

碱式氯化镁和氧化镁晶须的制备与表征

王在华^{1,2}, 冯刚^{1,2}, 孙庆国¹, 全宏毅³

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 西宁 810008; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049;
3. 青海省化工设计研究院有限公司, 西宁 810008)

摘要:以活性氧化镁和氯化镁为原料在水热条件下合成了碱式氯化镁晶须。碱式氯化镁晶须热解后形貌保持得很好, 得到氧化镁晶须。制得的晶须长度在200 μm左右, 直径约0.5 μm。采用X射线衍射仪、扫描电镜、热重分析仪表征碱式氯化镁和氧化镁晶须, 探讨了各个工艺条件对产物的影响。实验结果表明, 碱式氯化镁晶须的最佳工艺条件为: 反应时间8~12 h, 搅拌速率初始在500 r·min⁻¹左右, 120 min时调为1000 r·min⁻¹, 氧化镁与氯化镁的物质的量之比0.10~0.15, 氯化镁溶液的浓度4.0 mol·L⁻¹以上, 反应温度150~200 °C, 反应釜的填充度50%~80%。在此条件下制得了形貌良好的碱式氯化镁晶须。

关键词: 碱式氯化镁; 氧化镁; 晶须; 水热; 氯化镁

中图分类号: TQ132.2

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2007)04-0040-05

碱式氯化镁可用作阻燃剂^[1]、纸张填料^[2]、各种复合材料的增强剂^[3]以及作为氧化镁的前驱体^[4]。水热法作为一种制备晶须的方法越来越受到人们的重视。Murase等^[5]制备了氧化锆晶须, 杨群保等^[6]制备了Bi₂O₃晶须, Chen等^[7]制备了Cu₂O晶须, Xu等^[8]制备了六角铅笔形状的BaCO₃晶须。水热法制备镁化合物晶须的研究主要集中在碱式硫酸镁。Ueno等^[9-10]以硫酸镁和氧化镁或氢氧化镁为原料制备碱式硫酸镁纤维。魏钟晴等^[11]以MgSO₄和Mg(OH)₂为原料制备了MgSO₄·5Mg(OH)₂·3H₂O晶须。董殿权等^[12]以MgO和MgSO₄为原料, 制备了MgSO₄·5Mg(OH)₂·3H₂O晶须。Ding等^[13]以NH₃·H₂O和MgSO₄为原料, 制备了4.34Mg(OH)₂·MgSO₄·xH₂O晶须。岳涛等^[14]以MgSO₄和NaOH反应, 制备出5Mg(OH)₂·MgSO₄·2H₂O晶须。姜玉芝等^[15]以氧化镁、硫酸和纤维状晶种为原料, 制备了Mg₆(OH)₁₀·SO₄·3H₂O晶须。

但是, 从所能查到的文献来看, 尚未有碱式氯化镁晶须水热法制备方面的研究。

本文利用活性氧化镁和氯化镁为原料, 在水热条件下合成了碱式氯化镁晶须, 探索了时间、搅拌速率、氧化镁与氯化镁的物质的量之比, 氯化镁溶液的浓度、温度和高压釜填充度对碱式氯化镁形貌的影响, 并且进一步对碱式氯化镁晶须进行热解得到了氧化镁晶须。

1 实验

1.1 实验原料与测试仪器

活性MgO, 由Mg(OH)₂粉末在450 °C焙烧3 h制得; MgCl₂溶液, 由盐湖中水氯镁石溶解、静置、倾析、取上层清液而得, 标定浓度备用。测试仪器采用JSM-5610LV扫描电子显微镜, D/MAX-3B型X射线衍射仪和TG-DTA92、

收稿日期: 2007-06-11; 修回日期: 2007-09-14

作者简介: 王在华(1983-), 男, 硕士研究生, 专业方向为化学工艺。

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

DSC-111 热重分析仪。

1.2 实验过程

取一定量一定浓度的 $MgCl_2$ 溶液放入高压釜中, 按照氧化镁与氯化镁的物质的量之比加入一定量的活性 MgO , 搅拌均匀, 密封好高压釜, 设定温度、转速后开始加热, 一定反应时间后停止加热($MgCl_2$ 溶液的浓度为 $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 氧化镁与氯化镁的物质的量之比 $n(MgO)/n(MgCl_2)$ 为 0.1, 反应的温度为 $220 \text{ }^\circ\text{C}$, 转速初始为 $500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、120 min 后调为 $1\ 000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 反应时间 8 h, 填充度 50% 即氧化镁质量为 16 g)。高压釜自然冷却至室温, 开启, 取出产

