

采用碳化-沉淀法制备纤维状纳米 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的研究

刘家祥* 欧 龙 勇 昕

(材料电化学过程与技术北京市重点实验室, 北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要: 本文以轻烧白云石粉料为原料, 用碳化法制备出碱式碳酸镁, 酸化后以氨水为沉淀剂, 用化学沉淀法制得 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 用乙二胺对制得的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 进行后处理, 制得纤维状纳米 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。用 SEM、XRD 和 TG-DTA 对制得的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 进行表征。XRD 结果表明重结晶温度 180 $^{\circ}\text{C}$ 以上可以得到具有完整晶体结构的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。SEM 结果显示 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 颗粒的尺寸随着乙二胺加入量的增大而增大。当 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的重结晶时间超过 21 h 后, 可以得到直径 20~30 nm, 长度 400~700 nm 的纤维状 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。TG-DTA 表明 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 在 318~416 $^{\circ}\text{C}$ 分解为 MgO 。

关键词: 轻烧白云石; 碳化法; 氢氧化镁; 颗粒形貌; 乙二胺

中图分类号: O614.22

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2014)05-1068-05

DOI: 10.11862/CJIC.2014.131

Preparation of Fiber-Shaped Nano- $\text{Mg}(\text{OH})_2$ with Carbonization-Precipitation Method

LIU Jia-Xiang* OU Long YONG Xin

(Beijing Key Laboratory of Electrochemical Process and Technology for Materials, Beijing University of Chemical Technology, College of Materials Science and Engineering, Beijing 100029, China)

Abstract: In this paper, light-burned dolomite was used as the raw material to prepare fibroid nano- $\text{Mg}(\text{OH})_2$. First of all, basic magnesium carbonate (BMC) was prepared by carbonizing light-burned dolomite. Secondly by adding ammonia water used as precipitator to BMC which was acidulated, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ was prepared by chemical precipitation method. At last, ethanediamine was used to reprocess $\text{Mg}(\text{OH})_2$ to control the recrystallization for fibroid nano- $\text{Mg}(\text{OH})_2$. The fibroid nano- $\text{Mg}(\text{OH})_2$ was characterized by SEM, XRD and TG-DTA methods. The XRD results indicated that the fibroid nano- $\text{Mg}(\text{OH})_2$ with perfect crystal were obtained when the recrystallization temperature was above 180 $^{\circ}\text{C}$. SEM analysis showed that the grain size increased with the increase of ethanediamine. The effect of recrystallization time on the $\text{Mg}(\text{OH})_2$ crystal showed that fibroid nano- $\text{Mg}(\text{OH})_2$, with 20~30 nm in diameter and 400~700 nm in length, were observed after 21 hours heating retreatment. The TG-DTA results showed that $\text{Mg}(\text{OH})_2$ would decompose to MgO at temperature range of 318~416 $^{\circ}\text{C}$.

Key words: light-burned dolomite; carbonization; magnesium hydroxide; particle morphology; ethanediamine

0 引言

氢氧化镁是一种重要的无机材料, 已在阻燃剂^[1-2]、防烟剂^[3-4]、脱硫剂^[5]和水处理剂^[6]等领域得到应用。和其他无机材料相比, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 具有分解温度

高、无毒、无卤、抑烟和复配性好等^[7-10]特点, 可作为阻燃聚合物材料的防烟阻燃添加剂。同时, 我国镁矿资源丰富, 为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的生产提供了得天独厚的条件。目前, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的制备方法主要有水镁石粉碎法^[11]、水热法^[12]和镁盐沉淀法^[13]等。制得的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$

收稿日期: 2013-09-08。收修改稿日期: 2013-11-19。

武钢矿业有限责任公司重点科技创新课题资助项目。

*通讯联系人。E-mail: ljxpost@263.net, Tel: 010-64446432

的形状有球状^[14]、片状^[15]和纤维状^[16]等。不同的制备方法和不同的形状使 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的性质也各不相同。纤维状 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 由于独特的结构和特殊的物理化学性质已经在众多领域引起越来越多研究者的注意。例如, Xu^[17]用青海湖的卤水制备了纤维状纳米 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。DING^[18]以硝酸镁和氢氧化钠为原料,以水为溶剂,在常温下用微波辐射的方式制得纤维状纳米 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。张波等^[19]以碱式氯化镁为前驱体制得纤维状 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。本文以武钢矿业有限责任公司乌龙泉矿的轻烧白云石粉为原料制备纤维状纳米 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。以轻烧白云石粉料为原料制备纤维状的纳米 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 目前鲜有报道。在制备纤维状纳米 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 时,很多制备方法都需要先将氯化镁溶液制成碱式氯化镁,然后再在碱式氯化镁中加入碱液制得 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的两步法。两步法虽然设备简单,但涉及多步物理化学变化,样品形貌、尺寸大小及粒度分布不易控制。本文采用氯化镁溶液直接加沉淀剂的一步法制备纤维状纳米 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,具有成本低,操作简单,制备迅速方便,样品大小均匀等优点。

