

高纯纳米晶氢氧化镁粉体制备及表征

顾惠敏, 王 伟, 翟玉春

(东北大学, 辽宁 沈阳 110004)

摘 要: 以自制的高纯硫酸镁和由氨水、氢氧化钠组成的复合碱液为原料制备高纯纳米晶氢氧化镁粉体。考察几种关键因素对镁沉淀率和产物平均粒度的影响。结果表明, 随着溶液中 Mg^{2+} 初始浓度和反应温度的提高, 镁沉淀率提高, 产物平均粒度先降低后提高; 延长反应时间和陈化时间, 镁沉淀率和产物平均粒度都提高; 提高搅拌速度, 镁回收率提高不大, 但产物平均粒度减小。当 Mg^{2+} 初始浓度 $2.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 反应温度 50°C , 反应时间 60 min , 搅拌速度 $900 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 陈化时间 90 min 时, Mg 沉淀率为 95.4% , 得到的氢氧化镁粉体为六方片状颗粒, 粒度在 $50\sim 140 \text{ nm}$, 且粒度分布均匀, 分散性好, 纯度很高。

关键词: 氢氧化镁; 高纯; 纳米晶; 氨碱沉淀法

中图分类号: TQ132.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2010)01-0169-04

我国是镁资源大国, 辽宁的菱镁矿尤为丰富。由于多年来过度无序的开采, 致使我国菱镁矿品位逐年下降, 利用水平低, 造成镁资源严重浪费^[1,2]。氢氧化镁是一种性能优良的无机添加型阻燃剂, 与其他阻燃剂相比, 氢氧化镁分解温度高, 热稳定性高, 分解时除自身脱水反应外, 还能促进聚合物的成炭作用, 形成保护层, 因而阻燃效果好, 分解产物碱性强, 能快速中和涂料燃烧过程中产生的酸性及腐蚀性气体, 如 SO_2 、 NO_2 、 CO_2 、 HCl 等。另外, 氢氧化镁还具有抑烟效果和填充补强性能好, 与其他阻燃剂的阻燃协同效应好、环保、原料丰富、市场竞争力强等优点, 因而成为阻燃剂领域的研究热点之一^[3-6]。随着环保意识的增强, 目前国外已大量使用无机阻燃剂, 其中美国、日本、西欧消耗量占阻燃剂总消耗量的 60% 以上, 氢氧化镁阻燃剂消耗量占无机阻燃剂消耗量的 30% 以上。我国目前氢氧化镁阻燃剂年消耗量近 10 万吨, 仅电缆行业年需求量就近万吨, 但我国年产能只有 1.5 万吨, 且产品纯度低、粒度大、分布较宽、高纯微细性能优良的氢氧化镁阻燃剂, 特别是纳米级产品还需要进口^[7,8]。性能优良的阻燃剂要求粉体纯度高、粒度小、分布均匀、晶形为片状或纤维形^[3,9]。镁沉淀率是衡量工艺经济性和可行性的一项重要指标, 一种工艺方法如果没有足够高的收率, 工艺再好也没有工业化前景, 但目前研究都没有涉及到这方面。本研究以低

品位菱镁矿自制的高纯硫酸镁为原料, 采用氨水和氢氧化钠的复合碱液作为沉淀剂制备高纯纳米晶氢氧化镁, 考察了 Mg^{2+} 初始浓度、反应温度、反应时间、搅拌速度和陈化时间对 Mg^{2+} 沉淀率和粉体平均粒度的影响, 以便改善镁的沉淀率。

1 实 验

高纯硫酸镁为自制 (由低品位菱镁矿制备, 纯度 99.5%), 氨水、氢氧化钠、分散剂、无水乙醇为分析纯试剂, 实验用水为去离子水。

所需仪器设备: J100 搅拌器、DK-S24 电热恒温水浴锅、离心机、真空泵、四口烧瓶、温度计、酸度计、天平、烧杯等。

分析与检测设备: Nano-ZS 纳米粒度分析仪 (英国 Malvern 公司), D/max RB 型 X 射线衍射仪 (日本理学 Rigaku 公司), TECNAIG220 透射电子显微镜 (美国 FEI 公司), ZSX100e 型 X 射线荧光光谱仪 (日本理学 Rigaku 公司)。

