

双注-水热法制备高分散氢氧化镁纳米片

陈志航^{1,2} 向 兰^{*,1} 张英才¹ 林荣毅^{1,2}

(¹ 清华大学化工系, 北京 100084)

(² 广西大学化工系, 南宁 530004)

摘要: 本工作以氯化镁、氢氧化钠为原料, 氯化钠为衬底溶液, 探讨了采用双注-水热法制备高分散氢氧化镁纳米片的可行性。结果表明: 采用双注方式或提高衬底溶液氯化钠浓度均有利于降低反应体系过饱和度, 改善常温产物的结晶性和分散性; 对常温合成的氢氧化镁进行水热处理可进一步提高产物的结晶度, 形成形貌规则、粒径分布窄、分散良好的氢氧化镁纳米片。

关键词: 氢氧化镁; 纳米片; 分散; 双注法; 水热技术

中图分类号: O614.22

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)06-1062-05

Preparation of Highly Dispersed Mg(OH)₂ Nano-plates via DoubleInjection-hydrothermal Method

CHEN Zhi-Hang^{1,2} XIANG Lan^{*,1} ZHANG Ying-Cai¹ LIN Rong-Yi^{1,2}

(¹Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

(²Department of Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004)

Abstract: Dispersive Mg(OH)₂ nano-plates were prepared *via* double injection of MgCl₂ and NaOH solutions into the NaCl solution followed with hydrothermal modification. The experimental results indicated that the super-saturation of the reaction system can be maintained at a relatively low level using double-injection method or concentrated NaCl solutions, leading to the improvement of the crystallinity and the dispersion of the Mg(OH)₂ formed at room temperature. The crystallinity of the Mg(OH)₂ was improved further after hydrothermal treatment, leading to the formation of Mg(OH)₂ nano-plates with regular shape, uniform size and perfect dispersion properties.

Key words: Mg(OH)₂; nano-plates; dispersion; double injection; hydrothermal technology

0 引 言

纳米氢氧化镁具有粒径小、比表面积大、活性高的特点, 在阻燃、吸附、催化等方面应用日益广泛^[1-10]。制备纳米级氢氧化镁可采用直接沉淀^[11,12]、均匀沉淀^[13]和超重力^[14]等方法, 提高合成温度(如采用沉淀-共沸^[15]或水热^[16,17]法)也可在一定程度上改善产物的分散性, 但上述方法制备的纳米产物团聚粒径均大于 1.0 μm^[18], 无法实现产物的高分散, 限制了纳

米氢氧化镁特性的发挥。因此, 如何制备分散性良好的纳米氢氧化镁正成为人们关注的焦点。

本文以氯化镁和氢氧化钠为原料, 氯化钠为衬底溶液, 首先采用双注-衬底工艺控制沉淀体系的过饱和度和均一性, 形成分散较好的氢氧化镁纳米片, 然后在水热条件下进一步改善氢氧化镁的形貌和结构, 由此制备出形貌规则、粒径分布窄、分散性良好的氢氧化镁纳米片。

收稿日期: 2006-02-22。收修改稿日期: 2006-04-29。

国家自然科学基金资助项目(No.50574051)。

*通讯联系人。E-mail: xianglan@fotu.org

第一作者: 陈志航, 男, 26岁, 硕士研究生; 研究方向: 纳米粉体的可控制备及表面改性。

1 实验部分

1.1 常温合成

双注法:配制 $1\sim 3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氯化镁和 $2\sim 6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钠各 30 mL,在恒温 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、搅拌($300\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$)状态下将两种溶液同时加入($3\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$)60 mL 衬底溶液(去离子水或不同浓度的氯化钠溶液),控制镁离子、氢氧根、氯离子的物质的量之比为 $1:2:1\sim 4$,反应结束后过滤、洗涤、干燥($110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 3.0 h)。

单注法:将 30 mL $2\sim 6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钠加入($3\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$)30 mL $1\sim 3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氯化镁溶液,控制镁离子、氢氧根的物质的量之比为 $1:2$,反应结束后过滤、洗涤、干燥($110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 3.0 h)。

1.2 水热处理

常温制备的氢氧化镁浆液(70 mL)置于高压釜(容积 100 mL),在 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水热处理 3.0 h 后自然冷却至室温,过滤、洗涤后在 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥 3.0 h 。

