

# 特殊形貌 MgO 材料的研究

李法强, 凌宝萍, 刘玉胜, 乌志明, 马培华  
(中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008)

**摘要:** 科技的发展、进步对材料的要求越来越高, 随之而来的是各种特殊功能的复合材料的问世。作为复合材料, 增强改性添加剂的特殊形貌 MgO 材料也获得了长足的发展。系统介绍了晶须 MgO、纳米 MgO 及其他特殊形貌 MgO 的用途和制备方法。指出盐湖镁资源的综合利用和可持续发展并兼顾环境保护是今后研究开发的方向。

**关键词:** 特殊形貌; MgO; 晶须; 纳米  
**中图分类号:** O614.22      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1008-858X (2004) 01-0023-11

## 0 引言

材料是科技发展的基础, 伴随着现代科技的发展, 人们对高强度、高模量、耐高温、抗氧化的复合材料的需求也越来越多, 再加上人们对无机盐类的结构和性能认识的深入, 以及现代无机合成技术、有机金属化学和复合材料化学的发展, 纤维状、层状、片状和超细粒体等无机物已经被广泛应用于材料的改性和高性能复合材料的制备等方面。随着陶瓷、橡胶、塑料、航空航天材料的发展, 以及掺杂, 复合等技术的进步, 镁系列的晶体材料, 特别是 MgO 晶体材料在材料领域的应用越来越广, 用量也越来越大, 尤其是特殊形貌的 MgO 的应用, 越来越受到国内外的广泛关注, 国内外的专家学者也纷纷在此领域开展了大量的研究开发工作。

特殊形貌的 MgO, 主要是指 MgO 晶须、微晶或 MgO 超细颗粒等不同于一般颗粒尺寸的 MgO, 因其特殊的颗粒形貌, 对材料的影响大大异于普通颗粒的影响。当这种特殊形貌的

MgO 掺杂在本体材料形成复合材料时, 复合材料表现出远远优于本体材料的物理化学性能, 如强度、硬度、韧性、微波吸收性能, 甚至这种特殊形貌的 MgO 本身就表现出特殊的光、电、热、化学或力学等特性<sup>[1]</sup>。

在检索查阅大量文献的基础上, 本文总结论述了特殊形貌 MgO 的研究, 并对该领域的研究方向进行预测, 抛砖引玉。

## 1 MgO 晶须

晶须, 通常被定义为具有很高长径比 (即 L/d 不小于 10) 的纤维状单晶, 其化学本质是单晶体。由于它的放大外形呈纤维状, 类似于人的胡须, 故称为晶须。晶须的大小没有明确而严格限制, 一般认为是长度在 10~10 000 μm (典型的为 1 000 μm) 之间, 直径在 0.01~100 μm 之间<sup>[2]</sup>。晶须是一种具有高强度、高弹性模量的低维晶体, 是一种新型复合材料增强素材。早在 1574 年, 晶须就已见诸报道。本世纪 50 年代 Herring 和 Galt 证明了某些晶须的长度接近于完整晶体的理论长度, 由此引发了

表 1 MgO 晶须与其他无机晶须物性指标的比较

Table 1 Character comparison of MgO whisker and other inorganic whiskers

| 名称                                  | 碱式硫酸镁                                                                   | 氧化镁               | 硼酸镁                                           | 石膏                  | 碳酸钙               |
|-------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|-------------------|-----------------------------------------------|---------------------|-------------------|
| 分子式                                 | MgSO <sub>4</sub> · <sup>5</sup> Mg(OH) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O | MgO               | Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaSO <sub>4</sub>   | CaCO <sub>3</sub> |
| 分子量                                 | 466.02                                                                  | 40.31             | 150.23                                        | 136.14              | 100.09            |
| 纤维直径/ $\mu\text{m}$                 | ~1.0                                                                    | 0.5~5.0           | 0.2~1.0                                       | 1.0~2.0             | 0.5~1.0           |
| 纤维长度/ $\mu\text{m}$                 | 10~100                                                                  | 200~2000          | 10~100                                        | 30~150              | 20~30             |
| 相对密度                                | 2.3                                                                     | 3.58              | 2.91                                          | 3.0                 | 2.86              |
| 表观密度/( $\text{g}/\text{cm}^3$ )     | 0.1                                                                     | 0.1               | 0.15                                          |                     | 0.2~0.3           |
| 比表面积/( $\text{m}^2/\text{g}$ )      | 10                                                                      |                   |                                               |                     | 7                 |
| 拉伸强度/MPa                            |                                                                         | 980               | 3920                                          | 2058                |                   |
| 弹性率/GPa                             |                                                                         |                   |                                               | 264.6               | 176.4             |
| 莫氏硬度                                |                                                                         |                   |                                               | 5.5                 | 2.96              |
| 熔点/ $^{\circ}\text{C}$              |                                                                         | 2800              | 1360                                          | 1450                |                   |
| 耐热性/ $^{\circ}\text{C}$             | 300                                                                     | 1600              | 1000                                          | 1000                | 900               |
| 热膨胀率/( $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ) |                                                                         | 13.5              |                                               |                     | 2.6~5.0           |
| 吸油量/( $\text{mL}/100\text{g}$ )     | 500                                                                     |                   |                                               |                     | 50                |
| 绝缘性/ $\Omega\cdot\text{cm}$         |                                                                         | $1\times 10^{17}$ | $3\times 10^8$                                | $3.3\times 10^{15}$ |                   |

人们对晶须的极大兴趣。随着单晶纤维高强度的发现，晶须成了这一时期主要的纤维研究对象<sup>[3]</sup>。

晶须不仅可用作增强剂、补强剂、添加剂、阻燃剂、抗凝剂、隔热材料、过滤材料等等，而且近年来晶须在光，电，磁方面的应用也日益活跃。晶须以其特有的微米级结构显示出比普通纤维具有良好的高强度、耐热性、耐水性等优异性能<sup>[2,3]</sup>。一般来讲，晶须增强的复合材料的强度要比玻璃纤维增强的复合材料的强度高数倍，如 MgO 晶须/聚丙烯复合材料在拉伸强度、弯曲模量方面增加了 2 倍多，阻燃性方面提高了 35%<sup>[4]</sup>，表 1 列出了 MgO 晶须与其他无机晶须在物理性能指标方面的比较。

MgO 晶须具有优异的性能，很适合作为复合材料的强化材料。制备 MgO 晶须的方法有很多种，着重介绍以下几种：MgO 升华—凝化法、镁蒸汽氧化法、镁盐水解法、镁盐与卤化物反应法、水合碳酸镁分解法、尖晶石分解法和水合碱式硫酸镁系分解法。

