

水热介质对氢氧化镁晶体生长的影响

李秋菊, 刘华彦, 卢晗锋, 谢 晶, 郑敏珠, 陈银飞

(浙江工业大学 绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地, 浙江 杭州 310032)

摘要:以含氯化镁废液和氨水直接沉淀制备的工业级氢氧化镁为原料, 经过水热处理制备氢氧化镁阻燃剂, 重点考察以纯水、氨水、氢氧化钠和碳酸钠为水热介质对氢氧化镁晶体生长的影响. 采用了扫描电镜(SEM), X 射线衍射分析(XRD), 全自动氮物理吸附仪(BET)和激光粒度仪等对水热改性的氢氧化镁进行表征分析, 结果表明原料氢氧化镁经过水热处理后, 在一定程度上都可以改善氢氧化镁晶体的形貌和团聚, 其中以 4.0 mol/L 氢氧化钠溶液和 1.0 mol/L 碳酸钠溶液作为水热介质, 改性后的 $Mg(OH)_2$ 最好. 同时探讨不同水热介质下氢氧化镁晶体生长机理.

关键词:水热介质; 氢氧化镁; 阻燃剂

中图分类号: TQ132.2

文献标识码: A

文章编号: 1006-4303(2007)04-0389-05

Effects of hydrothermal solvents on $Mg(OH)_2$ crystals

LI Qiu-ju, LIU Hua-yan, LU Han-feng, XIE Jing, ZHENG Min-zhu, CHEN Yin-fei

(The Breeding Base of the State Key Laboratory of Green Chemistry Synthesis Technology,

Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

Abstract: Using the common magnesium hydroxide obtained by precipitation of the wastewater containing magnesium chloride and ammonia as a raw material, the flame retardant $Mg(OH)_2$ was produced by hydrothermal method. The influence of several hydrothermal solvents on the crystal growth of $Mg(OH)_2$ was investigated. The hydrothermally modified products were characterized by Scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD), Laser granularity, and nitrogen adsorption (BET) measurements. The results showed that the morphology and aggregation of $Mg(OH)_2$ crystals were improved greatly by hydrothermal solvents such as pure water, $NH_3 \cdot H_2O$, NaOH and Na_2CO_3 ; while the preferable effect was achieved in 4.0 mol/L NaOH and 1.0 mol/L Na_2CO_3 hydrothermal solutions. The growth mechanisms of $Mg(OH)_2$ crystals in different hydrothermal solvents were also discussed.

Key words: hydrothermal solvent; magnesium hydroxide; flame retardant

0 前 言

作为无机添加型阻燃剂, 氢氧化镁具有阻燃、抑

烟、无毒、热稳定性高等优点而成为研究热点^[1-11]. 常温合成的氢氧化镁多为无定形, 易团聚, 在材料中分散性能差^[5,6], 不能满足高品质阻燃材料的要求.

采用水热技术对常温合成的氢氧化镁进行晶化

收稿日期: 2007-02-02

基金项目: 浙江省科技厅重点基金资助项目(2006C21079)

作者简介: 李秋菊(1977-), 女, 河北承德人, 硕士研究生, 主要从事无机材料合成. 通讯联系人: 陈银飞教授, E-mail: yfchen@zjut.edu.cn.

处理,利用水热条件下高温高压水溶液能使常温常压下难溶的氢氧化镁溶解度提高的特点,可以改善颗粒的晶型和粒径分布,使其更易于与有机材料复合^[4,11-15].

水热改性除通常使用的纯水溶剂外,还常加入其它的物质以进一步提高其溶解度^[12,14].氢氧化镁水热改性时可用的溶剂很多,如 NaOH, MgCl₂, NH₄Cl, KOH, EDTA 等.其中 KOH 和 EDTA 价格较高,而 MgCl₂ 和 NH₄Cl 腐蚀性较强,所以常用 NaOH 作为水热介质^[8].目前,很多研究者^[16-18]都只考察了不同浓度的 NaOH 溶液作为水热介质对样品的影响.为此,有必要系统的考察纯水、氨水、氢氧化钠和碳酸钠作为水热介质对样品晶型和粒径分布的影响,并探讨水热介质的作用机理.