1.3 分析测试

采用 JSM-7401F 型扫描电镜(样品均未镀金)和 JEM-2010 型透射电镜观测颗粒的形貌和原生粒径,采用 Zeta PLAS 粒度电位仪检测颗粒的表观团聚粒径(标准误差: $\pm 2\%$)。用 PW-1700 型 X-射线粉末衍射仪分析样品结构,测试条件为:铜靶,电压 40 kV , $\lambda=0.15418\text{ nm}$ 。

2 结果与讨论

2.1 合成方式对常温产物的影响

合成方式对常温产物形貌、粒径及团聚程度的影响分别示于图 1 和表 1。单注实验条件: MgCl_2 : $1.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, NaOH : $3.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;双注实验条件: MgCl_2 : $1.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, NaOH : $3.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 衬底溶液为去离子水。与单注法比较,双注法得到的产物原生粒径较大、形貌规则、均匀,团聚程度显著减小。

为了查明差距产生的原因,分别计算了合成方式对初始阶段体系过饱和度的影响。设原料氯化镁和氢氧化钠浓度分别为 $1.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $3.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,加入量均为 $0.25\sim 4.0\text{ mL}$,在此期间 Mg^{2+} 、 OH^{-} 以离子形式存在,无沉淀生成。

在实验涉及的 $\text{MgCl}_2\text{-NaOH-NaCl-Mg(OH)}_2$ 体系中,活度积的计算方法如下:

溶液离子强度 I :

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 = \frac{1}{2} C_{\text{Mg}^{2+}} \times 2^2 + \frac{1}{2} C_{\text{OH}^{-}} \times 1^2 + \frac{1}{2} C_{\text{Na}^{+}} \times 1^2 + \frac{1}{2} C_{\text{Cl}^{-}} \times 1^2$$

式中 C_i 为 i 离子的物质的量浓度, Z_i 为 i 离子的电荷数,其中 $C_{\text{Na}^{+}}$ 、 $C_{\text{Cl}^{-}}$ 分别为原反应体系中 Na^{+} 及 Cl^{-} 与加入的 Na^{+} 及 Cl^{-} 的总浓度; $C_{\text{Mg}^{2+}}$ 、 $C_{\text{OH}^{-}}$ 分别为加入的

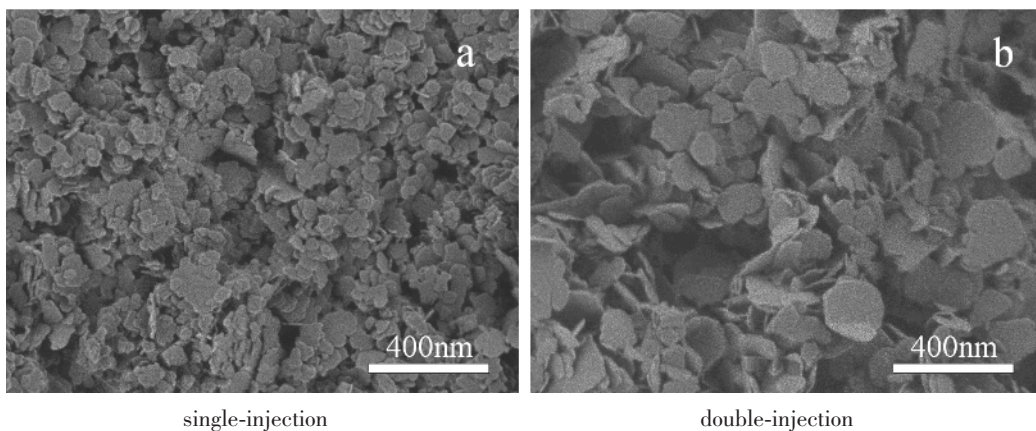


图 1 合成方式对常温产物形貌的影响

Fig.1 Influence of preparation ways on the morphology of Mg(OH)_2 formed at $25\text{ }^{\circ}\text{C}$

表 1 合成方式对常温产物性能的影响

Table 1 Influence of preparation ways on the properties of Mg(OH)_2 formed at $25\text{ }^{\circ}\text{C}$