1. 1 MgO 升华—凝华法

MgO 升华—凝华法是一种晶须 MgO 的物理制备方法<sup>[5]</sup>。将普通 MgO 在真空状态下加热到 2 000 $^{\circ}\text{C}$ ，MgO 就会升华，将 MgO 的升华

气体导出，控制冷却速度有利于 MgO 晶体的生长，凝华的 MgO 就是晶须 MgO。该方法能够一步制得 MgO 晶须，但因为普通 MgO 的纯度不高，导致所得 MgO 晶须的纯度也不高，而且 MgO 晶须的长径比也较低。该方法在研究 MgO 晶须的生长机理时应用较多。

1. 2 镁蒸汽氧化法

镁蒸汽氧化法主要是利用镁的蒸汽和氧气、水蒸气等氧化剂在 1 500~2 000 $^{\circ}\text{C}$  的高温条件下发生氧化反应，控制升温速度和降温速度，得到 MgO 晶须。包括镁蒸汽直接氧化法和 MgO 还原—氧化法两种方法<sup>[6,8]</sup>。镁蒸汽直接氧化法就是在高温状态和惰性气体保护下 Mg 以蒸汽的形式与水蒸汽反应，生成 MgO 晶须。MgO 还原—氧化法是利用还原 MgO 得到的镁的蒸汽作为中间体，在惰性气体保护下和氧气、水蒸汽等在高温条件下发生氧化反应，得到 MgO 晶须。还原剂一般采用 H<sub>2</sub>、C、CO、W、Al、Al 的合金等。

以 MgO 和 Al 反应为例<sup>[8]</sup>，在图 1 所示的装置中，电子级的 MgO 粉首先和 90% 粒度小于 45 $\mu\text{m}$  的 Al 还原剂反应生成 Mg 的蒸汽，镁蒸汽释放出之后与氧化剂反应，生成 MgO 晶须。反应温度不同，惰性保护气氛中镁蒸汽、氧气或水蒸气的分压不同，升温 and 降温的速度

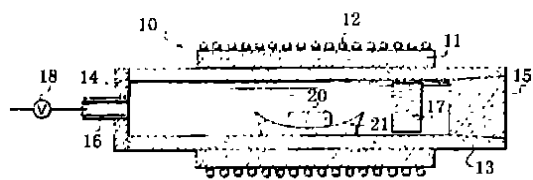


图 1 MgO 和 Al 为原料合成 MgO 晶须的装置  
Fig.1 Apparatus for producing MgO whisker with MgO and Al

10 合成装置, 11 电加热炉, 12 电加热丝, 13 耐火管, 14 耐火管开口端, 15 耐火管封闭端, 16 保护气体通气管, 17 耐火块, 18 通气阀, 20 MgO 和 Al 的混合料块, 21 耐火舟

不同, 所得的晶须的性质和长径比也不一样, 该法所得晶须的一般长度一般为 40mm, 直径为 25 $\mu$ m。

1.3 MgCl<sub>2</sub> 气相水解法

该法所用的镁盐主要是无水 MgCl<sub>2</sub><sup>[9]</sup>, 该无水 MgCl<sub>2</sub> 可以用 KCl·MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、NH<sub>4</sub>Cl·MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 脱水的方法得到, 也可以在 HCl 或 CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 气氛保护下由 MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 直接脱水制得<sup>[10]</sup>。该法的原理是: MgCl<sub>2</sub> 在蒸汽分压很低的情况下, 与水蒸汽发生水解, 并在高温情况下沿晶向定向生长, 从而得到 MgO 晶须。在用氩气作保护性气体和载气的情况下, MgCl<sub>2</sub> 被加热成气态, 于 1 300℃左右有过量水蒸汽存在的气氛中, 发生水解反应, 得到 MgO 晶须和副产物 HCl。氩气的通气速率在 50~400mL/min, MgCl<sub>2</sub> 蒸汽分压控制在 0.2~0.3KPa, 水蒸汽分压控制在 0.2~9.0KPa, 但是该法得到的晶须长度较短, 仅为 100 $\mu$ m 左右。

1.4 镁盐与卤化物反应法

镁盐与卤化物反应制备 MgO 晶须的方法是最近十几年才兴起的, 该方法的优点是对设备和气氛的要求降低了许多, 是一个比较简便的方法之一。采用的镁盐有 MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, KCl·MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, NH<sub>4</sub>Cl·MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, MgSO<sub>4</sub>, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 等, 卤化物一般是碱金属、碱土金属的卤化物, 其中尤以 KCl 为最佳, 它们主要起助熔剂的作用, 以降低镁盐的熔融温度<sup>[11~15]</sup>。镁盐

与卤化物反应可以在马福炉、蒸汽炉中进行, 也可以在熔炉中进行。以 MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 和 KCl 在管式空气熔炉中反应为例说明<sup>[11]</sup>, 按 MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O/KCl=0.5~2.0 的比例将原料混合均匀, 放入陶瓷或刚玉等的耐热器皿中, 原料装填的体积不能超过器皿容积的 50%, 将装填原料后的器皿放入熔炉中, 首先在 200~500℃下脱水 0.2h, 然后在 850℃下保持 4h, 在加热过程中, 控制升温速度缓慢升温, 并通入含有 0.001~0.01mol/L 水蒸汽的空气, 反应结束后在器皿壁上可以看到生成的毛刷状的晶须, 所得的晶须形貌非常优良, 长度为在 30~200 $\mu$ m 之间, 如图 2 所示。

如果将 MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 和 KCl 等摩尔比混合, 在图 3 所示的小型工业化装置 2 中先在 500℃进行充分脱水预处理, 然后将混合物加入到晶须生长炉 4 加热至熔融状态, 然后通入含 0.001mol/L 水蒸汽的空气。最后会在反应容器的下部得到长度为 0.1~0.8mm, 直径为 2~10 $\mu$ m 的晶须, 如图 4<sup>[14]</sup>。该装置已经被日本三菱矿业水泥株式会社用来生产批量的 MgO 晶须。

