

碱式氯化镁 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的制备与表征

庞玉娜^{1,2} 乌志明³ 周 园^{*,1} 王宏宾^{1,2}

(¹ 中国科学院青海盐湖研究所, 西宁 810008)

(² 中国科学院研究生院, 北京 100049)

(³ 青海大学化工学院应用化学系, 西宁 810016)

摘要: 以氨水和盐湖盛产的水氯镁石为原料经过两步反应制备碱式氯化镁。第一步, 水氯镁石和氨水反应制备氢氧化镁; 第二步, 利用氢氧化镁和水氯镁石, 通过水热反应得到了具有纤维形貌、结晶较好的碱式氯化镁。应用化学分析、XRD、SEM 和 FTIR 等手段对产物进行测试与表征。化学分析结果表明产物组成为 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。将得到的 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和碱式氯化镁系列标准 XRD 图对照, 未有较好的匹配, 且结合化学分析和已报道碱式硫酸镁具有 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 物相, 因而推测其为新物相; SEM 图中 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 纤维直径约为 0.4 μm , 平均长度大于 24 μm , 长径比大于 60; FTIR 图谱中 3 419 cm^{-1} 附近出现了氢键的 O-H 伸缩振动吸收峰, 1 635 cm^{-1} 附近出现了游离水中 H-O-H 的弯曲振动吸收峰。水热合成的 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和常压下的产物相比直径较小, 晶形更完整, 强度更高。

关键词: 碱式氯化镁; 水氯镁石; 水热合成

中图分类号: O614.22

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)05-0807-04

Preparation and Characterization of Basic Magnesium Chloride $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

PANG Yu-Na^{1,2} WU Zhi-Ming^{1,3} ZHOU Yuan^{*,1} WANG Hong-Bin^{1,2}

(¹ Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008)

(² Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

(³ Department of Applied Chemistry, Institute of Chemical Technology, Qinghai University, Xining 810016)

Abstract: Basic magnesium chloride with excellent crystal phase was prepared via hydrothermal synthesis using bischofite from salt lakes and ammonia. The product was obtained by two steps: (1) bischofite reacted with ammonia to form magnesium hydroxide; (2) the thus obtained magnesium hydroxide hydrothermally reacted with bischofite to form basic magnesium chloride, whose properties were characterized by chemical analysis, XRD, SEM and FTIR. The product has a composition of $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ as suggested by chemical analysis. The XRD pattern of the product can not match well with the standard PDF card, suggesting a new phase of $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. The sample has a diameter of 0.4 μm , a mean length above 24 μm and an aspect ratio over 60 according to SEM analysis. FTIR analysis identifies an absorption band of hydrogen bonds O-H stretching vibration at 3 419 cm^{-1} and a free water H-O-H bending vibration absorption band at 1 635 cm^{-1} , respectively. The $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ prepared by this method features smaller diameter, better crystal phase and higher strength compared to those prepared under atmospheric pressure.

Key words: basic magnesium chloride; bischofite; hydrothermal synthesis

收稿日期: 2009-11-30。收修改稿日期: 2010-03-24。

中国科学院知识创新工程重要方向项目(No.KZCXZ-YW-343)资助。

*通讯联系人。E-mail: zhouy@isl.ac.cn

第一作者: 庞玉娜, 女, 25 岁, 硕士研究生; 研究方向: 镁盐功能材料的制备。

纤维状碱式氯化镁常用于制备氢氧化镁及氧化镁等的中间体^[1-3]。纤维状碱式氯化镁材料发端于Sorel水泥,Sorel水泥又称碱式镁氧水泥,主要包含氯氧镁水泥,硫氧镁水泥等。该类碱式镁氧水泥及单独制备的碱式镁盐物相在国内外引起了广泛的研究和重视,见报道的有: $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (PDF No.00-007-0420), $3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (PDF No.00-007-0412), $9\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (PDF No.00-007-0409), $2\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (PDF No.00-012-0133)等; $3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 等^[4]。该类材料都相当于氢氧化镁中的部分羟基被其它阴离子所取代,从而可认为其实为氢氧化镁的衍生物,该类材料的共性是,结晶水越多阻燃性能越高,结晶水越少强度越高。其中 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 以水热法制备得到,因结晶水数目适中,兼顾了增强和阻燃性能,而在国内外都已产业化和广泛应用,但碱式氯化镁对应的低水合物物相 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 等虽也应该兼有适中的增强和阻燃性能,却未见有该类物相的报道。本工作首先利用水氯镁石和氨水在常压下反应合成氢氧化镁,第二步将自制的氢氧化镁和水氯镁石在水热条件下反应制备出碱式氯化镁 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。