1 实验部分

1.1 原料

实验所用的氢氧化镁原料是利用含氯化镁废液和氨水直接沉淀制备的,由浙江联大化工有限公司提供.原料形貌和粒径分布测试(图 1(a, b))表明,原料颗粒大部分为不规则片状,且片状物之间大多呈团聚状态,比表面积 24 m²/g,表观粒径分布在 1 μm 和 30 μm.

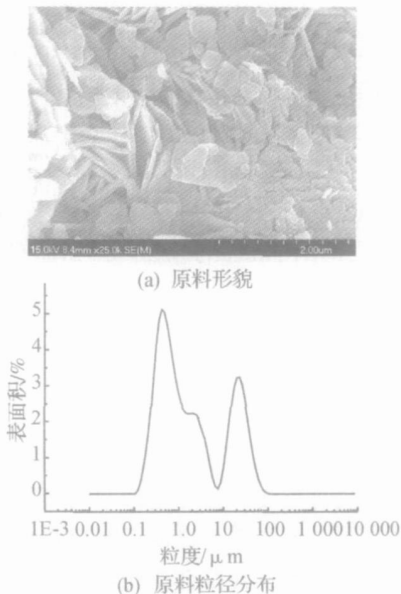


图 1 氢氧化镁原料的形貌和粒径分布图

Fig. 1 Morphology and size distribution of Mg(OH)₂ as raw materials

1.2 实验方法

实验采用内衬聚四氟乙烯、容积 100 mL 的水热反应釜,釜内有磁力转子,可在磁力搅拌器的带动下转动,采用自动控温仪控制反应温度.

将 3.5 g 氢氧化镁、70 mL 水热介质和一定量的表面改性剂置于水热反应釜中,密封后加热到 200 °C 恒温 4 h,反应结束后自然冷却到室温,过滤、洗涤、干燥,得到最终产品.

1.3 形貌及粒径分析

采用日本 Hitachi 公司 S-4700 型场发射扫描电镜测定样品的表面形貌,场发射电压 15.0 kV;采用 Thermo ARL SCINTAG X TRA 型号 X 射线衍射仪测定样品的晶体结构,铜靶 K α ,功率 40 kV \times 45 mA,步幅 0.04°,步扫时间 0.148 s,扫描速率 5 °/min,扫描范围 10°~85°;采用 ASAP2020 全自动氮物理吸附仪,在 150 °C 预处理 4 h 测定样品比表面积;采用 Malvern UK 2000 激光粒度仪测定产品的表观粒度.

2 结果与讨论

2.1 纯水、氨水、氢氧化钠和碳酸钠溶液中氢氧化镁的水热改性

在纯水溶剂中对氢氧化镁进行水热改性,产物形貌如图 2(a)所示,除很少部分微粒外,产物大多数仍为不规则片状,且呈花瓣状团聚状态.由于水热过程中高温高压作用,分子运动加剧,促进了氢氧化镁的溶解,使晶体进行结构重组,片状晶体的厚度明显增加.

以氨水、NaOH 和 Na₂CO₃ 作为水热介质对氢氧化镁进行改性,结果(图 2(b, c, d))表明水热处理后产物的团聚状态有所改善,由紧密的花瓣状变为叠加的六角型片状.其中 NaOH 改性后的样品分散性最好,棱角最分明;氨水改性后的样品不是规则的六方片状,呈圆片状,有些团聚;而 Na₂CO₃ 改性后的样品是规则的六方厚片状,但均匀性比较差.这是因为高温高压水热过程中,水的介电常数、粘度下降,而电离常数增大,极大地改善了化学反应活性^[4,9,11]的缘故.氢氧化镁属于六方系结构,晶体结构属于 CdI₂ 型化合物,具有层状结构,为六方最紧密堆积,形成了 Mg(OH)₆⁴⁻ 八面体结构^[4,20],水热溶剂中的 OH⁻ 参与了 Mg(OH)₆⁴⁻ 生长单元的形成.由于不同水热溶剂产生了不同的杂质离子,使得