1.5 水合碳酸镁分解法

所谓 MgCO<sub>3</sub> 分解法, 就是以水合碳酸镁为原料, 如 MgCO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O、MgCO<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O, 加热分解制得 MgO 晶须<sup>[16]</sup>。在这几种原料中, MgCO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O 制得的 MgO 晶须的纯度和长径比最好。首先把原料通过成型技术压制成针状体, 控制加热速度缓慢升温, 最后在 1 600℃的温度条件下保持 1 h, MgCO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O 发生分解, 释放出结晶水和 CO<sub>2</sub>, 得到 MgO 晶须, 所得的晶须长度为 50~150 $\mu$ m, 直径 2~5 $\mu$ m。

1.6 尖晶石分解法

在图 5 所示的坩埚中, 高温加热把尖晶石(MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)熔融, 加热升温过程中通入含少量水蒸汽的富氧空气, 控制通气速度 1L/min, 在熔融体上方悬挂 MgO 基体片, MgO 晶须就在其表面生长, 晶须的直径 5~20 $\mu$ m, 长度在 10mm 以下<sup>[17]</sup>; 另 1 外将尖晶石和方镁石混

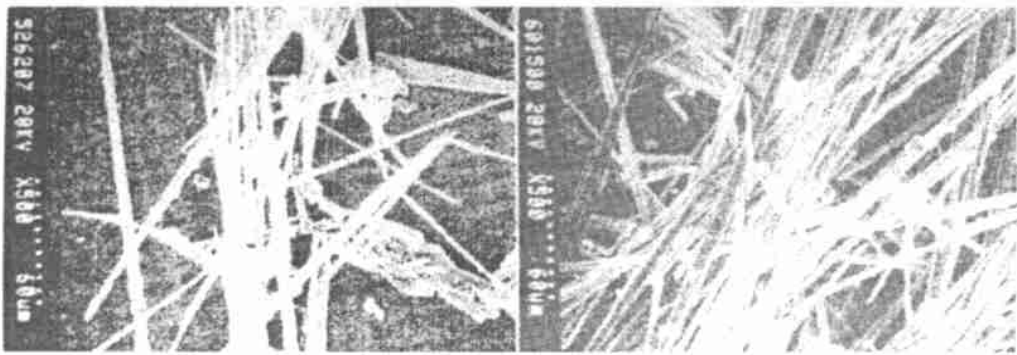


图 2 以  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{KCl}$  为原料制得的  $\text{MgO}$  晶须的 SEM 照片

Fig.2 SEM photograph of  $\text{MgO}$  whisker produced with  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{KCl}$

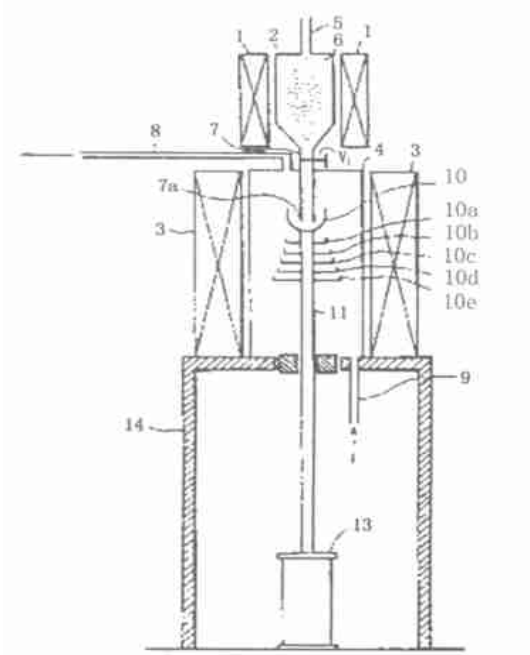


图 3  $\text{MgO}$  晶须小型工业化生产装置

Fig.3 Small industrial equipment for producing  $\text{MgO}$  whisker

1 预处理加热器,2 预处理炉,3 晶须生长炉  
加热器,4 晶须生长炉,5 排气管,6 原料,7 进料  
管,8 排气管,9 进气管,10 反应器,11 支撑轴,12a  
~12e 晶须生长器,13 支撑底座,14 支撑台架

合,在隧道式反应炉中进行加热反应,也可以制得  $\text{MgO}$  晶须,但长度比前一种方法短一半。

1.7 水热合成—分解法

水热合成法是无机合成化学的重要组成部分,它是溶剂热合成的最主要部分,是指在一定温度(100~1 000℃)和压强(1~100MPa)条件

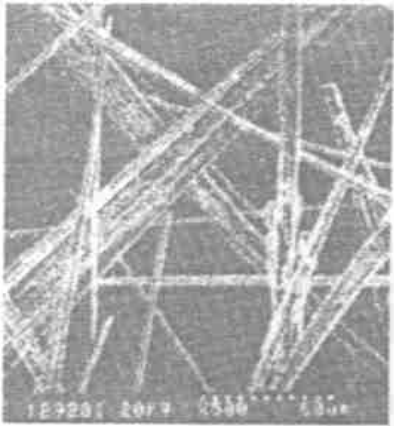


图 4  $\text{MgO}$  晶须的 SEM 照片

Fig.4 SEM photograph of  $\text{MgO}$  whisker

下利用溶液中物质化学反应所进行的合成。它能够使在高温下分解的物相在水热的低温条件下晶化生成,控制温度、压力、溶液等条件,有利于生长极少缺陷、取向优良的完美晶体,合成的产物结晶度高,易于控制产物的晶体粒度<sup>[18]</sup>。

水热合成法目前有两种方法:一是  $\text{MgO}$  粗矿—酸水热法<sup>[19]</sup>,二是  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ — $\text{MgSO}_4$  水热法<sup>[2]</sup>。 $\text{MgO}$  粗矿—酸水热法就是用含有 80% 以上  $\text{MgO}$  的各种镁矿物作原料,与工业酸(盐酸、硫酸、硝酸等)反应,使其溶解,并向其中加入乙醇或部分碱,去除不溶物及杂质,在高压水热反应釜中,通入  $\text{O}_2$  后,在操作压力 10~15kg/ $\text{cm}^2$ ,温度 180~300℃ 下处理 1~1.5h,生成经过滤洗涤后,在 1 100~1 200℃ 下煅烧,即得到  $\text{MgO}$  晶须。另一种方法是将  $\text{MgSO}_4$  和  $\text{NaOH}$  或  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  和  $\text{MgSO}_4$  等混合,在图 6 中的高压水

热反应釜中保持压力  $3\sim 8\text{kg}/\text{cm}^2$ , 温度  $130\sim 170^\circ\text{C}$  下处理, 生成的中间体经过滤洗涤后, 在  $1\,000\sim 1\,100^\circ\text{C}$  下煅烧, 即得到纯度超过 99% 的  $\text{MgO}$  晶须。该中间体是  $\text{MgSO}_4\cdot 5\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  晶须, 经高温煅烧后分解, 其晶型仍然保持原状。