1 实验部分

1.1 原料

轻烧白云石粉料来自武钢矿业有限责任公司乌龙泉矿。原料的组成列于表1中。实验药品有 CO_2 (99.5%,河北香河瑞龙气体厂)、氨水(分析纯,北京化工厂)、盐酸(分析纯,北京化工厂)、去离子水(北京化工大学自制)、无水乙醇(分析纯,北京化工厂)、聚乙二醇(分析纯,国药化学试剂有限公司)和乙二醇(分析纯,北京化工厂)。

1.2 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的制备

将 60 g 轻烧白云石粉料加入到 1 L 水中,在 60 °C 下消化 40 min,温度降至室温(20~25 °C)后通入流量为 40 L·h⁻¹ 的 CO_2 进行碳化,碳化终点 pH 值为 7.2~7.3,绝大多数 Ca^{2+} 将以碳酸钙的形式发生沉淀,过滤后得到的固体为含镁碳酸钙,其中 CaO 的含量为 39.88%, MgO 的含量为 11.31%。为了消除 Ca^{2+} 对后续沉淀过程的影响,在连续搅拌的情况下将为重镁水总体积 25% 的无水乙醇加入到含有

$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 和 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 的重镁水中,在 70 °C 下进行热解 1 h, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 转化为碱式碳酸镁沉淀后过滤得到碱式碳酸镁, Ca^{2+} 由于浓度低不发生沉淀而留在溶液中。将制得的碱式碳酸镁用盐酸溶解,制得浓度为 2.3 mol·L⁻¹ 氯化镁溶液。在烧杯中加入 20 mL 上述氯化镁溶液并加入 1% 的聚乙二醇,在强搅拌条件下加入浓度为 14% 的氨水作为沉淀剂沉淀出氢氧化镁,氨水加入量按 $n_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}/n_{\text{Mg}^{2+}}=2.2\sim 2.4$ 加入。将氢氧化镁沉淀放进聚四氟乙烯高压釜中,用不同浓度(0%、15%、20%和 25%,V/V)乙二醇加满高压釜,将高压釜放入油温分别为 80、160、180 和 200 °C 的恒温不锈钢油槽中,重结晶不同时间(6、9、12、15、18、21 和 24 h)后自然冷却到室温。将得到的沉淀用去离子水洗涤几次将杂质离子如 Cl^- 、 NH_4^+ 等除去,即得到 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。

1.3 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的表征

X 射线衍射仪 (XRD) 为日本 Rigaku 公司的 XRD-2500,以 0.02°·s⁻¹ 进行扫描,2 θ 为 3°~90°。用扫描电子显微镜 (SEM,JSM-6360LV) 观测 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的形貌。用差热分析仪分析 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的分解行为,温度为 Rt~600 °C,得到 TG-DTA 曲线。

2 结果与讨论

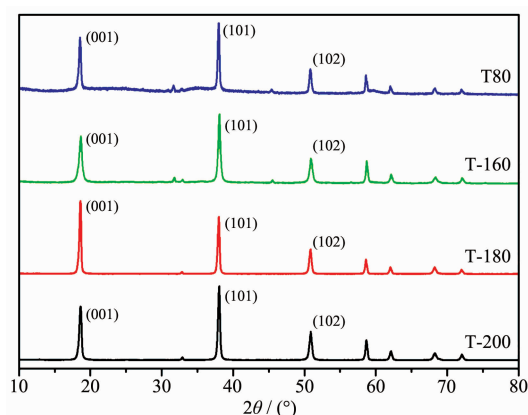
2.1 温度对 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 颗粒形貌的影响