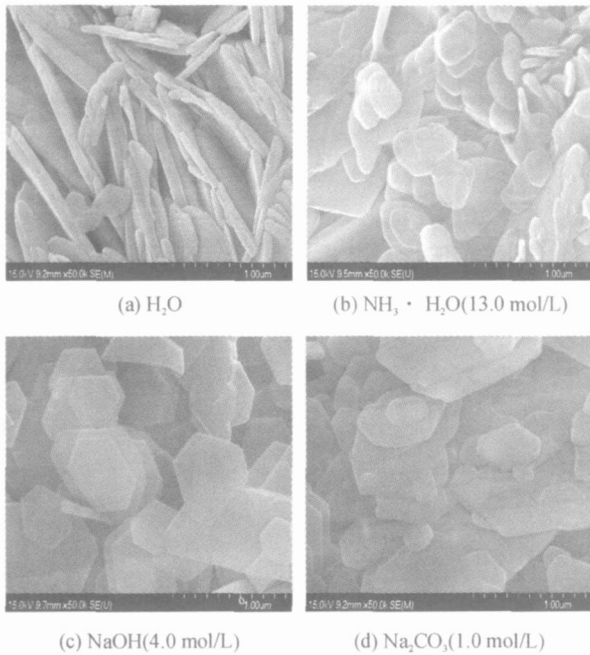


图2 纯水、氨水、氢氧化钠和碳酸钠介质改性氢氧化镁的形貌

Fig. 2 Morphology of magnesium hydroxide on H_2O , $NH_3 \cdot H_2O$, $NaOH$ and Na_2CO_3 aqueous solution as hydrothermal solvents

样品改性效果差异很大。

对比氢氧化镁改性前后的 XRD 谱图(图 3),可以看出,水热改性前后氢氧化镁的晶体衍射峰位均未发生变化,说明氢氧化镁的晶格结构在水热改性前后保持不变。在衍射峰强度方面,改性后晶体的非极性面(001)峰强 I_{001} 比原料的 I_{001} 有很大的变化,但不同水热介质改性后的峰强差别不大,其中,纯水和碳酸钠改性后(001)衍射峰最高,这说明改性后晶体表面(001)晶面暴露增多。根据文献[5],(001)晶面是氢氧化镁晶体极性较弱的晶面,(001)面暴露越多,晶体极性越弱,更易于与有机材料混熔。

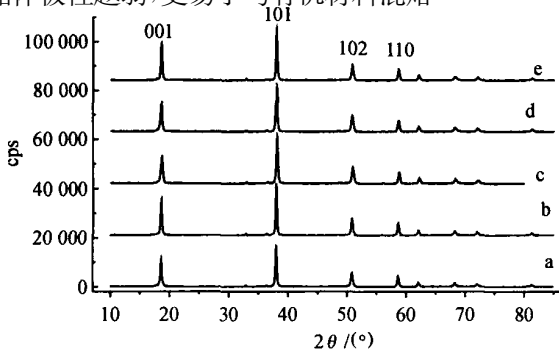


图3 氢氧化镁改性前后的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD of the modified magnesium hydroxide