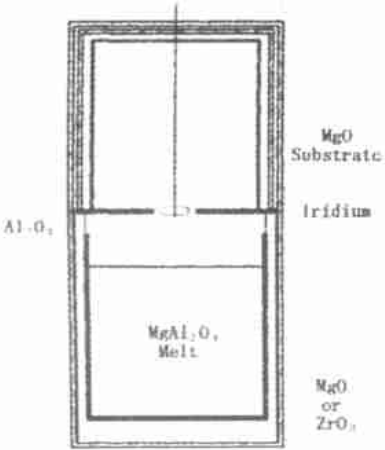


图 5 尖晶石分解制备  $\text{MgO}$  晶须的装置  
Fig.5 Apparatus for producing  $\text{MgO}$  whisker by decomposing spinel

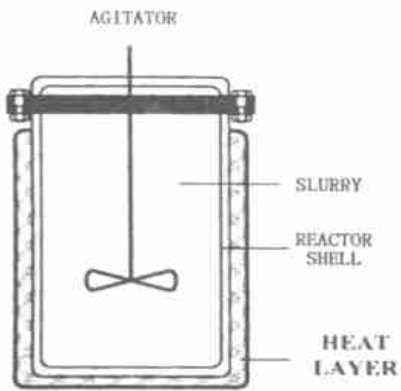


图 6 水热合成用高压反应釜  
Fig.6 Elevated-pressure reactor for hydrothermal synthesis

初步统计我国年产塑料已达 800 万 t, 常用的塑料增强改性材料有碳酸钙细粉、陶土粉、滑石粉、玻璃纤维等, 用量是塑料基体的 5%~20%。晶须的耐热性、绝缘性、耐碱性、稳定性和补强性等性质都远远优于常用材料, 如果十分之一的塑料添加 10% 的晶须, 在塑料中  $\text{MgO}$  晶须的年用量就高达 8 万 t, 所以  $\text{MgO}$  晶须材料的研究与开发前景非常广阔<sup>[4]</sup>。

就上述几种方法而言, 从原料、设备、工艺路线的合理性等方面考虑, 水热合成—分解法是比较好的方法, 如果能够利用盐湖卤水与盐湖开发过程中副产的  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  为原料直接进行  $\text{MgO}$  晶须的生产, 则对盐湖资源的综合利用和镁系特殊形貌  $\text{MgO}$  的研究开发有重要的现实意义和社会意义。且我国盐湖镁资源储量丰富, 而且还处在开发的起步阶段, 前景无限而潜力巨大。

## 2 纳米 $\text{MgO}$

纳米  $\text{MgO}$  具有不同于本体材料的热、光、电、力学、化学等特殊性能, 广泛应用于高级陶瓷材料、电气绝缘材料、医学和航空材料、化妆品、香粉、油漆、橡胶填充剂、气体吸附剂、催化剂载体等领域, 有着广阔的应用前景和巨大的经济潜力。纳米  $\text{MgO}$  超微粒子与高聚物等的复合材料具有良好的微波吸收系数, 在超微结构陶瓷材料的制备过程中, 主体粉中掺杂  $\text{MgO}$  可获得高质量的陶瓷材料<sup>[20-28]</sup>。

纳米  $\text{MgO}$  合成方法有: 气相法、金属醇盐水解法、溶胶—凝胶法、均匀沉淀法、白云石碳化法和固相合成法等。

### 2.1 气相法

在  $700^\circ\text{C}$  以上, 在图 7 的耐火管中通惰性气体蒸发金属镁, 再于  $800\sim 1\,600^\circ\text{C}$  下在 0.2~3min 中内将镁蒸汽氧化, 并分离  $\text{MgO}$ , 从而得到烧结性能优良, 纯度  $\geq 99.9\%$  的纳米  $\text{MgO}$  粉, 粒度小于 30nm, 回收率达 90%。但该方法的主要缺点是所需的原料不易得, 成本高, 不利于实现工业化生产<sup>[20-21]</sup>。

### 2.2 金属醇盐水解法

以  $\text{Mg}$  和醇类化合物反应, 制得镁醇盐, 然后水解, 煅烧, 得到纳米  $\text{MgO}$ 。例如:  $\text{Mg}$  与  $\text{CH}_3\text{OH}$  发生反应, 得到  $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$  在  $100^\circ\text{C}$  水解得到  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , 在  $350^\circ\text{C}$  煅烧即得纳米  $\text{MgO}$  细粉<sup>[20]</sup>。

反应的分子式为:



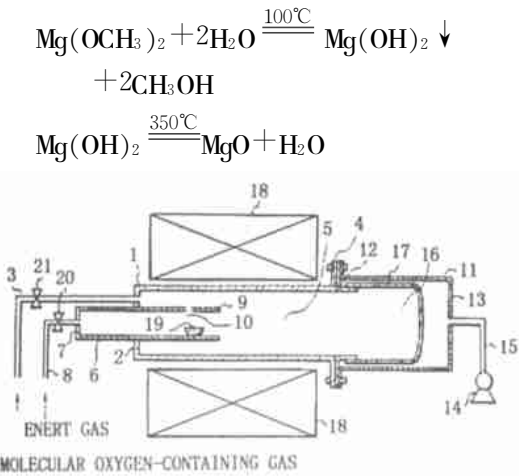


图 7 气相法制备纳米 MgO 的装置

Fig.7 Apparatus for producing nanometer MgO with Gas method

1 高温管,2 高温管封口端,3 通气管,4 高温管开口端,5 纳米 MgO 反应区,6 镁蒸汽反应管,7 反应管封口端,8 通气管,9 反应管开口端,10 镁蒸汽产生区,11 纳米 MgO 收集管,12 收集管开口端,13 收集管封口端,14 真空泵,15 真空管,16 纳米 MgO 收集区,17 滤网,18 高温电炉,19 金属 Mg,20—21 气体控制阀

2.3 溶胶—凝胶法

该方法采用的思路是将生成的  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  凝胶利用冷冻时冰的膨胀阻止颗粒进一步的团聚,辅助手段是向生成的  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  凝胶中加入高分子分散剂<sup>[22]</sup>。

以  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  为原料,采用在 95~98℃ 下  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  分解产生的  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  做沉淀

