径有影响外, 对晶体形貌也有较大的影响。水溶液下得到的粉末以细小的针状晶体的软团聚体为主, 团聚粒径较大。当乙醇与水比例为 1 : 2 和 1 : 1 时, 得到的粉体中间含有粒状、针状晶体, 前者以针状为主、后者以粒状为主, 二者分散性

较好, 平均粒径 200nm; 乙醇与水比例 2 : 1 时得到的粉体的晶粒粗大, 分散性差, 粒径约 0.5 μ m ~ 1 μ m; 在无水乙醇中得到的粉体主要为粒状、粒径 100nm ~ 150nm; 由此看出, 乙醇吸附在晶粒表面抑制了晶体沿单一方向生长的优势, 使晶体呈粒状。



图 3 不同溶剂下得到的 Mg (OH)₂ 粉体的 TEM 照片
Fig. 3 TEM images of Mg (OH)₂ powders obtained with different solvents

2. 3 高分子表面保护的作用对 Mg (OH)₂ 粒径及外貌的影响

高分子聚乙二醇的长链结构在形成胶束的

过程中容易缠结、团聚, 但同时又具有与无机物相互作用形成不同模板的特性, 高分子的分子量、用量、溶剂配比、温度以及与其它少量有机物如: 醋酸丁脂、聚丙烯酰胺等一定配比混

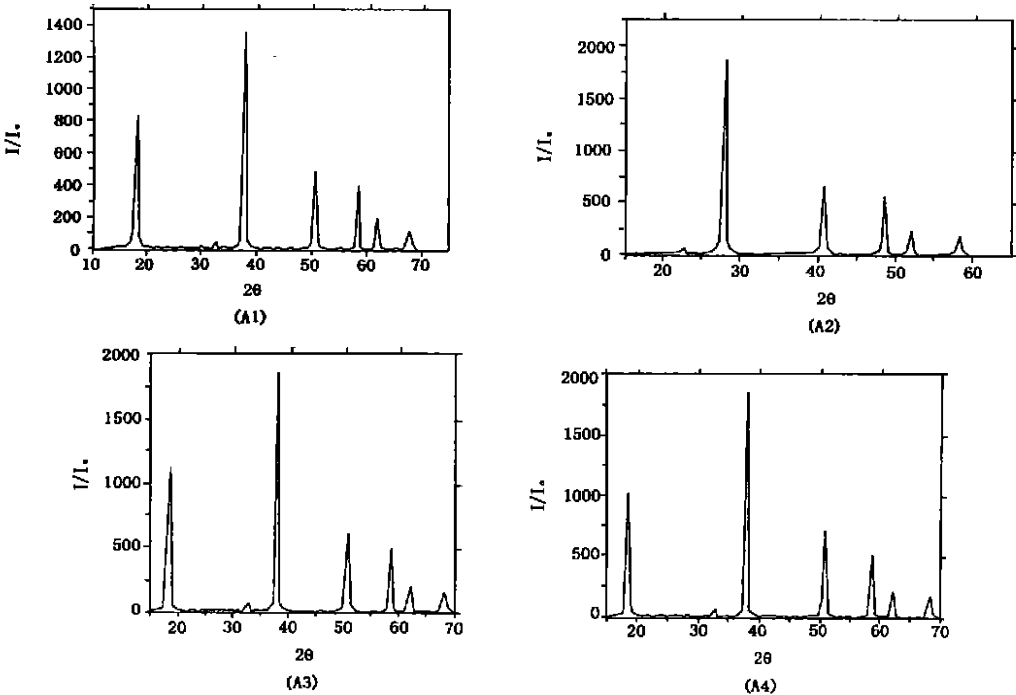


图 4 A1—A4 的 XRD 谱线图
Fig. 4 XRD chromatographs A₁—A₄

合作为分散剂等外界条件的变化直接影响模板的形成及形态，最终导致产物形貌的不同，粒径大小相差甚大。按表 1 进行实验，如图 4、图 5 可得出：分散剂不同， $Mg(OH)_2$ 的形貌不

同，表 1 的 A2、A3、A4 的产物是片状，其粒径 $50nm \sim 100nm$ 占 100%。A1 的产物是针状，其粒径 $0.5\mu m \sim 1\mu m$ 占 70%。