根据 Mg^{2+} 完全沉淀时溶液的 pH 值理论计算可得, 本研究中选择溶液 pH 值为 11.5 。

取一定量硫酸镁放入烧杯中配成溶液, 加入分散剂, 在搅拌条件下, 逐滴加入氨碱复合液, 进行沉淀反应, 控制反应终点 pH 值为 11.5 。将产物离心分离, 真空过滤, 滤饼经反复洗涤后, 用无水乙醇浸泡数小

收稿日期: 2009-03-31

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目 (2007CB613603)

作者简介: 顾惠敏, 女, 1974 年生, 博士, 讲师, 东北大学材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110004; 通讯作者: 翟玉春, 教授, 博士生导师, 电话: 024-83684943, E-mail: guhm@smm.neu.edu.cn

时，过滤，干燥，即得纳米氢氧化镁粉体。氨碱复合液由 25 % 氨水与 4 mol·L⁻¹ NaOH 溶液按体积比 85:15 混合制得。按照化工行业标准 HG/T2933-2000 进行操作，采用 EDTA 络合滴定法分析反应溶液中 Mg²⁺ 含量，差减法计算 Mg 的沉淀率。

采用 Nano-ZS 纳米粒度分析仪进行粉体平均粒度检测。

2 结果与讨论

2.1 Mg²⁺ 初始浓度对镁沉淀率和粉体平均粒度的影响

图 1 为 Mg²⁺ 初始浓度对 Mg 沉淀率和粉体平均粒度的影响。由图 1 可见，Mg²⁺ 初始浓度越大，Mg 沉淀率越高。因为 Mg²⁺ 初始浓度越大，溶液过饱和度就越大；溶液中 Mg²⁺ 越多，Mg²⁺ 与 OH⁻ 碰撞机会就越多，因而 Mg(OH)₂ 产率越高。当 Mg²⁺ 初始浓度达到 1.5 mol·L⁻¹ 后，由于此时溶液中 OH⁻ 周围布满 Mg²⁺，再增加 Mg²⁺ 浓度，Mg²⁺ 与 OH⁻ 碰撞机会也不会增加太多，Mg 沉淀率提高不大。Von Weimam 提出，初始沉淀速度与溶液的相对过饱和度成正比^[10]。当 Mg²⁺ 初始浓度较小时，溶液过饱和度小，不易形成新的晶核，因而得到的粉体粒度较大。当 Mg²⁺ 初始浓度过大，溶液过饱和度很大，晶核形成速率大于其生长速率，易得到小颗粒沉淀，但其分散性差，晶核易团聚，导致粉体平均粒度增大。

2.2 反应温度对镁沉淀率的影响

Mg 沉淀率和粉体平均粒度与反应温度关系见图 2。可见，温度低时，Mg(OH)₂ 溶解度大，因而溶度积高，溶液局部过饱和度小，离子活性低，扩散慢，因而晶体成核速率小，产物粒度大，Mg 沉淀率低。随着温度的升高，Mg(OH)₂ 溶解度减小，溶度积降低，过饱和度变大，因而成核速率变大，Mg(OH)₂ 的产率

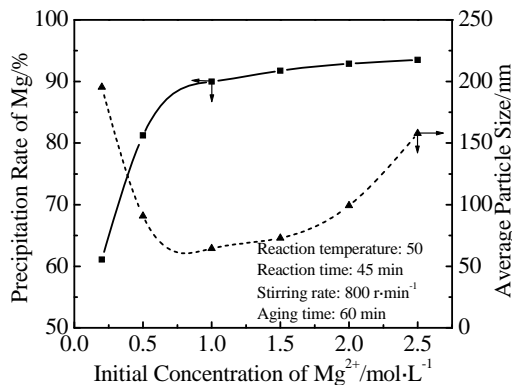


图 1 Mg²⁺ 初始浓度对 Mg 沉淀率和粉体平均粒度的影响
Fig.1 Effect of initial concentration of Mg²⁺ on precipitation rate of Mg and average particle size of powder