剂,以  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  作反应介质,同时在反应过程中加入聚乙二醇 (PEG),N,N-二甲基酰胺 (DMF),最后得到的是  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  的凝胶。反应生成的  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  凝胶采取多次冷冻—离心甩干,然后在 500℃ 下焙烧 3h,得白色粉末纳米 MgO。XRD 分析结果表明为立方晶系,TEM 分析说明团聚程度很低,效果较好。图 8 即为制得的纳米 MgO,平均粒径为 26nm,团聚程度低,属于立方晶系。由于  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  分解的速度较慢,从而有效地控制了  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  沉淀的生成速度,使晶体颗粒细且均匀;有机相乙醇作反应介质,可以尽可能的降低颗粒表面的吸附水,降低聚集程度;溶液一直处于沸腾状态,这不仅起到搅拌作用,而且气泡的成长和撞击也在一定程度上阻止了颗粒的聚集;加入的 PEG 吸附在胶粒表面,将胶粒间非桥联羟基和吸附水遮蔽,降低了粒界间的表面张力,控制了颗粒的团聚;加入 DMF,因其表面张力较小( $3.6 \times 10^{-5} \text{ kJ/m}^2$ ),可滞留在  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  凝胶孔中,降低了毛细管力,使得凝胶在干燥过程中毛细管塌陷大为减轻,防止了颗粒的团聚;同时,有机大分子在胶粒间产生位阻作用,阻碍胶粒聚集长大,有效地改善了胶粒尺寸。冷冻是利用冰凝固时的膨胀力,使原来相互靠近的胶粒胀开,加上冰的生成使胶粒的位置被固定,从而防止粒子在干燥过程中的聚集。焙烧是制备纳米 MgO 非常关键的一步,温度不能过高,否则容易引起 MgO 颗粒间的团聚,而过低不能使  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  完全分解;在焙烧过程中,PEG,DMF 全部分解。

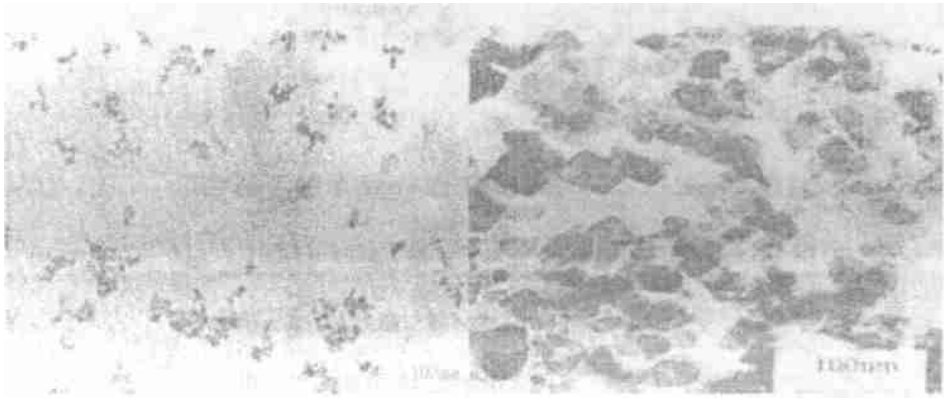


图 8 纳米 MgO 粉末的 TEM 照片

Fig.8 TEM photograph of nanometer MgO powder

(C)1994-2022 China Academic Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

2.4 均匀沉淀法

均匀沉淀法是指反应物在各部分的环境相同溶液体系中连续不断的产生出目标沉淀的方法。利用均匀沉淀法制得的纳米 MgO 分散性好, 粒子形状为球形, 粒度分布均匀, 不同的原料和操作条件制备的纳米 MgO 平均粒径在 20~60nm 之间。均匀沉淀法所采用的原料为镁盐和具有缓释作用的沉淀剂, 镁盐有:  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  等, 缓释作用的沉淀剂有:  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  等。有时也采用碳酸盐如  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  作沉淀剂<sup>[23-28]</sup>。下面以  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  等为例说明。

将  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  分别溶解在去离子水中, 配成  $\text{MgCl}_2$  浓度为 1.2mol/L,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  浓度为 4.2mol/L, 混合均匀后在 125℃ 的温度下反应 4h, 制得  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  沉淀物, 然后将其过滤, 洗涤直到无  $\text{Cl}^-$  为止。再用含表面活性剂的乙醇溶液或水溶液浸洗  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  沉淀并过滤, 在真空度为  $6.8 \times 10^5 \text{Pa}$ , 温度为 80℃ 的真空干燥器中干燥 1h; 控制温度为 430℃, 煅烧 4h, 即可得纳米 MgO 粉体, 如图 9 所示。图 10 为纳米 MgO 的制备流程图。

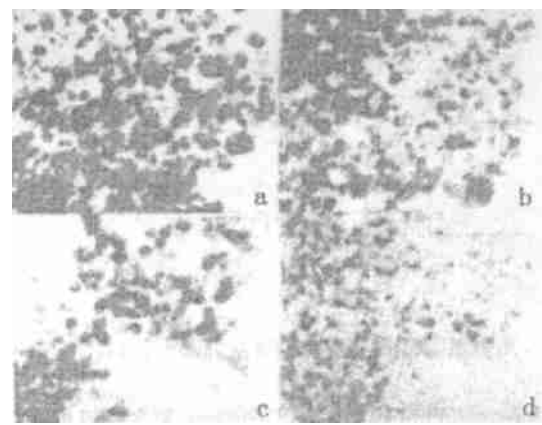


图 9 纳米 MgO 的 TEM 照片(放大 50 000 倍)  
Fig.9 TEM photograph of nanometer MgO powder( $\times 50\,000$ )  
a. 用去离子水洗涤, 粒径为 30~50nm  
b. 用 0.5% 的表面活性剂水溶液洗涤, 粒径为 25~45nm  
c. 用 0.6% 的表面活性剂乙醇溶液洗涤, 粒径为 35~45nm  
d. 用 2.0% 的表面活性剂乙醇溶液洗涤, 粒径为 15~20nm

2.5 白云石碳化法

白云石经 900~1 100℃ 煅烧得白云灰, 白云灰用 80~90℃ 热水进行消化, 除渣, 配制成含 11~12g/L 的 MgO 的灰乳。灰乳用含 30%~40%  $\text{CO}_2$  的混合气体进行碳化, 所得浆液经过滤得到约含 9g/L 的 MgO 的重镁液。在不同的条件下对重镁液进行热解、干燥和煅烧, 得到纳米 MgO 产品。图 11 所示为流程图<sup>[29]</sup>。