Mixing method	Mean primary size / nm	Mean agglomeration size / nm	Ratio of the agglomeration size to the primary size	Mean thickness / nm
Single-injection	92.8	1 616.0	17.41	7.9
Double-injection	112.1	426.6	3.81	10.2

Mg^{2+} 、 OH^- 的浓度。以理想溶液溶解度计算活度积, 25 °C 时, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 溶解度为 $1.1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($0.0064 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)^[19]。

采用 Debye-Hückel 公式^[20]估算 Mg^{2+} 、 OH^- 活度系数:

$$\lg \gamma_i = -\frac{AZ_i^2 \sqrt{I}}{1 + Br_i \sqrt{I}}$$

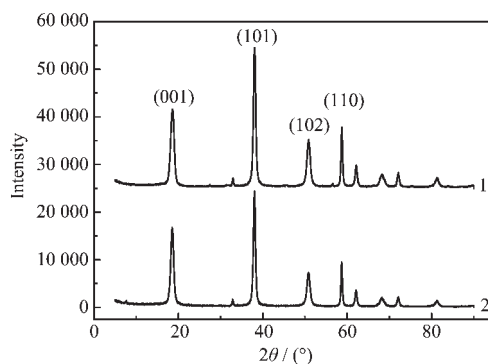
式中 r_i 为离子半径, A 、 B 为系数, 与溶剂的温度和介电常数有关, 查表^[20]知 25 °C 下 $A=0.5115$, $B=0.3291$, $r_{\text{Mg}^{2+}}=0.8 \text{ nm}$, $r_{\text{OH}^-}=0.35 \text{ nm}$ 。

离子活度: $a_i = C_i \cdot \gamma_i$

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ 活度积: $a_{\text{Mg}^{2+}} a_{\text{OH}^-}^2$

图2和图3分别显示了合成方式对反应体系活度积($a_{\text{Mg}^{2+}} a_{\text{OH}^-}^2$)及产物 XRD 图的影响。图2中的数据表明, 无论采用何种混合方式, 反应体系的活度积($a_{\text{Mg}^{2+}} a_{\text{OH}^-}^2$)始终大于 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的理论活度积(4.71×10^{-12}), 属于过饱和体系。与单注体系比较, 双注体系的活度积始终较低, 二者的差距随时间延长而逐渐增大。由结晶理论可知^[21]: 溶液中 $a_{\text{Mg}^{2+}} a_{\text{OH}^-}^2$ 活度积越低, 过饱和度越小, 生长速率越慢, 晶面发展越充分, 越有利于形成粒径较大、结晶较为完整、分散性较好的产物。依据图3所示的 XRD 分析结果, 以最强峰(101)面半峰宽为基准(以下晶粒度皆同), 采用晶粒度 Scherrer 计算公式^[22] $D_{hkl} = \frac{0.89\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta}$ (β_{hkl} : 半峰宽度; λ : 波长; θ : 入射角)得到产物的晶粒度。结果表明: 双注体系形成的产物的晶粒度(14.8 nm)明显大于单注

体系产物的晶粒度(14.0 nm)。



1: single-injection, 2: double-injection

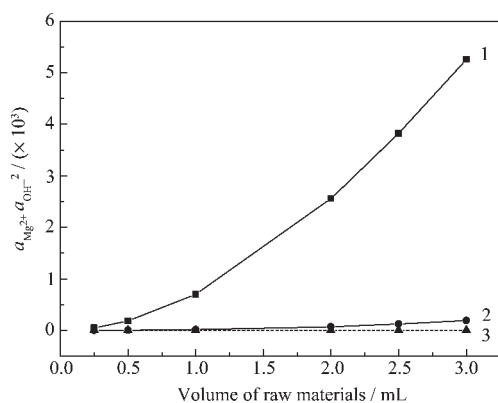
图3 合成方式对常温产物 XRD 图的影响

Fig.3 Influence of preparation ways on XRD patterns of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ formed at 25 °C

2.2 氯化钠浓度的影响

2.2.1 常温产物性能

双注衬底溶液氯化钠浓度对常温产物性能和形貌的影响分别示于表2及图4。双注实验条件: $\text{NaOH}: 3.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{MgCl}_2: 1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。随着氯化钠浓度的提高, 氢氧化镁的原生粒径逐渐增加而团聚