不同温度下得到的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 颗粒的 XRD 图如图 1 所示。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 颗粒的衍射峰与六方晶型的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ PDF No.74-2220 图一致。图 1 中所有的衍射峰都可以找到对应的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的晶格常数。并且,当 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的重结晶温度为 180 °C 时,(001) 面的衍射峰变得强而窄。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的(001)面和(101)面在不同温度的峰强度列于表 2 中,其中 180 °C 时(001)面和(101)面的强度比 $I_{(001)}/I_{(101)}$ 为 1.276,高于其他温度二者的强度比。同时,当温度升高时一些弱峰消失。通常晶核的形成需要足够的能量越过能垒,所以采用高的重结晶温度可以使 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 获得足够的能量去形成结晶完善的晶核。所有这些变化表明在 180 °C 下 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 晶粒的尺寸发生了变化,晶粒尺寸的大小可以用谢乐公式^[20]进行计算:

表 1 轻烧白云石粉料化学组成

Table 1 Chemical composition of light burning dolomite powder

Composition	MgO	CaO	NaO	Al	Mn	Si	Fe	L.O.I
Content / wt%	27.0	44.3	0.046	0.034	0.064	0.04	0.443	29.0

图 1 不同温度下得到的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 样品的 XRD 谱图Fig.1 XRD patterns of the $\text{Mg}(\text{OH})_2$ samples obtained at different temperatures表 2 不同温度下 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (001)和(101)的强度Table 2 Intensity of (001) and (101) zone of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ at different temperatures

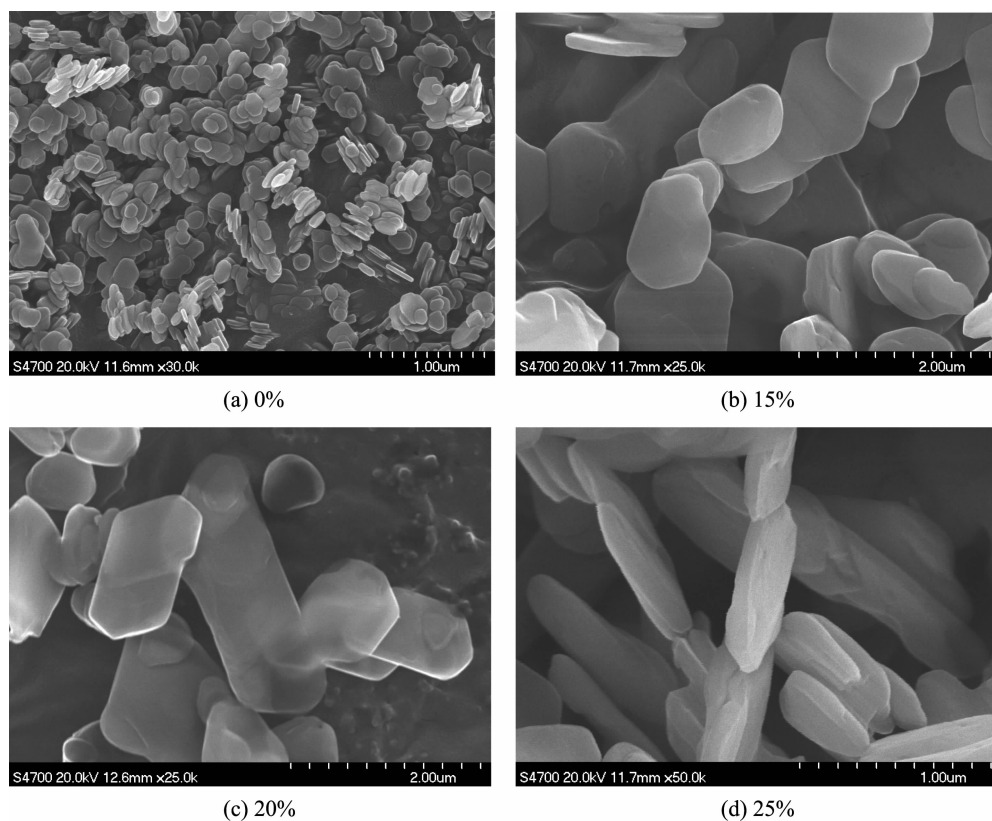
Exp. No	$I_{(001)}$	$I_{(101)}$	$I_{(001)}/I_{(101)}$
T-80	77.2	100	0.772
T-160	71.9	100	0.719
T-180	100	78.4	1.276
T-200	66.5	100	0.665

$$D = \frac{0.89\lambda}{\beta_{hkl} \cos\theta} \quad (1)$$

结果显示, 180 °C下得到的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 用晶面计算得到的尺寸: 46.31 nm(001), 48.5 nm(101) 和 42.29 nm(102)。