MgO 的粒径往往取决于前驱物片状水合碱式碳酸镁 ( $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) 的粒径。最佳的实验条件是在 3~7min 之内将重镁液升温至 90℃ 进行热解, 所得的碱式碳酸镁粒度最小, 分布最均匀, 经煅烧得到纳米 MgO 的粒度也最小。碱式碳酸镁的热分解温度和煅烧时间也是影响 MgO 粒径的主要因素。实验证实 550℃ 煅烧 1h, 碱式碳酸镁已基本分解完全。考虑到反应速度应适当提高煅烧温度, 但温度过高又容易引起 MgO 的烧结, 使产品晶粒长大、表面积下降、活性降低。特别是在 1 000℃ 以上煅烧, 这种现象比较明显, 故选择 900℃ 以下分解较好, 图 12 为纳米 MgO 的 SEM 照片。

另外, 提高煅烧时的升温速度, 可使样品在远高于其分解温度下分解, 晶体解离快, 有时呈爆裂性分解, 成为多晶, 得到的产品粒度小且分散较好。

该法的特点是原料易得, 方法比较简便。估计水镁石等富含镁的盐湖矿石也可用此法进行纳米 MgO 的开发与生产。

2.6 固相合成法

固相合成法, 尤其是室温固相合成法, 是近年来发展起来的一种新的合成方法。用该方法合成纳米 MgO 时, 克服了传统液相法存在的颗粒容易团聚的缺点, 并且具有反应无需溶剂, 产率高, 反应条件容易掌握等优点, 是一种有潜力的纳米材料合成方法<sup>[1]</sup>。

典型的合成纳米 MgO 的原料是草酸和醋酸镁。称取  $\text{Mg}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  各 4g, 混合均匀后置于研钵中, 一经研磨, 立刻有  $\text{AcOH}$  放出。充分研磨 2h 后, 在 80℃ 温度下烘干 4h, 得到前驱物  $\text{MgC}_2\text{O}_4$ 。前驱配合物在

600℃热分解 3h, 得到产物纳米 MgO。结果表明, 固相法得到的纳米 MgO 为立方晶系结构, 平均粒径为 15nm, 如图 13。固相合成法所得的

纳米 MgO 的平均粒径比一般液相合成法所得的产物都要小(一般液相沉淀法得到的纳米 MgO 的平均粒径在 30~60nm 之间)。

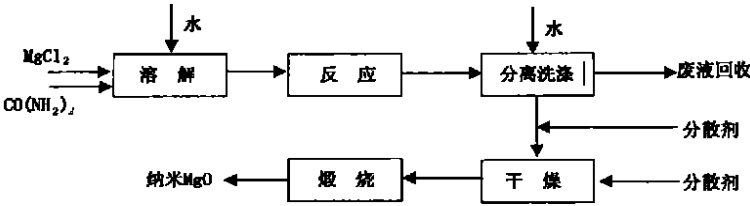


图 10 均匀沉淀法纳米 MgO 的制备流程图

Fig.10 Flowchart of preparing nanometer MgO by the homogenous precipitation method

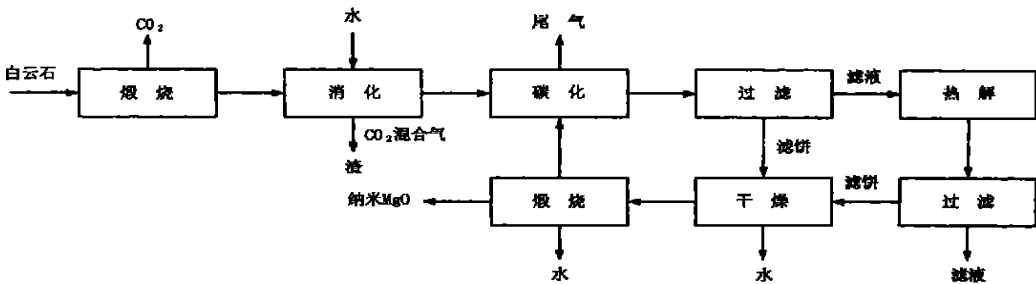


图 11 白云石碳化法纳米 MgO 的制备流程图

Fig.11 Flowchart of preparing nanometer MgO by the dolomite-carbonation method

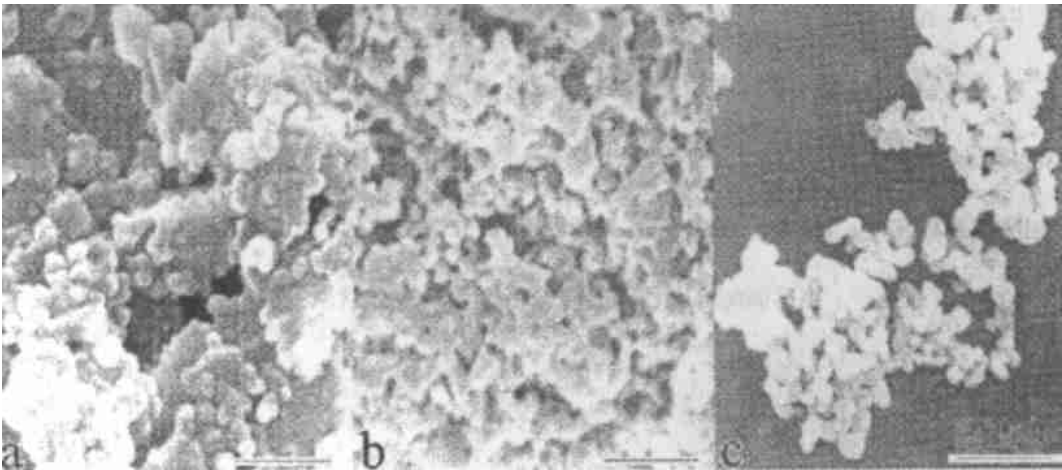


图 12 纳米 MgO 的 SEM 照片

Fig.12 SEM photograph of nanometer MgO

- a. 100℃热解, 850℃煅烧(bar=2μm)
- b. 100℃热解, 850℃煅烧, 快速升温, (bar=2μm)
- c. 90℃热解, 850℃煅烧, 快速升温, (bar=500μm)