物过滤、洗涤, 放入烘箱中干燥。将得到的碱式氯化镁晶须放到高温炉内, 控制煅烧温度和升温速率, 保温一段时间, 得到氧化镁晶须。

2 实验结果与讨论

2.1 碱式氯化镁晶须形貌的影响因素

2.1.1 反应时间对产物形貌的影响

产品的 SEM 图片如图 1 所示。水热反应时间分别为 12 h (图 1a)、8 h (图 1b) 和 4 h (图 1c), 转速初始为 $500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 120 min 后调为 $800 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。其它的反应条件参考 1.2。

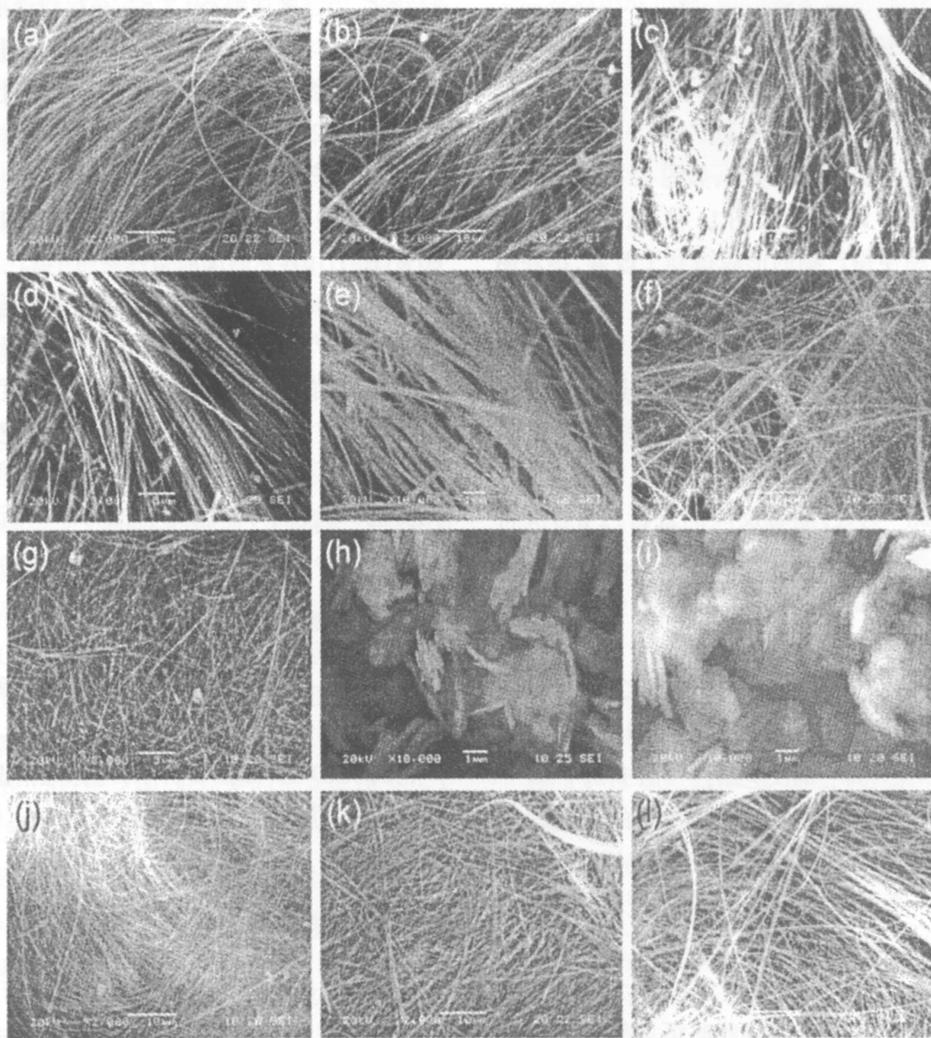


图 1 碱式氯化镁晶须的 SEM 照片

Fig 1 SEM images of basic magnesium chloride whiskers

据图 1a, 1b 和 1c 知, 随着反应时间的加长, 产物的形貌逐渐改善, 碎片明显减少, 在 12 h 时可以取得形貌良好的晶须。但随着反应时间的增加, 制备成本将增加。结合对产物成分的分析, 发现随着反应时间的加长, 产物的成分也发生了改变。因此, 反应时间在 8~12 h 为宜。

2.1.2 搅拌速率对产物形貌的影响

水热反应时间分别为 8 h (图 1d) 和 4 h (图 1e), 转速初始为 $500 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 120 min 后调为 $1\,000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 。其它的反应条件参考 1.2。