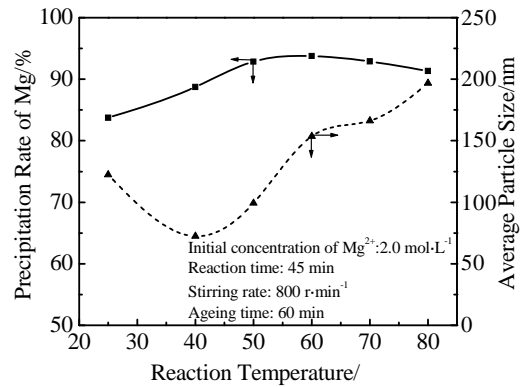


图 2 反应温度对 Mg 沉淀率和粉体平均粒度的影响
Fig.2 Effect of reaction temperature on precipitation rate of Mg and average particle size of powders

提高。温度继续升高，溶液粘度降低，离子活性增大，运动加快，因而不利于晶体成核，镁沉淀率下降，产物平均粒度增大。

2.3 反应时间对镁沉淀率的影响

图 3 为反应时间对 Mg 沉淀率和粉体平均粒度的影响。由图 3 可见，随着反应时间的延长，Mg 沉淀率和粉体平均粒度提高，当反应时间超过 50 min 后，Mg 沉淀率提高不大，粉体平均粒度增大变缓，因为此时溶液中的 Mg²⁺ 沉淀已很充分。

2.4 搅拌速度对镁沉淀率的影响

图 4 为搅拌速度对 Mg 沉淀率和粉体平均粒度的影响。由图 4 可见，搅拌速度对镁沉淀率的影响不大，但随着搅拌速度的增加，粉体平均粒度减小，因为搅拌能加快溶液中离子的扩散，有助于晶体成核，并能有效减少团聚的发生，改善产物颗粒的分散性，得到小粒度产物。

2.5 陈化时间对镁沉淀率的影响

图 5 为陈化时间对 Mg 沉淀率和粉体平均粒度的影响

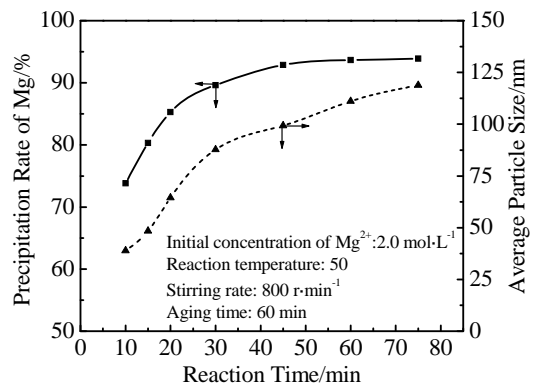


图 3 反应时间对 Mg 沉淀率和粉体平均粒度的影响
Fig.3 Effect of reaction time on precipitation rate of Mg and average particle size of powders

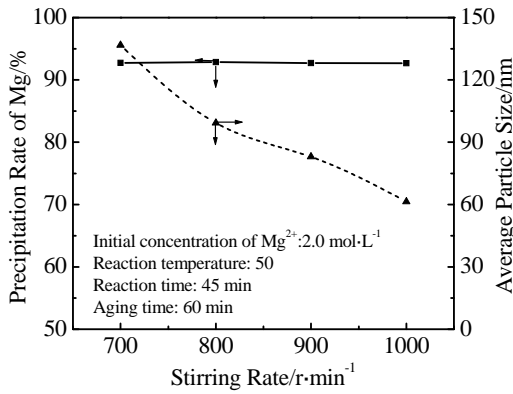


图 4 搅拌速度对 Mg 沉淀率和粉体平均粒度的影响
Fig.4 Effect of stirring rate on precipitation rate of Mg and average particle size of powder