### 3 其他特殊形貌 MgO

#### 3.1 微晶 MgO

碳酸盐矿物常形成于中低温热液矿床, 而该矿床的形成温度和压力条件与中低温水热合成条件一致, 所以采用水热法合成了  $\text{MgCO}_3$ , 并

据此制得了微晶  $\text{MgO}$ <sup>[30]</sup>。  
将  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和  $\text{H}_2\text{O}$  按一定物质的量比配成含镁 2.8% 的实验卤水, 将所配卤水 1 450 mL 与 94.5 g  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  混合封入容积为 2 000 mL 的不锈钢高压反应釜中, 在 120℃ 下搅拌反应 10 h, 得到微晶  $\text{MgCO}_3$ , 在 600℃ 下煅烧 2 h, 得到的产物就是微晶  $\text{MgO}$ , 直径在 10 μm 左右。如图 14 所示。

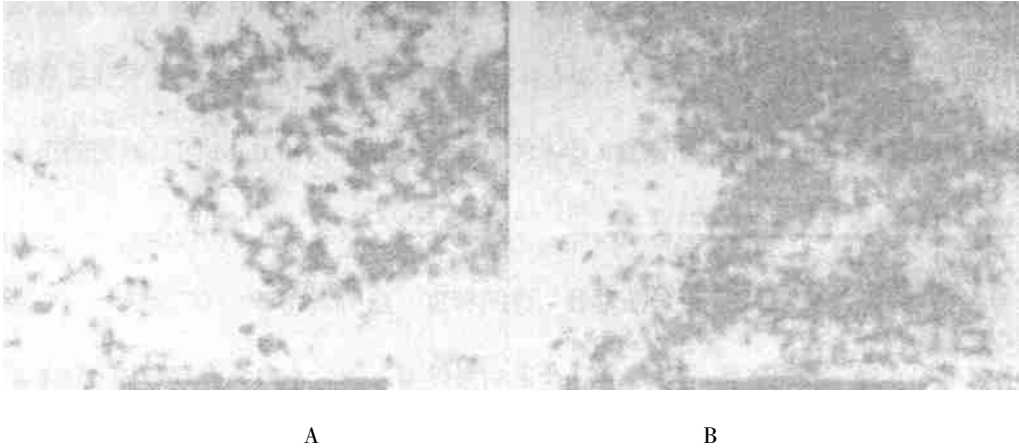


图 13 纳米  $\text{MgO}$  的 TEM 照片  
Fig. 13 TEM photograph of nanometer  $\text{MgO}$  powder  
A. 一般液相法所得纳米  $\text{MgO}$ , 粒径为 30~60 nm  
B. 固相法所得纳米  $\text{MgO}$ , 粒径为 15 nm 左右

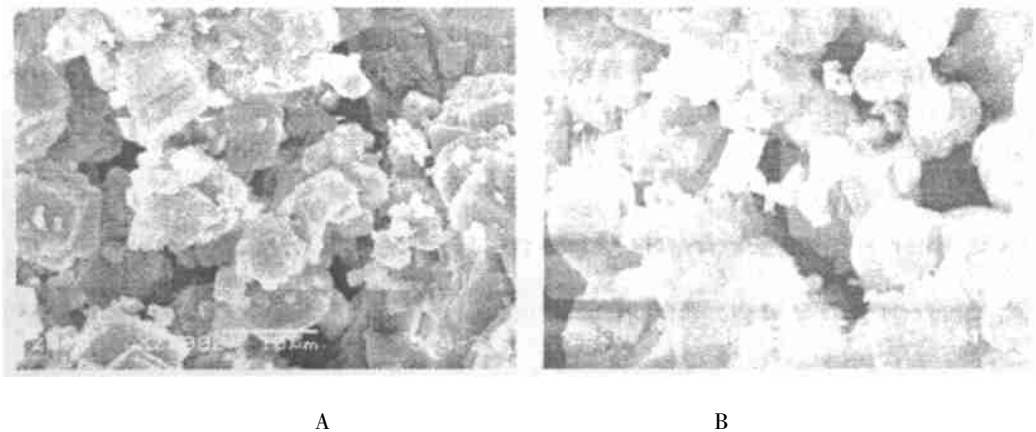


图 14 微晶  $\text{MgCO}_3$  (A) 和  $\text{MgO}$  (B) 的 SEM 照片  
Fig. 14 SEM photographs of micro-crystal  $\text{MgCO}_3$  (A) and  $\text{MgO}$  (B)

#### 3.2 多孔棒状 MgO

多孔性  $\text{MgO}$  微粒具有特殊的骨架型结构, 具有很大的比表面积, 可以承载大量催化剂, 且分散性良好, 催化活性高, 因而是优良的催化剂载体, 也可以作为特殊气体的吸附材料。

选用纯度较高的  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , 制成含 8 g/L 的  $\text{MgO}$  浆液, 用高纯  $\text{CO}_2$  进行碳酸化反应, 得到  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$  水溶液, 在 30~50℃ 保温 2~5 h, 得到针状晶体。过滤后将其分散于去离子水中, 升温至 70~90℃, 保温一定时间后, 针状晶体  $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  转化为棒状水合碱式碳酸镁。固

液分离后将水合碱式碳酸镁冷冻至-20℃以下,真空干燥,将上述产物于700~900℃煅烧,

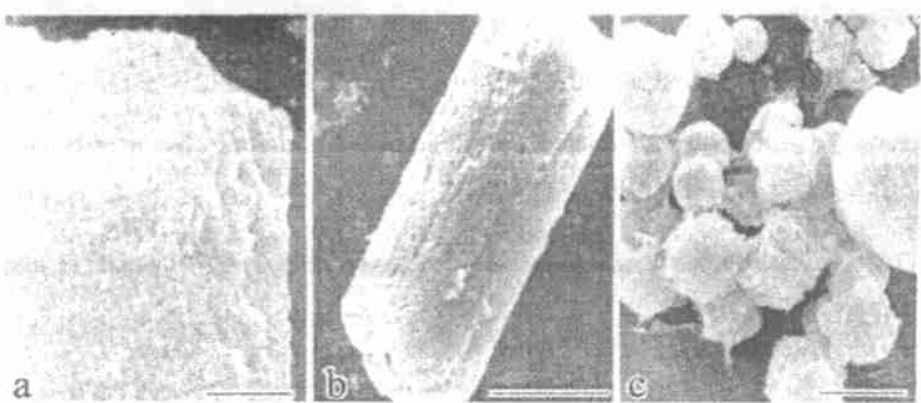


图 15 各种 MgO 的 SEM 照片

Fig.15 SEM photographs of MgO

- a. 纳米 MgO 聚集体 (bar=500nm)
- b. 多孔棒状 MgO (bar=5μm)
- c. 片状 MgO 聚集体 (bar=5μm)