硫氧镁水泥虽然没有竞争过氯氧镁水泥而渐少相应报道,但其主要物相却被日本学者纯化分离,并在此基础上深入研究开发出含较低结晶水的水热相 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 等纤维材料,并已广泛应用。氯化物镁氧体系研究中,主要还是镁水泥研究,对应的结构物相 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 $3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 也被单独制备纯化用作低温增强阻燃材料,但因失水温度较低而应用领域受限,虽可通过加热部分脱水为较低结晶水物相,但因水的逸出会给基体留下很多逸出缺陷,导致其强度下降且易断裂。相比之下,本工作类比513MOS合成方法,通过水热法制备的 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,利用化学分析、XRD、SEM和FTIR等技术对其进行了结构组成、形貌等的分析,并展望了其应用前景。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

水氯镁石(工业级),25%~28%氨水(A.R.),无水

乙醇(A.R.)。

电热恒温水浴锅(HH-S6型,北京科伟永兴仪器有限公司);磁力驱动高压反应釜(GSH型,威海化工机械有限公司);电热鼓风干燥箱(GZX-9030MBE,上海博讯实业有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 氢氧化镁的合成

在80℃时,将200 mL pH=10的 $\text{NH}_3 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液加入到500 mL的三口烧瓶中,后在不断搅拌的条件下,同时滴加60 mL $4.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ MgCl_2 溶液和40 mL 25% $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,滴加完后继续搅拌10 min。将得到的悬浊液进行抽滤,洗涤(去离子水3次,无水乙醇3次),烘干(80℃,5 h)。

1.2.2 碱式氯化镁的制备

将自制的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 18.37 g和 $4.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ MgCl_2 溶液700 mL分别加入到1 L的磁力驱动高压反应釜中,设定反应温度140~180℃,转速反应前3 h为 $216 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,3 h后调为 $658 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,反应7~11 h后关闭反应釜,并停止搅拌。冷却11 h后抽滤,洗涤(去离子水5次,无水乙醇5次),烘干(60℃,5 h)。

1.2.3 结果表征与测试

按文献^[5]方法进行化学分析;PANalytical公司XPert PRO型X射线衍射仪,Cu靶($K_{\alpha 1}$, $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$),所用电压为40 kV,电流为40 mA,位敏探测器;日本电子株式会社JSM-5610LV型扫描电子显微镜,所用电压为20 kV,发射电流为95 mA,图像分辨率为3.5 nm;美国热电-尼高力(Thermo-Nicolet,USA)NEXUS傅立叶变换红外光谱仪($7400 \sim 350 \text{ cm}^{-1}$)。

2 结果与讨论

2.1 化学分析

取一定量制备的碱式氯化镁用适量 HNO_3 溶解后,于200 mL容量瓶中定容。移取2、15 mL已配好的溶液,分别采用 $0.02570 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA溶液和 $0.03383 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液进行滴定,得到 Mg^{2+} 和Cl⁻的物质的量。依据 $\text{Mg}_x(\text{OH})_y\text{Cl}_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$,计算出 $n_{\text{OH}^-} = 2n_{\text{Mg}^{2+}} - n_{\text{Cl}^-}$, $m_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{总}} - (m_{\text{Mg}^{2+}} + m_{\text{Cl}^-} + m_{\text{OH}^-})$,从而确定 $\text{Mg}_x(\text{OH})_y\text{Cl}_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的配比。经过反复多次实验证明所得产物为 $5.02\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 2.87\text{H}_2\text{O}$,其化学式可认为 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。

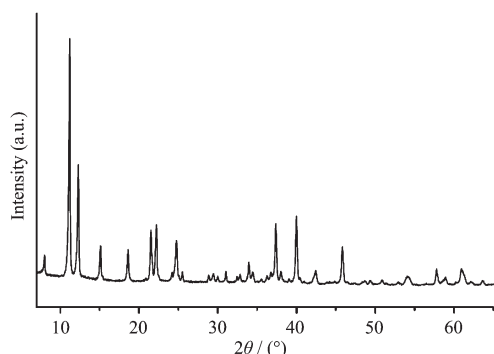
2.2 XRD分析

图1为样品的XRD分析图,可以看出,在 2θ 为

表 1 样品化学分析结果

Table 1 Chemical analysis results of sample

Sample No.	Sample mass / g	VEDTA / mL	VHg(NO ₃) ₂ / mL	Formula
1	3.155	16.80	15.90	$5.02\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 2.89\text{H}_2\text{O}$
2	3.223	17.17	16.26	$5.02\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 2.97\text{H}_2\text{O}$
3	3.236	17.24	16.31	$5.02\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 2.75\text{H}_2\text{O}$
Average				$5.02\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 2.87\text{H}_2\text{O}$

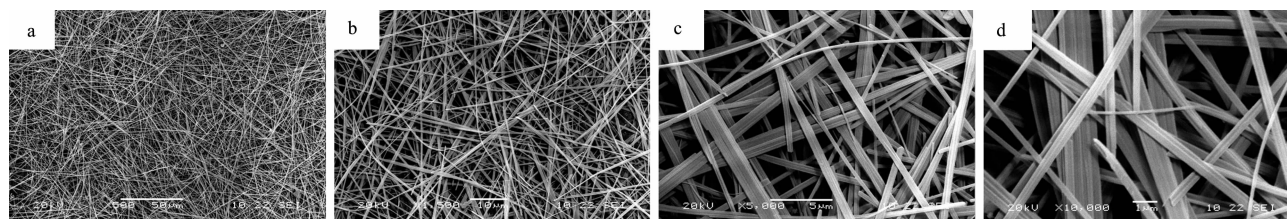
图 1 样品 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的 XRD 图Fig.1 XRD pattern of sample $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