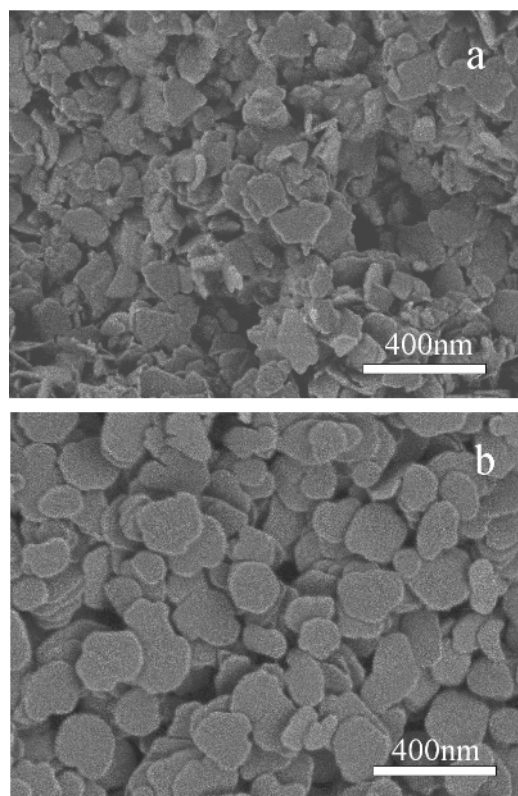
1: single-injection, 2: double-injection,

3: theoretical value of $a_{\text{Mg}^{2+}} a_{\text{OH}^-}^2$

图2 合成方式对反应体系活度积($a_{\text{Mg}^{2+}} a_{\text{OH}^-}^2$)的影响

Fig.2 Influence of preparation ways on the activity of

$a_{\text{Mg}^{2+}} a_{\text{OH}^-}^2$



NaCl concentration ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$): a: 0.86, b: 4.44

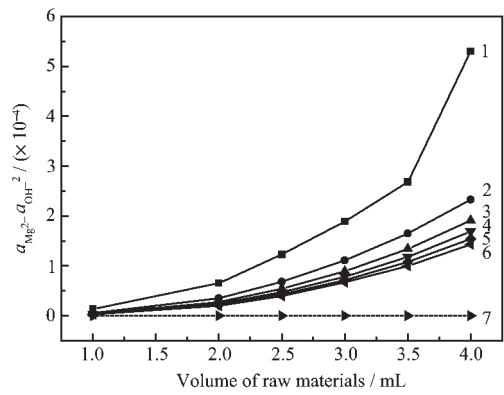
图4 氯化钠浓度对常温产物形貌的影响

Fig.4 Influence of NaCl concentration on the morphology of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ formed at 25 °C

表 2 氯化钠浓度对常温产物性能的影响

Table 2 Influence of NaCl concentration on properties of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ formed at 25 $^{\circ}\text{C}$

NaCl concentration / ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Half width of [101] peak /nm	Crystalline size / nm	Mean primary size / nm	Mean agglomeration size / nm	Ratio of the agglomeration size to the primary size	Mean thickness / nm
0.00	0.063	14.6	112.1	426.6	3.81	10.2
0.86	0.057	15.4	109.8	350.1	3.19	10.7
1.71	0.057	15.6	114.7	307.7	2.68	12.6
3.42	0.055	16.4	128.6	292.3	2.28	13.1
4.44	0.045	21.5	142.3	284.8	2.00	14.7



NaCl concentration ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$): 1: 0, 2: 0.86, 3: 1.71, 4: 2.56, 5: 3.42, 6: 4.44, 7: theoretical value of $a_{\text{Mg}^{2+}} \cdot a_{\text{OH}^-}^2$