表 1 不同分散剂实验条件
Table 1 Conditions of the experiments with different dispersants

编 号	$MgCl_2$ (0.5mol/L)	氨水 24%	聚乙二醇 (6000)	醋酸丁酯	聚丙烯酰胺	温度
A1	200ml	20.4ml	0.132g	—	—	$40^{\circ}C$
A2	200ml	20.4ml	0.132g	—	100×10^{-6}	$40^{\circ}C$
A3	200ml	20.4ml	0.132g	2ml	—	$40^{\circ}C$
A4	200ml	20.4ml	0.132g	2ml	100×10^{-6}	$40^{\circ}C$

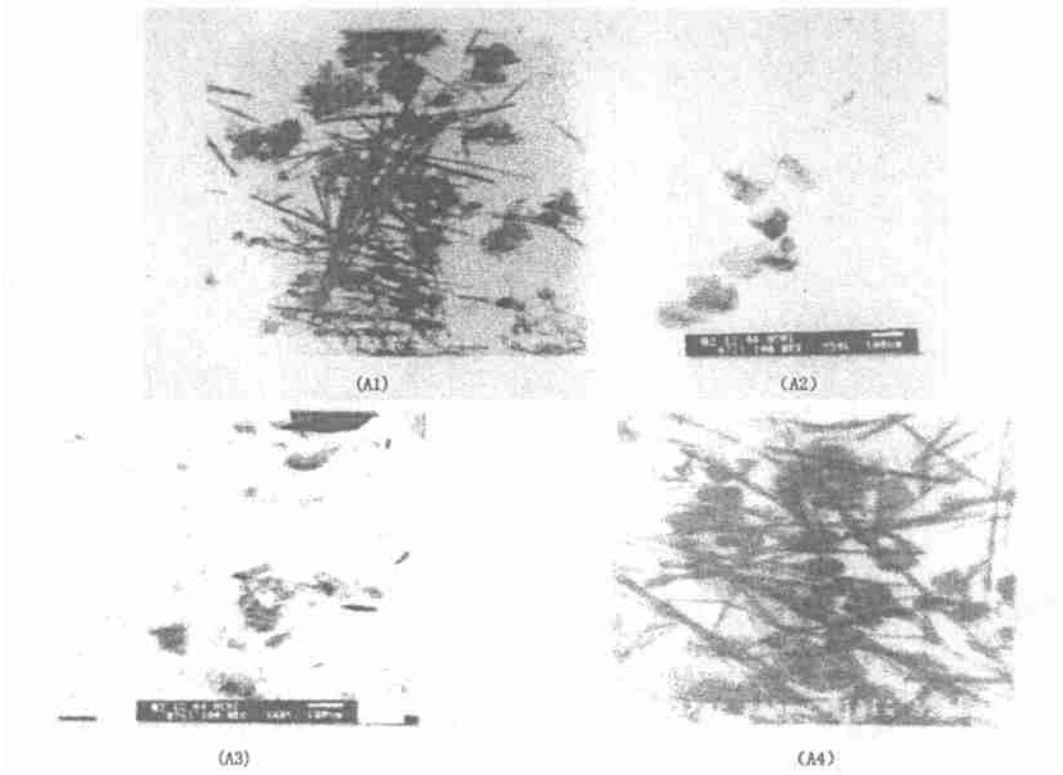


图 5 $Mg(OH)_2$ 的 TEM 图
Fig. 5 TEM image of $Mg(OH)_2$

2. 4 $CaCl_2$ 作为添加物对产率的影响

本实验制备氢氧化镁产率只有 40% 左右，因此在保证 $Mg(OH)_2$ 沉淀具有良好过滤、洗涤性能的前提下，如何提高 $Mg(OH)_2$ 的产率是本课题要重点解决的关键技术问题。为了获得较高

的产率，在有添加物存在时，曾研究各种因素对氢氧化镁产率的影响，以确定制备分散氢氧化镁的最佳工艺参数（表 2、表 3）。从表 2、表 3 可知，反应温度及氨水加量对 $Mg(OH)_2$ 的产率是有影响的，适当提高反应温度和增加氨水加量，有利于提高 $Mg(OH)_2$ 的产率。

表 2 有添加物存在时, 温度对 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 产率的影响

Table 2 Effects of temperature on the yields of $\text{Mg}(\text{OH})_2$, with additives