随着反应的进行, MgO 逐渐水解, 并且产物逐渐形成, 反应体系中固体的含量逐渐增大, 导致体系的粘度逐渐增大, 妨碍体系涡流的产生, 体系的传质也越来越困难, 所以必须保证一定的搅拌速率。当搅拌速率过小时, 产物容易团聚, 如图 1b 和 1c, 当将图 1b 和 1c 中的搅拌速率在反应 120 min 后提高到 $1\,000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, 产物的形貌有了一定的改善, 如图 1d 和 1e 所示。

比较图 1b 和 1d 及图 1c 和 1e, 发现提高搅拌的速率使得产物的形貌得到了改善, 结块明显变少。

综上所述, 搅拌速率对产物形貌有较大的影响, 反应的过程中, 必须保证合适的搅拌速率。实验证明, 反应的初期搅拌速率不宜太高, 因为此时是晶须的逐渐形成阶段, 转速保持在 $500 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 为宜, 随着反应的进行, 2 h 后应将搅拌速率提高到 $1\,000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 以上。

2.1.3 氧化镁与氯化镁的物质的量之比对产物形貌的影响

氧化镁与氯化镁的物质的量之比 $n(\text{MgO})/n(\text{MgCl}_2)$ 分别为 0.10 (图 1d)、0.15 (图 1f) 和 0.20 (图 1g), 其它的反应条件参照 1.2。

随着氧化镁与氯化镁的物质的量之比增大, 氧化镁的含量增加, 由于氧化镁在反应过程中有一个水解的步骤, 溶液粘度增大, 搅拌变得困难, 容易出现结块的现象, 所以氧化镁与氯化镁的物质的量之比不宜过大。在 0.10~0.15 之间较为合适, 此时可以得到形貌良好的晶须。

2.1.4 氯化镁溶液的浓度对产物形貌的影响

氯化镁溶液的浓度分别为 $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (图

1h), $3.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (图 1i) 和 $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (图 1d), 其它的反应条件参照 1.2。

由图 1d, 1h 和 1i 可以看出, 当氯化镁溶液的浓度降为 $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $3.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 已经无法得到晶须, 得到片状的产物。进一步的 X 衍射分析和化学分析得知, 该片状产物为氢氧化镁。所以要得到晶须, 氯化镁溶液的浓度不应小于 $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2.1.5 反应温度对产物形貌的影响

反应温度分别为 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ (图 1j), $180 \text{ }^\circ\text{C}$ (图 1k) 和 $220 \text{ }^\circ\text{C}$ (图 1d), 其它的反应条件参照 1.2。

由图 1d, 1j 和 1k 可以看到, 当温度在 $150\sim 220 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间时, 均能得到形貌良好的晶须。随着温度的升高, 碱式氯化镁逐渐地向氢氧化镁转化, 当温度达到 $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 在反应釜底生成坚硬的块状氢氧化镁固体。随着反应温度的上升, 能耗增加, 生产成本也增大。因此, 反应温度在 $150\sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$ 较为适宜。

2.1.6 反应釜填充度对产物的影响

反应釜的填充度分别为 50% (图 1d) 和 80% (图 1l), 其它的反应条件参照 1.2。

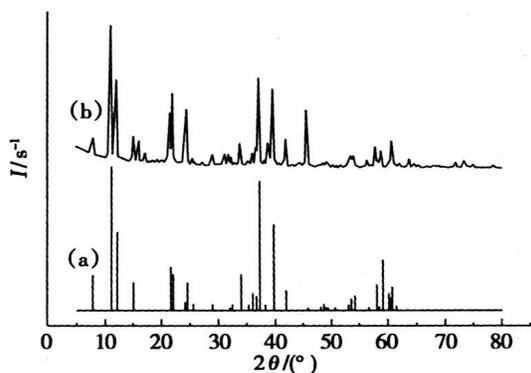
由图 1d 和 1l 可以看出, 改变反应釜的填充度时, 对产物的形貌影响不大。因为到达设定温度时, 釜内的压力有所增加, 但幅度不大。当填充度增大时, 釜内物料量增大, 搅拌变得困难, 因此产品中夹杂的氢氧化镁增多。但是填充度也不能过小, 不能低于 $32\%^{[16]}$ 。所以, 填充度在 50%~80% 之间较为适宜。

2.2 碱式氯化镁晶须的成分分析

采用络合滴定法^[17], 化学分析测得碱式氯化镁晶须的分子式为 $9\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot\text{MgCl}_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。产物的 XRD 图 (如图 2 所示) 与标准谱图吻合良好, 同样也验证了得到的产物为 $9\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot\text{MgCl}_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。