2.2 氢氧化钠浓度对氢氧化镁水热改性的影响

研究发现,氢氧化钠浓度为 1.0 mol/L 时,产物为不规则片状,且大小不均,晶体的连生和团聚现象严重(图 4(a)). 氢氧化钠浓度增加到 2.0 mol/L 时,产物粒趋向均匀,可见提高 $NaOH$ 溶液浓度有利于晶体的水热生长(图 4(b)). 氢氧化钠浓度达到 4.0 mol/L 时,产物为规则的六方片状,粒度分布均匀,并且晶体厚度增大(图 4(c)). 根据文献[11, 19], $Mg(OH)_2$ 的水热改性是溶解-结晶过程,即晶体的重结晶过程^[20], 粒径较小的颗粒比表面积较大,反应活性较高,在水热处理过程中不断溶解,然后以一定的方式沉积在大颗粒表面,导致粒径逐渐长大. $NaOH$ 浓度越高,晶体溶解度越低,在结晶过程中,被溶解的 $Mg(OH)_2$ 重新在大颗粒表面生长的速度越慢,此时体相向表面的扩散效应可以忽略,从而使大颗粒表面各个方向生长速度一致,晶体发育完善. 由此可见,在实验范围($1 \sim 4.0 \text{ mol/L}$)内,氢氧化钠浓度越高越好, 4.0 mol/L $NaOH$ 溶液作为水热介质,粒度分布均匀,分散性最好。

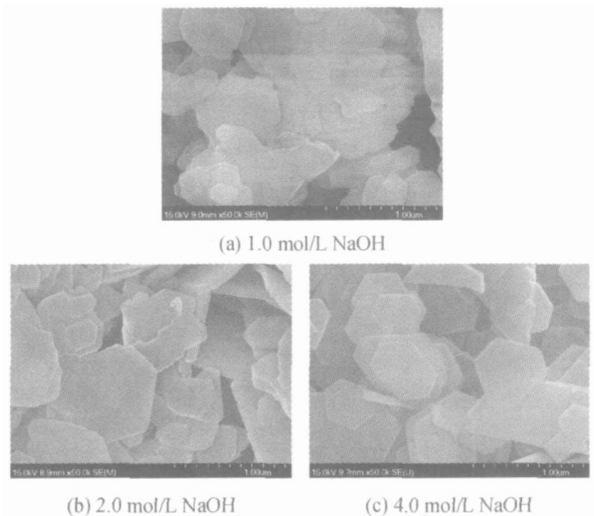


图4 不同浓度氢氧化钠溶液作为水热介质时的氢氧化镁形貌

Fig. 4 Effects of $NaOH$ concentrations on the morphology of hydrothermal products

从图 5 可以看出不同氢氧化钠浓度下氢氧化镁的衍射峰位置没有发生变化,说明其晶格结构没有变化。

为了更准确地判断晶体的衍射峰强变化情况,根据图 5 计算了不同浓度氢氧化钠作为水热介质时氢氧化镁主要晶面的晶粒度(表 1). 结合表 1 可以看出,随着氢氧化钠浓度的提高,样品的晶粒度增

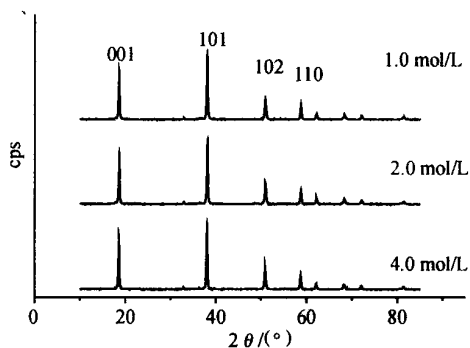


图 5 不同浓度氢氧化钠溶液改性的氢氧化镁 XRD 图

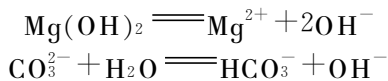
Fig.5 XRD of magnesium hydroxide in different NaOH hydrothermal solutions

表 1 不同浓度氢氧化钠时氢氧化镁各个晶面的晶粒度、表观粒度和比表面积

Table 1 Crystal data, grain sizes and specific surface areas of magnesium hydroxide on different NaOH concentrations