2.2 乙二胺对 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 颗粒形貌的影响

乙二胺对 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 形貌的影响如图 2 所示。图 2(a)显示的是不加乙二胺时 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的 SEM 图, 图 2(b)、(c)和(d)为乙二胺加入量(V/V)分别为 15%、20%和 25%时 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的 SEM 图。SEM 图表明, 不加乙二胺时 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 颗粒的形状主要是六边形形状 (图 2a)。随着乙二胺加入量的增加, 大部分 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 颗粒的形状转变为长方形; 当乙二胺的加入量增加到 25%后, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 颗粒的形状变为棒状。结果显示乙二胺能够改变 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的形貌。与其他文献报道的乙二胺起的降低 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉降速率^[21]和作为分散剂减少 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 团聚^[22]的作用不同, 此处乙二胺的作用是改变颗粒的形貌, 主要原因是乙二胺含有 2 个 N 原子, 每个 N 原子都有 1 对孤对电子, 孤对电子的电子云比价键电子在空间上更容易拉伸, 并且能够影响到羟基离子, 结果降低了分子键的键角, 改

图 2 不同浓度乙二胺得到的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 样品颗粒 SEM 图Fig.2 SEM images of the $\text{Mg}(\text{OH})_2$ samples obtained with different concentration (V/V) of ethandiamine

变了颗粒的结构。

2.3 重结晶时间对 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 颗粒形貌的影响及

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ 生长过程分析

重结晶过程对制备形状完整的纳米 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 非常重要。重结晶时间对颗粒长径比的影响如图3所示。由图3可知,在重结晶时间达到12 h之前,粒子的长径比随时间没有发生变化;当重结晶时间达到12 h以后,粒子的长径比随时间的延长而变大。不同重结晶时间的颗粒形貌 SEM 图如图4所示。SEM 图表明在重结晶温度为 $180\text{ }^\circ\text{C}$, 时间为12 h时,所有 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 颗粒都是薄片长方形(图4a)。随着重结晶时间的延长(15 h),一些颗粒开始变得细长(图4b)。当重结晶时间为18 h,如图4c所示,出现形状比较完整的纤维状晶体,纤维直径为 $40\sim 60\text{ nm}$, 长度为 $200\sim 500\text{ nm}$ 。当重结晶时间延长到21 h,所得的颗粒变为直径 $20\sim 30\text{ nm}$, 长度 $400\sim 700\text{ nm}$ 的形状完整的纤维状晶体。延长重结晶时间可以促进晶粒的生长和完善,同时也能够增加长径比。图4d的颗粒的长度大于图4c的颗粒长度,但直径比图4c的小。类似于重结晶温度对颗粒的影响,延长重结晶时间, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 晶粒在高的重结晶温度和较长的重结晶时间下能够得到足够的能量进行重结晶,

晶粒相应的在(001)面优先生长。

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ 生长过程分析:在保温时间为 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 时, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 在(001)面的峰强度比其他晶面的峰强度都大,晶体优先在(001)面生长。当保温时间为12 h时,由图4a可以看出,沿轴向堆积的片状 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 相互连接,生成更长的片状 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,同时,原片状 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的边缘发生溶解,补充轴向晶体生长所需的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$;而当保温时间小于12 h时, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 颗粒的长径比没有随时间发生变化,发生这一现象的