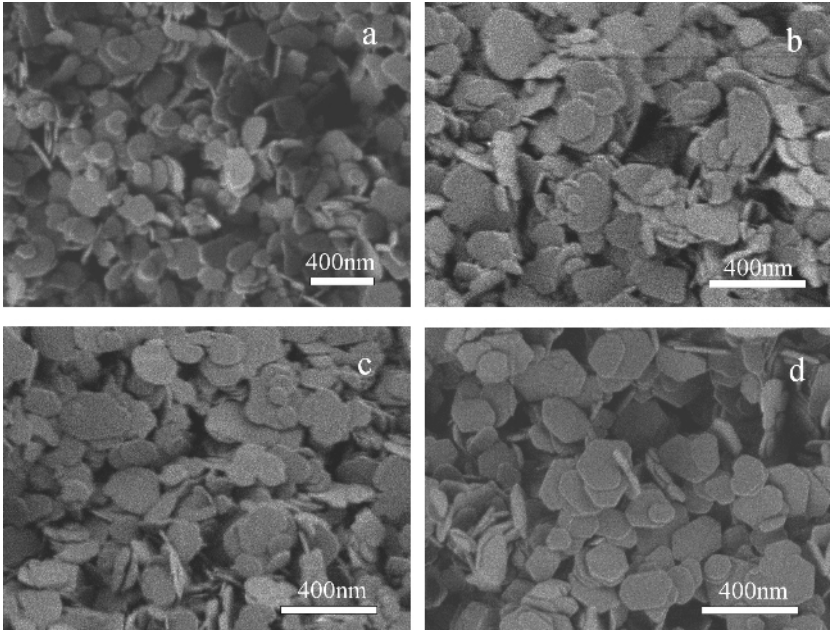
图 5 氯化钠浓度对反应体系活度积($a_{\text{Mg}^{2+}} \cdot a_{\text{OH}^-}^2$)的影响

Fig.5 Influence of NaCl concentration on the activity of $a_{\text{Mg}^{2+}} \cdot a_{\text{OH}^-}^2$

粒径依次减小。反应初始阶段,设体系无沉淀生成,不同浓度氯化钠溶液体系中 Mg^{2+} 与 OH^- 的活度积随原料加入量的变化规律如图 5 所示。随着氯化钠浓度的不断增加,溶液离子强度增大,活度积减小,过饱和度随之降低,使生成的氢氧化镁结构更完整,分散性提高。

2.2.2 水热产物性能

双注衬底溶液氯化钠浓度对水热产物性能的影响示于图 6 和表 3。常温合成条件:双注, MgCl_2 : $1.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, NaOH : $3.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。水热处理后氢氧化镁的六方片形状更规则,棱角更清晰,团聚粒径显著减小,这可能与水热条件下氢氧化镁的溶解-重结晶速度加快有关^[16]。随着衬底溶液氯化钠浓度的增加,氢氧化镁颗粒晶粒度增大,团聚粒径减小,说明提高衬底溶液氯化钠浓度有利于提高氢氧化镁的结晶程度,由此达到改善分散性的目的。



NaCl concentration ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$): a: 0, b: 1.71, c: 3.42, d: 4.44; hydrothermal condition: 120 $^{\circ}\text{C}$, 3.0 h

图 6 NaCl 浓度对水热产物形貌的影响

Fig.6 Influence of NaCl concentration on the morphology of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ formed after hydrothermal treatment

表 3 氯化钠浓度对水热产物性能的影响

Table 3 Influence of NaCl concentration on the properties of Mg(OH)₂ formed after hydrothermal treatment

NaCl concentration / (mol·L ⁻¹)	Half width of [101] peak / nm	Crystalline size / nm	Mean primary size / nm	Mean agglomeration size / nm	Ratio of the agglomeration size to the primary size	Mean thickness / nm
0.00	0.054	16.6	161.4	420.0	2.60	12.8
0.86	0.043	22.3	160.3	337.6	2.11	13.1
1.71	0.045	22.5	159.5	298.9	1.87	14.0
3.42	0.043	22.6	158.1	262.7	1.66	15.3
4.44	0.039	25.7	157.8	234.9	1.49	16.6

3 结 论

以氯化镁、氢氧化钠为原料,采用双注-水热法可制备高分散氢氧化镁纳米片。氢氧化镁的分散性与其结晶程度密切相关。采用双注方式或提高衬底溶液 NaCl 浓度均有利于降低反应体系的过饱和度,改善常温合成的氢氧化镁的结晶性和分散性;对常温产物进行水热处理可进一步提高产物的结晶性,形成形貌规则、粒径分布窄、分散良好的氢氧化镁纳米片。

参考文献:

- [1] JIA Xiu-Wei(贾修伟). *Nano Flame Retarding Materials*(纳米阻燃材料). Beijing: Chemical Industry Press, **2005**.209~249
- [2] Kobayashi Y, Nasu S, Tsubota S, et al. *Hyperfine Interactions*, **2000**,**126**(1/4):95~99
- [3] ZHANG Tian-Lin(张田林), LI Zai-Feng(李再峰). *Tanxingti* (China Elastomerics), **2004**,**14**(5):16~19
- [4] LI Hong-Qing(李洪庆), LI Guo-Chen(李国臣), LI Qing-Shan(李青山). *Huaxue Gongchengshi*(Chemical Engineers), **2000**, **2**:45~47
- [5] ZHANG Qi(张琦), HU Wei-Kang(胡伟康), ZHANG Li-Qun(张立群), et al. *Xiangjiao Gongy*(China Rubber Industry), **2004**,**51**:14~19
- [6] ZHANG Wen-Bo(张文博), WANG Bao-He(王宝和), ZHANG Wei(张伟). *Wujiyan Gongye*(Inorganic Chemicals Industry), **2004**,**36**(6):10~13
- [7] Kabashima H, Katou T K, Hattiori H. *Applied Catalysis A: General*, **2001**,**214**:121~124
- [8] ZHENG Hai-Tao(郑海涛), ZHANG Juan(张娟). *Liaoning Huagong*(Liaoning Chemical Industry), **2002**,**31**(1):1~3
- [9] Mitchell P C H, Wass S A. *Applied Catalysis A: General*, **2002**,**225**:153~165
- [10] DENG Shuang(邓双), LI Hui-Quan(李会泉), ZHANG Yi(张懿). *Cuihua Xuebao*(Chinese Journal of Catalysis), **2003**,**34**(10):744~750
- [11] Henrist C, Mathieu J P, Vogels C. *Journal of Crystal Growth*, **2003**,**249**:321~330
- [12] LIN Hui-Bo(林慧博), YIN Wang-Zhong(印万忠), NAN Li(南黎), et al. *Youse Kuangye*(Non-ferrous Mining and Metallurgy), **2003**,**19**(1):33~36
- [13] Yan C, Xue D, Zou L, et al. *Journal of Crystal Growth*, **2005**, **282**:448~454
- [14] SONG Yun-Hua(宋云华), CHEN Jian-Ming(陈建铭), GUO Fen(郭奋), et al. *Huagong Kuangwu Yu Jiagong*(Industrial Minerals and Processing), **2004**,**5**:19~23
- [15] DAI Yan-Lin(戴焰林), HONG Ling(洪玲), SHI Li-Yi(施利毅). *Shangha Daxue Xuebao*(Journal of Shanghai University(Natural Science Edition)), **2003**,**9**(5):402~404:409
- [16] XIANG Lan(向兰), JIN Yong-Cheng(金永成), JIN Yong(金涌). *Wuji Huaxue Xuebao*(Chinese J. Inorg. Chem.), **2003**,**19**(8):837~842
- [17] Yu J C, Xu A, Zhang L, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2004**,**108**:64~70
- [18] LI Zhi-Qiang(李志强), XIANG Lan(向兰), WEI Fei(魏飞), et al. *Huagong Xuebao*(Journal of Chemical Industry and Engineering(China)), **2005**,**56**(7):1349~1354
- [19] LIU Guang-Qi(刘光启), MA Lian-Xiang(马连湘), LIU Jie(刘杰). *Physical Property of Chemistry & Chemical Engineering Handbook*(化学化工物性手册(无机卷)). Beijing: Chemical Industry Press, **2002**.297
- [20] YAO Yun-Bin(姚允斌), XIE Tao(解涛), GAO Ying-Ming(高英敏). *Handbook of Physical Chemistry*(物理化学手册). Shanghai: Science & Technology Press of Shanghai, **1985**.752
- [21] ZHANG Ke-Cong(张克丛). *Crystal Growth*(晶体生长). Beijing: Science Press, **1981**.222~223
- [22] WANG Ying-Hua(王英华). *Foundation of X-ray Technology*(X 光衍射技术基础). Beijing: Press of Atomic Energy, **1993**.264~265