NaOH 改性剂浓度 / (mol · L ⁻¹)	衍射峰位置 2θ / (°)	米勒常数	半峰宽 / (°)	晶粒度 ²⁾ / nm	表观粒度 ¹⁾ / μm	比表面积 / (m ² · g ⁻¹)	A
1.0	18.5	001	0.251 9	31.60	23.946	6.930 5	656.2
	38	101	0.227 7	36.49			
	58.6	110	0.208 3	43.25			
2.0	18.5	001	0.236 1	33.71	23.815	7.361 9	661.0
	38	101	0.230 6	36.03			
4.0	110	0.229 8	39.20				
4.0	18.5	001	0.235 8	33.75	23.034	8.074 7	596.9
	38	101	0.215 3	38.59			
	58.6	110	0.199 6	45.13			

注:1) 由激光粒度仪分析;2) 根据 XRD 半峰宽, 利用谢乐公式计算



碳酸钠产生的 OH⁻ 促进了溶解的氢氧化镁重新结晶, 但同时也引入了杂质离子 Na⁺, HCO₃⁻ 和 CO₃²⁻. 在六方最紧密堆积中, 仍有大约 25.95% 的空隙, 溶液中存在的杂质离子可能被选择性吸附到晶体内部, 导致结晶过程中不均匀偏析, 造成晶体局部晶胞常数的变化, 在晶体构造的不同部位产生局部不均匀的应力, 造成了位错缺陷^[20], 使得改性后的氢氧化镁晶体不是规则的六方片状. 相比较而言, 当碳酸钠的浓度为 1.0 mol/L 时, 晶体的发育和分散性最好.

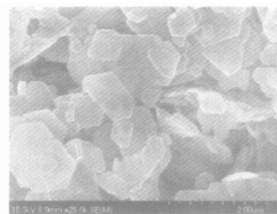
3 结论

(1) 采用纯水、氨水、NaOH 和 Na₂CO₃ 作为水

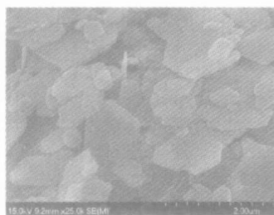
大, 表观粒径减少, 导致其比表面积增大. 如果以 $A = \frac{\text{表观粒度}}{\text{平均晶粒度}}$ 表示晶体的团聚程度(平均晶粒度, 以晶体(101)面为准, 根据谢乐公式计算), 可以看出, 当氢氧化钠浓度为 4.0 mol/L 时, 晶体的团聚程度最低即分散性最好. 这正好验证了图 4 的结论.

2.3 碳酸钠浓度对氢氧化镁水热改性的影响

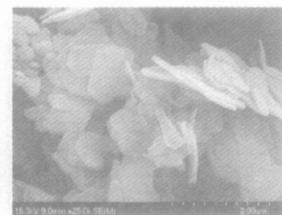
当碳酸钠浓度为 0.5 mol/L 时, 产物为不规则片状, 晶体连生现象严重(图 6(a)). 随着碳酸钠浓度的提高, 晶体由不规则的片状逐渐变成一种特殊的六方片状, 但粒径均匀性比较差(图 6(b)), 当碳酸钠的浓度达到 2.0 mol/L 时, 产物团聚严重(图 6(c)). 这是因为在碳酸钠作为水热介质时, 存在如下反应:



(a) 0.5 mol/L Na₂CO₃



(b) 1.0 mol/L Na₂CO₃



(c) 2.0 mol/L Na₂CO₃

图 6 不同浓度的碳酸钠溶液作为水热介质时氢氧化镁的形貌

Fig.6 Effects of Na₂CO₃ concentrations on the morphology of hydrothermal products

热溶剂在一定程度上都可以改善氢氧化镁的形貌和团聚,其中以NaOH作为水热溶剂可得到规则的六方片状晶体,粒径均匀。

(2) 不同浓度的NaOH溶液作为水热介质,1.0 mol/L和2.0 mol/L NaOH溶液改性时,样品都有不同程度的连生现象,其中以4.0 mol/L NaOH溶液改性后样品的形貌最规则、粒径最均匀。