11.22°、12.32°、15.15°、18.61°、21.5193°、22.243°、24.81°、37.37°、40.00°和 45.83°时有较强的衍射峰。将样品 XRD 仪器分析联机检索未得到较好的匹配结果,和已报道的碱式氯化镁图都无法吻合,但 XRD 图峰型窄狭尖锐,应为较好的结晶相,从而结

合化学分析结果,初步确定实验样品是目标产物还未见报道的低水合碱式氯化镁物相 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。

2.3 SEM 分析

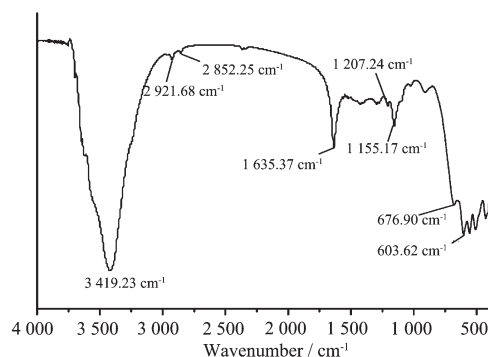
图 2 为样品 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 不同放大倍数的 SEM 图片。图 a、b、c、d 的放大倍数分别为 500、1 500、5 000 和 10 000。从图中可以看到水热法得到的 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 为长纤维状,表面光洁,有较好的分散性,推测其韧性较好。从 SEM 图中可看出纤维晶形较好且未看到氢氧化镁颗粒说明氢氧化镁反应很完全,推测是由于在 140~180 °C 的水热条件下,溶剂水在亚临界状态下蒸气压变高、密度变低、表面张力变低、粘度变低及离子积变高等性质的改变,大大提高了反应物的活性缩短了反应时间并且促进溶解-重结晶过程,有利于生长缺陷较少,取向好的完美晶体^[6-7]。

图 2 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的 SEM 图Fig.2 SEM images of sample $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

水热法得到的 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 直径在 0.4 μm 左右,长径比大于 60,长度和长径比较常温得到的碱式氯化镁都有较好的改善。本工作得到的碱式氯化镁 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 含有较低的结晶水,晶形更完整,直径更小且强度有较大的提高,预期和有机材料特别是和聚氯乙烯、氯丁橡胶等含氯材料有更好的相容性,在塑料、橡胶和涂料等方面有更大的潜在应用价值。

2.4 FTIR 测试

由图 3 样品的 FTIR 图谱可以看出:3 419 cm⁻¹附近的吸收峰表明成氢键的 O-H 伸缩振动频率;1 635 cm⁻¹附近的吸收峰主要是游离水中 H-O-H 的弯

图 3 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的傅立叶变换红外光谱图Fig.3 FTIR spectrum of the $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

曲振动所致。从图中未看到 3689.96 和 3432.91 cm^{-1} 处氢氧化镁的特征吸收峰,这也和 SEM 图共同说明了氢氧化镁反应很完全。

3 结 论

以水氯镁石和氨水为原料,经过两步反应制备出 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 新物相。XRD 分析结合化学分析结果初步确定该碱式氯化化镁为目标产物 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$;SEM 分析表明本工作制备的碱式氯化镁为纤维状,直径 $0.4\text{ }\mu\text{m}$ 左右,长径比大于 60;FTIR 分析说明 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 中存在游离水及 O-H 和 O-H 之间的氢键。水热合成的 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和常压下的碱式氯化镁产物相比直径较小,晶形更完整,强度更高。

参考文献:

- [1] Fan W L, Sun S X, Song X Y, et al. *J. Solid State Chem.*, **2004**, **177**(7):2329-2338
- [2] Jeevanandam P, Mulukutla R S, Yang Z, et al. *J. Chem. Mater.*, **2007**,**19**:5395-5403
- [3] WANG Zai-Hua(王在华), SUN Qing-Guo(孙庆国). *Chinese J. Inorg. Chem. Ind.(Wujiyan Gongye)*, **2006**,**38**(12):26-28
- [4] WEI Zhong-Qing(魏钟晴). *Thesis for the Master Degree of Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences* (中国科学院青海盐湖研究所硕士论文). **1996**.
- [5] Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences (中国科学院青海盐湖研究所). *Analysis Methods for Brines and Salts. 2nd Edition* (卤水和盐的分析方法.2 版). Beijing:Science Press, **1988**.
- [6] XU Ru-Ren(徐如人), PANG Wen-Qin(庞文琴). *Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry*(无机合成与制备化学). Beijing: Higher Education Press, **2001**.128-136
- [7] QI Yan-Yuan(祁琰媛), MAI Li-Qiang(麦立强), HU Bin (胡 彬), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(11):1895-1900