影响。由图 5 可见，陈化有助于提高 Mg 沉淀率，增大粉体平均粒度。陈化时溶液中的 Mg²⁺可与 OH⁻充分接触，生成沉淀，刚生成的沉淀结构在陈化过程中由亚稳态晶型向稳态晶型转变，有利于离子充分沉淀，因而 Mg 沉淀率和粉体平均粒度提高。

2.6 氢氧化镁 XRD 表征

综合考虑 Mg 的沉淀率和粉体平均粒度，选则 Mg²⁺初始浓度 2.0 mol·L⁻¹，反应温度 50，反应时间 60 min，搅拌速度 900 r·min⁻¹，陈化时间 90 min 制备 Mg(OH)₂，Mg 沉淀率为 95.4%。对产物进行 XRD 表征，其图谱如图 6 所示。可见，图中所示产物衍射峰位置与 XRD 数据库 JCPDF 7-239 所示结果一致，属六方晶系，没有杂峰，说明产物为氢氧化镁，不存在杂质。衍射峰峰形尖锐，峰宽很窄，表明产物结晶良好。

采用 XFS 技术对产物进行定量分析，其结果如表 1 所示。由表 1 可见，产物中杂质含量很少，优于 HG/T3607-2000 标准。

图 7 为氢氧化镁的 TEM 照片。由图 7 可见，氢

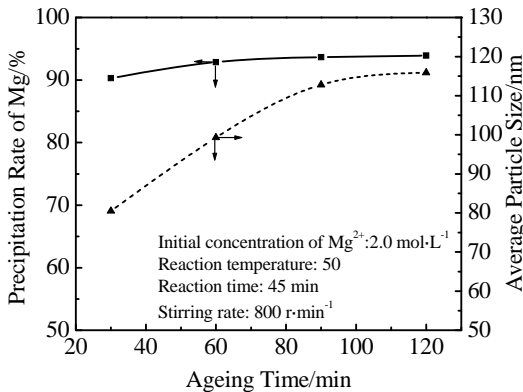


图 5 陈化时间对 Mg 沉淀率和粉体平均粒度的影响
Fig.5 Effect of aging time on precipitation rate of Mg and average particle size of powder

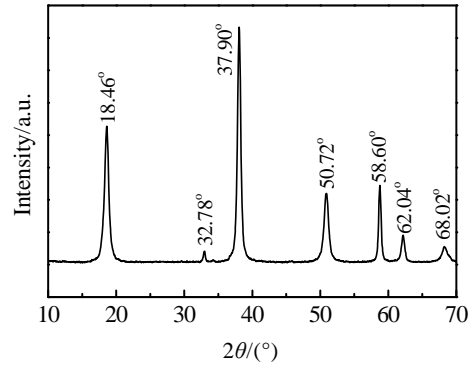


图 6 氢氧化镁的 XRD 图谱
Fig.6 XRD pattern of Mg(OH)₂

表 1 Mg(OH)₂ 的 X 射线荧光分析结果

Table 1 XFS result of Mg(OH) ₂	
Component	Composition, ω/%
SO ₃	0.024
SiO ₂	0.114
CaO	0.103
MnO	0.067
Al ₂ O ₃	0.023
P ₂ O ₅	0.020
Fe ₂ O ₃	0.020
NiO	0.006
CuO	0.005

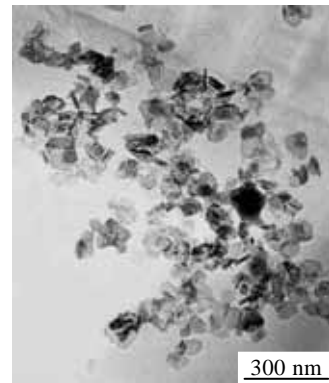


图 7 氢氧化镁的 TEM 照片
Fig.7 TEM image of Mg(OH)₂

氧化镁颗粒呈六方片状，粒度分布均匀，分散性好，粒度在 50~140 nm。

3 结论

- 1) 采用氨水和氢氧化钠组成的复合碱液作为沉淀剂可以制备高纯纳米晶氢氧化镁粉体。
- 2) 硫酸镁溶液沉淀氢氧化镁的较优工艺条件为：Mg²⁺初始浓度 2 mol·L⁻¹，反应温度 50，反应时间