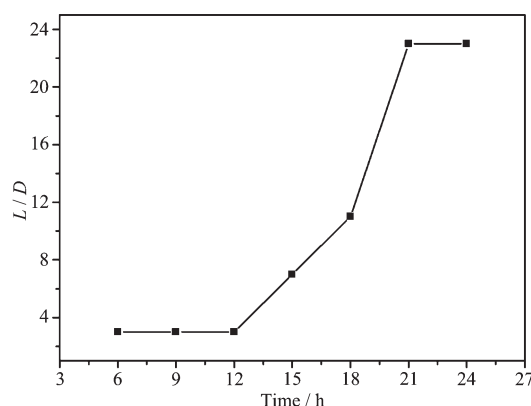


图3 重结晶时间对颗粒长径比的影响

Fig.3 Recrystallization time effect on the samples of length-diameter ratios

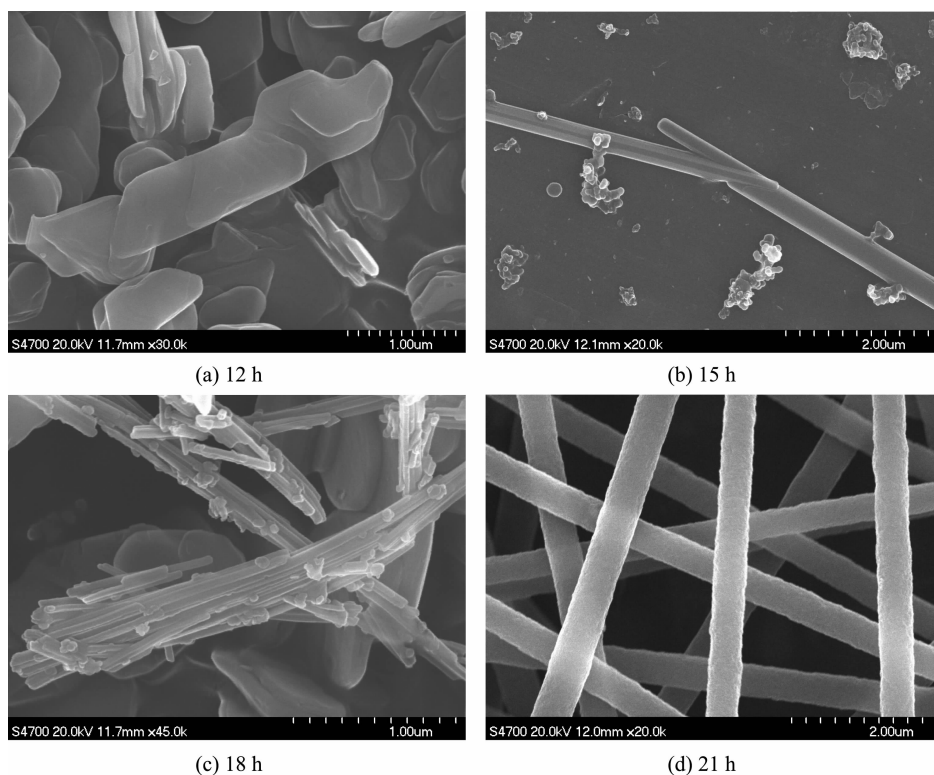


图4 不同重结晶时间得到的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 样品的 SEM 图

Fig.4 SEM images of the $\text{Mg}(\text{OH})_2$ samples obtained at special recrystallization time points

原因可能是 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 颗粒间的连接速率较慢,时间过短而使颗粒没能连接上。保温时间达到 15 h 时如图 4b 所示,片状 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 基本溶解完全,未溶解的部分为纤维径向突出的部分;保温时间达到 18 h 后, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 成簇状生长聚集,随着保温时间的延长,当保温时间达到 21 h 时,簇状的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 融合成表面光滑的纤维状 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。

2.4 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的分解

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的 TG-DTA 曲线如图 5 所示。由图 5 可知,从室温升温到 318 $^{\circ}\text{C}$ 时 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的质量略微减小,损失的质量为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 样品的吸附水和结晶水的质量。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 开始分解为 MgO 的温度约为 318 $^{\circ}\text{C}$, 最强的吸热峰出现在 375.3 $^{\circ}\text{C}$, 此时的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 分解速率最快。416 $^{\circ}\text{C}$ 后样品的质量基本不变,分解过程在 416 $^{\circ}\text{C}$ 时基本结束。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的分解范围为 318~416 $^{\circ}\text{C}$ 。

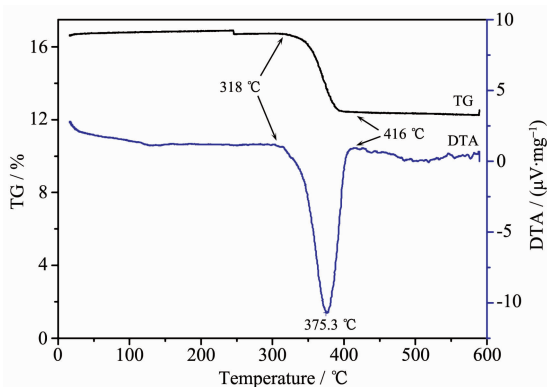


图 5 氢氧化镁样品的 TG-DTA 曲线

Fig.5 TG-DTA curves of the samples magnesium hydroxide

3 结 论

本文以轻烧白云石粉料为原料采用碳化-沉淀法通过重结晶和加入乙二胺制备出纤维状氢氧化镁。得出以下结论:

(1) 在制备 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的过程中,重结晶温度是获得结晶完善晶体的一个关键因素。结果显示重结晶温度为 180 $^{\circ}\text{C}$ 时可获得结晶完善的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 晶体。