2.3 氧化镁晶须的制备

取一定量的碱式氯化镁晶须置于坩埚中, 并均匀平铺, 于高温炉热解。按照 $2 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率升温至 $1\,000 \text{ }^\circ\text{C}$, 保温 1 h, 然后自然冷却至室温。在实验进行过程中, 略微打开高温炉的炉门, 保持高温炉有一定的进风量, 使分



(a) 标准; (b) 产品

图 2 碱式氯化镁的 XRD 谱图

Fig 2 XRD patterns of basic magnesium chloride whiskers

(a) standard (b) product

解产生的 H_2O 、 HCl 气体溢出, 以利于分解反应的进行。碱式氯化镁晶须的 TG-DTG 曲线如图 3a 所示, 从图中可以看出主要有 3 个大的失重峰和一个小的失重峰。

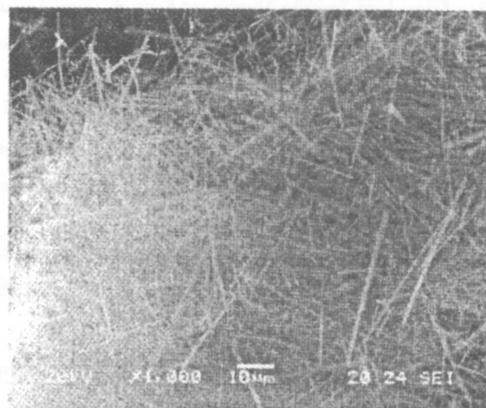
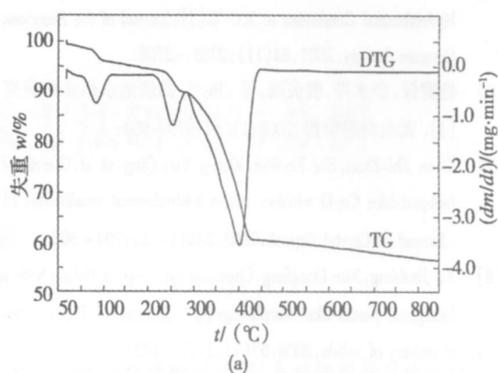
从图 3b 可以看出, 在焙烧之后, 得到的产物基本上保持了晶须的形貌。进一步分析产物的 XRD 谱图, 与氧化镁的标准 XRD 谱图比较, 发现衍射峰对应良好, 峰形尖锐, 可以证明我们得到的是氧化镁晶须。

3 结 论

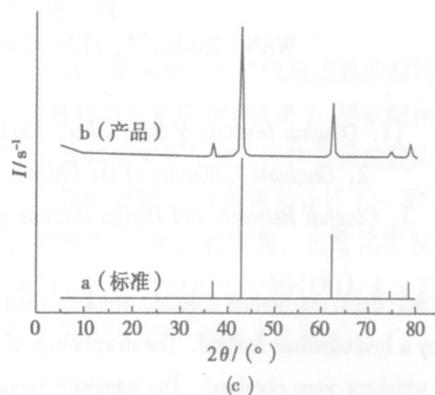
综合各个影响因素, 得出制备碱式氯化镁的最佳工艺条件: 反应时间在 $8 \sim 12$ h 之间, 搅拌速率初始在 $500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 左右, 120 min 后调高到 $1000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。氧化镁与氯化镁的物质的量之比 $n(\text{MgO})/n(\text{MgCl}_2)$ 在 $0.10 \sim 0.15$ 之间, 氯化镁溶液的浓度在 $4.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上, 反应温度在 $150 \sim 200$ °C 之间, 反应釜的填充度在 $50\% \sim 80\%$ 之间。对产物进行了 XRD 分析和化学分析, 确定了产物的主要成分是 $\text{Mg}_{10}(\text{OH})_{18}\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。碱式氯化镁晶须热解后形貌保持得很好, 得到了目标产物氧化镁晶须。

参考文献:

- [1] 王伟宁, 王思嘉, 胡金华. 碱式氯化镁阻燃剂的应用研究[J]. 阻燃材料与技术, 1991, (1): 21-23
- [2] 李静, 任继春. 碱式氯化镁晶须作纸张填料[J]. 中华纸



(b)



(c)

图 3 (a) 碱式氯化镁晶须的 TG-DTG 曲线; (b) 热解产物的 SEM 图; (c) XRD 图

Fig 3 TG-DTA curves of basic magnesium chloride whiskers (a), SEM images (b) and XRD patterns of the pyrolysis products (c)

业, 2003, 24(7): 53-53.