(3) 不同浓度的Na₂CO₃溶液作为水热介质,1.0 mol/L Na₂CO₃溶液改性后氢氧化镁形貌最规则,但粒径不均匀。

参考文献:

- [1] 郭如新. 透过国外氢氧化镁阻燃剂的发展看中国[J]. 精细与专用化工, 1999, 15: 13-16.
- [2] SANGCHEOL K. Flame retardancy and smoke suppression of magnesium hydroxide filled polyethylene[J]. Journal of Polymer Science (Part B): Polymer Physics, 2003, 41 (9): 936-944.
- [3] XU Hui, DENG Xinrong. Preparation and properties of super-fine Mg(OH)₂ flame retardant[J]. Trans Non-Ferrous Met Soc China, 2006, 16: 488-492.
- [4] HERNIST C, MATHIEU J P, VOGELS C, et al. Morphological study of magnesium hydroxide nanoparticles precipitated in dilute aqueous solution[J]. J Cryst Growth, 2003, 249: 321-330.
- [5] 吴会军, 向兰, 金涌. 高分散氢氧化镁粉体的制备及其影响因素[J]. 无机材料学报, 2004, 19(5): 1181-1185.
- [6] 向兰, 吴会军, 金涌. 阻燃型氢氧化镁制备技术评述[J]. 海湖盐与化工, 2001, 30(5): 1-4.
- [7] VENKTESH S S, ANANDS P, VISHWAS G P. Intensification of precipitation using narrow channel reactors: Magnesium hydroxide precipitation[J]. Ind Eng Chem Res, 2005, 44: 5500-5507.
- [8] RODORICO G, CLAUDIO B, DEI L G, et al. Nanoparticles of Mg(OH)₂: Synthesis and application to paper conservation[J]. Langmuir, 2005, 21: 8495-8501.
- [9] HSU J P, ANCA N. Preparation of submicron-sized Mg(OH)₂ particles through precipitation[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspect, 2006, 262: 220-231.
- [10] SAIN M, PARK S H, SUHARA F, et al. Flame retardant and mechanical properties of natural fibre-PP composites containing magnesium hydroxide[J]. Polymer Degradation and Stability, 2004, 83: 363-367.
- [11] JIMMY C Y, XU Anwu, ZHANG Lizhi, et al. Synthesis and characterization of porous magnesium hydroxide and oxide nanoplates[J]. J Phys Chem B, 2004, 108: 64-70.
- [12] 许涛, 尤军. 水热法制备阻燃型氢氧化镁新工艺研究[J]. 无机盐工业, 2004, 36(2): 19-20.
- [13] 赵伟, 叶虹, 范维缩, 等. 阻燃剂用氢氧化镁超细粉体的水热制备[J]. 山东大学学报: 理学版, 2005, 40(6): 77-82.
- [14] 闫修川, 马培华, 李法强, 等. 水热法制备阻燃剂氢氧化镁的工艺研究[J]. 海湖盐与化工, 2005, 34(6): 24-26.
- [15] LV Jianping, QIU Longzhen, QU Baojun. Controlled growth of three morphological structures of magnesium hydroxide nanoparticles by wet precipitation method[J]. J Cryst Growth, 2004, 267: 676-684.
- [16] 金永成, 向兰, 金涌. 溶液组成对氢氧化镁水热改性的影响[J]. 海湖盐与化工, 2002, 31(1): 1-4.
- [17] 关云山, 王成玲, 戴杰, 等. 不同形貌氢氧化镁的化学合成及影响因素[J]. 无机盐工业, 2006, 38(6): 1-4.
- [18] 向兰, 金永成, 金涌. 氢氧化钠溶液中氢氧化镁的水热改性[J]. 过程工程学报, 2003, 3(2): 116-120.
- [19] 向兰, 金永成, 金涌. 氢氧化镁的结晶习性研究[J]. 无机化学学报, 2003, 19(8): 837-842.
- [20] 周志朝, 蔡文永, 朱永花, 等. 结晶学[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 1997.

(责任编辑: 刘 岩)