(2) 乙二胺能够影响 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的形貌,随着乙二胺浓度的增加,颗粒的形状由六边形转变为长方形,当乙二胺的浓度增加到 25%(V/V) 时, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的形貌变为棒状。

(3) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 晶粒的尺寸随着重结晶时间的延长而增大,重结晶时间能够促进 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 晶粒的生长。当时间延长到 21 h 后,所有的颗粒都转变为直

径 20~30 nm, 长度 400~700 nm 的完美纤维状 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 晶体。

(4) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 颗粒发生分解的温度区间为 318~416 $^{\circ}\text{C}$, 最强吸热峰为 375.3 $^{\circ}\text{C}$ 。

参考文献:

- [1] Chang S Q, Xie T X, Yang G S. *J. Polym. Sci. B, Polym. Phys.*, **2007**,**45**(15):2023-2030
- [2] Kim S. *J. Polym. Sci. B, Polym. Phys.*, **2003**,**41**(9):936-944
- [3] Modesti M, Lorenzetti A, Simioni F, et al. *Polym. Degradation Stab.*, **2002**,**77**(2):195-202
- [4] Chen X, Yu J, Guo S, et al. *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.*, **2008**,**45**(9):712-720
- [5] Gui H, Zhang X H, Liu Y Q, et al. *Compos. Sci. Technol.*, **2007**,**67**(6):974-980
- [6] GUO Ru-Xin(郭如新). *Ind. Water. Treat.* (工业水处理), **2000**,**20**(2):1-5
- [7] ZHAI De-Wei(翟德伟), CHEN Ai-Min(陈爱民), NI Zhe-Ming(倪哲明). *Bull. Sci. Technol.* (科技通报), **2007**,**23**(1): 141-145
- [8] LI Zhi-Qiang(李志强), XIANG Lan(向兰), WEI Fei(魏飞). *Sea-Lake Salt Chem. Ind.* (海湖盐与化工), **2004**,**33**(2):1-3,7
- [9] SUN Hai-Xia(孙海霞), CHEN Jian-Jun(陈建军). *Sea-Lake Salt Chem. Ind.* (海湖盐与化工), **2005**,**34**(4):29-33
- [10] LI Jun(李俊), TANG Guo-Yi(唐国翌). *Ind. Miner. Process.* (化工矿物与加工), **2008**,**37**(8):31-34
- [11] GUO Ru-Xin(郭如新). *Sea-Lake Salt Chem. Ind.* (海湖盐与化工), **2000**,**29**(2):32-34
- [12] XU Tao(许涛), YOU Jun(尤军). *Inorg. Chem. Ind.* (无机盐工业), **2004**,**36**(2):19-20
- [13] TANG Lin-Sheng(唐林生), SU Ming-Yang(苏明阳), YU Kai(于凯). *J. Salt Chem. Ind.* (盐业与化工), **2010**,**39**(4):38-42
- [14] WU Jian-Song(吴健松), LI Cai-Hua(李财花), LI Hai-Min(李海民). *Inorg. Chem. Ind.* (无机盐工业), **2006**,**38**(3):40-42
- [15] LONG Xu(龙旭), GUO Lin(郭林), LI Qian-Shu(李前树). *J. Mol. Sci.* (分子科学学报), **2008**,**24**(2):139-143
- [16] LI Zhen-Xing(李振兴), CHEN Jian-Ming(陈建铭), SONG Yun-Hua(宋云华). *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2010**,**26**(1):8-12
- [17] Xu B Q, Deng H, Dai Y N, et al. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **2007**,**17**(1):671674
- [18] Ding Y, Zhang G, Wu H, et al. *Chem. Mater.*, **2001**,**13**(2): 435-440
- [19] ZHANG Bo(张波), LI Li-Juan(李丽娟), NIE Feng(聂峰), et al. *J. Salt Lake Res.* (盐湖研究), **2010**,**18**(2):37-40,46
- [20] Cuttity B D. *Elements of X-ray Diffraction*. USA: Addison-Wesley Publishing Company, **1978**:555
- [21] YUAN Qiu-Hua(袁秋华), LU Zheng-Wu(陆正武), ZHANG Pei-Xin(张培新), et al. *J. Mater. Sci. & Eng.* (材料科学与工程学报), **2013**,**31**(1):60-63
- [22] ZHANG Hong-Jin(张红进). *J. Salt Chem. Ind.* (盐业与化工), **2012**,**41**(4):29-32