编 号	氯化镁溶液		氯化镁、氯化钙混合液			氨水		MgCl ₂	反应温度 (℃)	反应时间 (min)	Mg (OH) ₂
	浓度 (mol/L)	加量 (ml)	MgCl ₂ 浓度 (mol/L)	CaCl ₂ 浓度 (mol/L)	加量 (ml)	质量 分数 (%)	加量 (ml)	与 CaCl ₂ 的质 量比			产率 (%)
B1	0.5	250	0.25	0.24	250	22.5	22	3	30	60	51.00
B2	0.5	250	0.25	0.24	250	22.5	22	3	40	60	68.20
B3	0.5	250	0.25	0.24	250	22.5	22	3	50	60	74.43
B4	0.5	250	0.25	0.24	250	22.5	22	3	60	60	74.53

表 3 有添加物存在时氨水加量对 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 产率的影响

Table 3 Effects of the quantity of $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ on the yields of $\text{Mg}(\text{OH})_2$, with additives

编 号	MgCl ₂ 溶液		MgCl ₂ 、CaCl ₂ 混合溶液			NH ₃ ·H ₂ O		MgCl ₂	反应温度 (℃)	反应时间 (min)	Mg (OH) ₂ 产率 (%)
	浓度 (mol/L)	加量 (ml)	MgCl ₂ 浓度 (mol/L)	CaCl ₂ 浓度 (mol/L)	加量 (ml)	质量 分数 (%)	加量 (ml)	与 CaCl ₂ 的质 量比			
B3	0.5	250	0.25	0.24	250	22.5	22	3	50	60	74.43
B5	0.5	250	0.25	0.24	250	22.5	26	3	50	60	81.23

3 结论

(1) 上述结果可见, 溶剂对 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的合成有很大的影响, 适量的乙醇可以抑制沉淀胶结和晶体的单向生长, 同时对克服粉体的团聚也有显著作用。乙醇含量对 Mg^{2+} 的沉淀率有一定的影响, 在乙醇和水比例 1:1 时 Mg^{2+} 的沉淀率较高。从各方面指标综合看, 合成超细 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的较理想溶剂为乙醇和水比例为 1:2 ~ 1:1 的混合溶剂, 在水-乙醇体系下可合成出 TEM 下粒度 100nm ~ 200nm 的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粉体。

(2) 分散剂分子量、用量、溶剂不同, 溶剂配比、温度以及与其它少量有机物如: 醋酸丁酯、聚丙烯酰胺等一定配比混合作为分散剂等外界条件的变化直接影响到产物形貌, 粒径大小。

(3) 用氨水作为沉淀剂从氯化镁溶液中沉淀 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 当氯化镁溶液浓度为

0.225mol/L ~ 0.5mol/L, 反应温度为 40°C ~ 45°C , 反应时间为 60min, 氨水按化学计算量过量 20% 时, 能获得过滤性能良好的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀, 但 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 产率只有 40% 左右。在有添加剂氯化钙存在时, 用氨水从氯化镁溶液中沉淀 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 反应温度为 40°C ~ 50°C , 反应时间为 60min, $w(\text{MgCl}_2)/w(\text{CaCl}_2)$ 的质量比值等于 3 时, 氨水按化学计算量过量 20% 时, 能大幅度提高 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 产率及 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀的过滤、洗涤性能, 其最大产率可达 80% 左右。

参考文献:

[1] 王志强, 吕秉玲, 刘建平, 等. 沉淀法合成高纯超细氢氧化镁的研究 [J]. 无机盐工业, 2001, 33 (4): 3-4.

[2] 孙庆国, 肖学英, 宋明礼, 孟瑞英. 高分散氢氧化镁的制备 [J]. 盐湖研究, 1999, 7 (2): 35-42.

[3] 朱屯, 王福明, 王习东. 国外纳米材料技术进展与应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.

Synthesizing Methods of Nano—magnesium Hydroxide

HE Chang-hong, ZHANG Mi-lin, LIU Jun-guo

(College of Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China)

Abstract: By utilizing $MgCl_2$ and $NH_3 \cdot H_2O$ as raw materials, experiments were conducted to optimizing the technical conditions for the preparation of Nano—magnesium hydroxide. Results showed that the preparation of magnesium hydroxide with excellent filtration and abstersion properties were achieved by adding all kinds of dispersants. Compared to counterpart materials, higher yields have been obtained. Best synthesis conditions were established and nanometer materials with high purity and low cost were obtained, based on investigations performed.

Key words: $MgCl_2 \cdot 6H_2O$; Magnesium hydroxide; Dispersant