60 min, 搅拌速度 900 r·min⁻¹, 陈化时间 90 min。该条件下 Mg 沉淀率为 95.4%, 所得氢氧化镁粉体为六方片状, 粒度在 50~140 nm, 纯度很高。

参考文献 References

- [1] Wang Zhaomin(王兆敏). *China Non-Metallic Mining Industry Herald*(中国非金属矿工业导报)[J], 2006, 57(5): 6
- [2] Han Cong(韩 聪), Wei Dezhou(魏德洲), Zhu Yimin(朱一民) *et al. Non-Ferrous Mining and Metallurgy*(有色矿冶)[J], 2006, 22(1): 59
- [3] Chen Yukun(陈玉坤), Xu Chuanhui(徐传辉), Jia Demin(贾德民) *et al. China Synthetic Resin and Plastics*(合成树脂及塑料)[J], 2007, 24(2): 64
- [4] Gui H, Zhang X H, Dong W F *et al. Polymer Communication* [J], 2007, 48: 2537
- [5] Xu H, Deng X R. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2006, 16: 488
- [6] Qiu L Z, Xie R C, Ding P *et al. Composite Structures*[J], 2003, 62: 391
- [7] Yang Huaming(杨华明), Zhou Canwei(周灿伟), Li Yunlong(李云龙) *et al. China Non-Metallic Mining Industry Herald* (中国非金属矿工业导报)[J], 2004, 43(5): 81
- [8] Wu Xiangfeng(吴湘锋), Wang Biaobing(王标兵), Hu Guosheng(胡国胜). *Materials Review*(材料导报)[J], 2007, 21(S VIII): 17
- [9] Henrist C, Mathieu J P, Vogels C *et al. Journal of Crystal Growth*[J], 2003, 249: 321
- [10] Hu Chuanxun(胡传训). *Quantitative Analytical Chemistry*(定量分析化学)[M]. Chengdu: Sichuan University Press, 2002: 50

Preparation and Characterization of High-Purity Nano-Crystal Mg(OH)₂ Powder

Gu Huimin, Wang Wei, Zhai Yuchun

(Northeastern University, Shenyang 110004, China)

Abstract: High-purity nano-crystal Mg(OH)₂ powder was prepared, using self-made high-purity MgSO₄ and mixed alkali solution of ammonia water and NaOH liquor as starting materials. The effects of several key factors on precipitation rate of Mg and average particle size of powder were studied. The results show that with increasing of initial concentration of Mg²⁺ and reaction temperature, the precipitation rate of Mg increases, while the average particle size of powder decreases at first, and then increases; if prolong the reaction time and ageing time, the precipitation rate of Mg and the average particle size of powder both increase; if increase stirring rate, the precipitation rate of Mg does not increase obviously, but the average particle size of powder decreases. When the initial concentration of Mg²⁺ is 2.0 mol·L⁻¹, reaction temperature is 50 °C, reaction time is 60 min, stirring rate is 900 r·min⁻¹, and ageing time 90 min, the precipitation rate of Mg is 95.4%; meanwhile the morphology of obtained Mg(OH)₂ particles is hexagonal flake, the size of them is between 50 nm and 140 nm, the granularity distribution is uniform, the dispersibility is good, and the purity is high.

Key words: Mg(OH)₂; high-purity; nanocrystal; ammonia-alkali precipitation method

Corresponding author: Gu Huimin, Ph. D., Lecturer, School of Material and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, P. R. China; Zhai Yuchun, Professor, Tel: 0086-24-83684943, E-mail: guhm@smm.neu.edu.cn