- [3] 吴华武, 张克. 制备氧化镁晶须的工艺和设备[J]. 功能材料, 1995, 26(2): 177-179.
- [4] 赵爱东, 申玉双, 翟学良. 一种制备氧化镁纤维的方法[J]. 无机材料学报, 2005, 20(1): 215-219.
- [5] Yoshio Murase, Etsuro Kato. Preparation of Zirconia Whiskers from Zirconium Hydroxide in Sulfuric Acid Solutions under Hy-

- drothermal Conditions at 200 °C [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2001, 84(11): 2705—2706.
- [6] 杨群保, 李永祥, 殷庆瑞, 等. Bi₂O₃ 晶须的水热合成研究 [J]. 无机材料学报, 2002, 17(5): 979—984.
- [7] Chen Zhi-Zhan, Shi Er-Wei, Zhang Yan-Qing et al. Growth of hex-pod-like Cu₂O whisker under hydrothermal conditions [J]. Journal of Crystal Growth, 2003, 249(1—2): 294—300.
- [8] Xu Jiasheng, Xue Dongfeng. Chemical synthesis of BaCO₃ with a hexagonal pencil-like morphology [J]. Journal of Physics and chemistry of Solids, 2006, 67(7): 1427—1431.
- [9] Kouhei Ueno, Tomohiko Akagawa and Kazuyoshi Ohara. Fibrous Magnesium Oxysulfate Granular Form and Thermoplastic Resin Composition Containing the Magnesium Oxysulfate; USP, 4997871 [P]. 1991.
- [10] Kouhei Ueno, Tomohiko Akagawa and Kazuyoshi Ohara. Fibrous Magnesium Ox ysulfate Granular Form and a Method of Producing Same; USP, 5082646 [P]. 1992.
- [11] 魏钟晴, 马培华, 保积庆, 等. 水合碱式硫酸镁晶须材料的水热合成 [J]. 盐湖研究, 1997, 5(3—4): 16—23.
- [12] 董殿权, 王军, 杨静漪, 等. 碱式硫酸镁晶须的研制 [J]. 功能材料, 1999, 30(5): 559—560.
- [13] Ding Yi, Zhang Guangtao, Zhang Shuyuan et al. Preparation and Characterization of Magnesium Hydroxide Sulfate Hydrate whiskers [J]. Chemistry of Materials, 2000, 12(10): 2845—2852.
- [14] 岳涛, 高世扬, 朱黎霞, 等. 5Mg(OH)₂·MgSO₄·2H₂O 晶须生长过程中的形貌研究 [J]. 无机化学学报, 2002, 18(3): 313—316.
- [15] 姜玉芝, 韩跃新, 印万忠. 碱式硫酸镁晶须的制备研究 [J]. 金属矿山, 2006, (9): 46—48 54.
- [16] 施尔畏, 陈之战, 元如林, 等. 水热结晶学 [M]. 北京: 科学出版社, 2004: 40.
- [17] 李春忠, 古庆山, 程起林, 等. 针状碱式氯化镁的合成及形态分析 [J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2005, 31(3): 314—318.

Synthesis and Characterization of Basic Magnesium Chloride and Magnesium Oxide Whiskers

WANG Zai-hua^{1,2}, FENG Gang^{1,2}, SUN Qing-guo¹, QUAN Hong-yi³

1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China;
2. Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China;
3. Qinghai Research and Design Institute of Chemical Engineering, Xining, 810008, China)

Abstract: Basic magnesium chloride whiskers were prepared from active magnesium oxide and magnesium chloride by a hydrothermal method. The morphology of the products was kept well after calcination, and magnesium oxide whiskers were obtained. The whiskers prepared have a length of 200 μm and a diameter of 0.5 μm. XRD, SEM and TG were employed to characterize these whiskers. The effects of each condition on the products were discussed. The results showed that the optimum conditions to prepare basic magnesium chloride whiskers were as follows: the reaction time of 8~12 h, the stirring speed of 500 r·min⁻¹ at the initial and 1 000 r·min⁻¹ after 120 min, the molar ratio of magnesium oxide to magnesium chloride of 0.10—0.15, the magnesium chloride concentration of 4.0 mol·L⁻¹, the reaction temperature of 150—220 °C and the filling degree of 50%—80%. Under the said conditions, basic magnesium chloride whiskers with good morphology were prepared.

Key words: Basic magnesium chloride; Magnesium oxide; Whiskers; Hydrothermal; Magnesium chloride