即得到多孔棒状 MgO。

决定 MgO 微观形态的主要因素是 MgCO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O 的生长条件、转化温度及煅烧温度。Mg (HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 水溶液的浓度愈小,温度愈高,则 MgCO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O 的粒径愈大。反之,Mg (HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 水溶液的浓度愈大,温度愈低,则 MgCO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O 的粒径愈小。但粒径过小,不易制备多孔性 MgO,而是得到纳米 MgO 聚集体。如图 15 所示。

4 总结与展望

随着材料科学的发展,特殊形貌的 MgO 显示出越来越强劲的发展势头,在国家加大西部开发力度的前提下,发展镁盐精细产品,研发特殊形貌的 MgO 是大势所趋。如何着眼于资源综合利用,研发出切实可行的生产工艺,并兼顾环境保护和盐湖资源的可持续发展,是当前工作的重点。我国是一个盐湖分布极广的国家,盐湖镁资源非常丰富,仅青海的盐湖区内,就储存着 25 亿 t MgCl<sub>2</sub>,12 亿 t MgSO<sub>4</sub><sup>[32]</sup>,加之当地丰富的石油、天然气、水电资源,青海必将成为中国乃至世界的重要镁基地。

参考文献:

[1] 廖莉玲,刘吉平·固相法合成纳米氧化镁[J].精细化工,2001,18(12):696-698.

[2] 魏钟晴·镁基硫酸盐晶须 MOS 的水热合成及其物理化学性能表征[D].中科院青海盐湖所,1996.

[3] 李武,靳治良,张志宏·无机晶须材料的合成与应用[J].化学进展,2003,15(4):264-274.

[4] 袁俊生,刘燕兰·大有发展前途的海洋无机盐晶须材料[J].盐湖盐与化工,2000,29(2):5-7.

[5] 周相廷,张兴利,陈汝芬,等·氧化镁晶须的制备[J].河北师范大学学报(自然科学版),1997,21(1):76-82.

[6] Shintani Ryochi·Magnesia whisker and its formation thereof [P]. Japan: JP5 105423, 1993.

[7] Yamaguchi Akira·Production of magnesia whisker [P]. Japan: JP5132400, 1993.

[8] Marshall H·Norwalk, Watkins·Method of making magnesium oxide fibers [P]. United State:US3371993, 1968.

[9] Hayashi S., Saito H·Growth of magnesia whiskers by vapor phase reaction [J]. J. Crystal growth, 1974, 24-25: 345-349.

[10] Long Guangming, Ma Peihua·The reaction of MgCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O with CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub> [J]. Thermochimica Acta, 2003, 403, 231-235.

[11] Nishiyama Atsushi·Production of magnesia whisker [P]. Japan: JP1308899, 1989.

[12] Nishiyama Atsushi·Production of magnesia whisker [P]. Ja-

pan: JP1313399, 1989.

[13] Nishiyama Atsushi· Magnesia whisker and its production of [P]· Japan: JP1313400, 1989.

[14] Ohinata Yoshihiro· Production of magnesia whisker and device thereof [P]· Japan: JP2083299, 1990.

[15] Nishiyama Atsushi· Production of magnesia whisker [P]· Japan: JP2149499, 1990.

[16] Meier Andreas, Grill Michael· Process for manufacturing fibrous magnesium oxide [P], PCT Int., Appl.: WO9114659, 1991.

[17] Cockayne B., Filby J. D· The growth of MgO crystal from the vapor [J]· J. Crystal growth, 1971, 9: 340—345.

[18] 徐如人, 庞文琴· 无机合成与制备化学[M]· 北京: 高等教育出版社, 2001.

[19] 吴华武, 张克铨· 制备氧化镁晶须的工艺和设备[J]· 功能材料, 1995, 26(2): 177—179.

[20] 周连江, 乐志强, 等· 无机盐工业手册[M]· 第二版, 北京: 化学工业出版社, 1996.

[21] Waichi Kobayashi, Kozaburo Yoshida, Hideaki Igarashi· Process and apparatus for producing a high purity magnesia fine powder [P]· United States: US4545975, 1985.

[22] 朱亚先, 曾人杰, 刘新锦, 等· MgO 纳米粉制备及表征[J]· 厦门大学学报(自然科学版), 2001, 40(6): 1256—1259.

[23] 杨荣臻· 纳米级氧化镁团聚和解团聚行为的研究[J]· 陕西师范大学学报(自然科学版), 2002, 30(1): 83—85.

[24] 张进· 超细粉体氧化镁的合成[J]· 化学工程, 1999, 27(2): 34—37.

[25] 张进· 纳米氧化镁合成工艺条件的研究[J]· 无机盐工业, 1999, 31(2): 3—5.

[26] 张进, 王志奎, 任跃辉, 等· 纳米氧化镁的合成[J]· 陕西师范大学学报(自然科学版), 1999, 27(1): 82—84.

[27] 王延辉· 高视容比氧化镁的工艺研究[J]· 贵州化工, 1998, 1: 24—25.

[28] 王路明· 石灰卤水法制备超细氧化镁的研究[J]· 海湖盐与化工, 2001, 30(1): 21—24

[29] 刘宝树, 胡庆福, 张丽君, 等· 白云石碳化法制备氧化镁的微观形态[J]· 电子显微学报, 2001, 20(4): 306—307.

[30] 乌志明, 李法强, 马培华· 水热合成微晶菱镁矿研究[J]· 无机化学学报, 2003, 19(8): 896—898.

[31] 翟学良, 高文玲, 王建广, 等· 多孔性氧化镁的制备与 SEM 分析[J]· 电子显微学报, 2001, 20(4): 315—316.

[32] 张彭熹, 张保珍, 唐渊, 等· 中国盐湖自然资源及其开发利用[M]· 北京: 科学出版社, 1999.

Study on MgO with Special Configurations

LI Fa-qiang, LING Bao-ping, LIU Yu-sheng, WU Zhi-ming, MA Pei-hua  
(Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China)

**Abstract:** The development of modern science and technology has put on a stress on the need of materials, which, at the same time, brings about numerous composite materials with various special functions. As one of the reinforcing modification additives of composite materials, MgO with special shapes and appearances has witnessed great progress. The paper presents a systematic description of the usage and preparation of MgO whisker, nano-MgO, and other special MgO materials. The author proposed that the R&D of salt lake magnesium resources should face an orientation of comprehensive utilization, continuable development, as well as environmental protection.

**Key words:** Special configuration; MgO; Whisker; Nanometer