

# 纳米氢氧化镁的制备

胡章文<sup>1</sup>, 汪兵<sup>1</sup>, 单承湘<sup>2</sup>, 陶庭先<sup>1</sup>  
(1. 安徽工程科技学院生化工程系, 安徽 芜湖 241000;  
2. 合肥工业大学化工学院, 安徽 合肥 230009)

**摘要:**以氯化镁和氢氧化钠为原料, 添加表面活性剂, 直接利用表面活性剂在固/液界面的“双亲性”使其吸附在新生成的氢氧化镁微粒上, 制备纳米氢氧化镁。并采用 X—射线和透射电镜等对样品进行表征, 结果表明样品晶型发育完善, 样品为片状、粒径为 85 nm、粒度均匀且分散性好的纳米氢氧化镁粉体。  
**关键词:**氢氧化镁; 阻燃剂; 纳米; 制备  
**中图分类号:** TQ132.2; TF111.31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008—858X(2005)04—0047—04

氢氧化镁兼具阻燃、抑烟、阻滴、抗酸及填充等功能, 本身无毒无味, 燃烧时也不产生有毒气体和腐蚀性气体, 不腐蚀模具, 不产生二次污染, 近年来已成为减烟、抑烟、阻燃等方面重要的无机阻燃剂。随着我国高分子合成材料工业快速发展及阻燃法规不断健全和完善, 作为无毒、抑烟型的环保无机阻燃剂氢氧化镁的需求更是十分迫切<sup>[1-3]</sup>。

纳米氢氧化镁是指颗粒粒度介于 1~100 nm 的氢氧化镁, 作为一种纳米材料, 它具有纳米材料所具有的共性特点, 具有特殊晶形的纳米氢氧化镁充填于复合材料中能大大提高材料的阻燃性能、力学性能和其他性能<sup>[4-6]</sup>。目前, 已有一些学者对纳米氢氧化镁的制备进行研究, 但其制备方法都是在一定的反应体系中, 通过“水

热处理”法制备纳米氢氧化镁<sup>[7,8]</sup>。  
作者以氯化镁和氢氧化钠为原料, 添加表面活性剂, 直接利用表面活性剂在固/液界面的“双亲性”使其吸附在新生成的氢氧化镁微粒上, 从而有效的抑制了氢氧化镁晶粒的进一步长大, 以便获得满足要求的纳米氢氧化镁, 该过程反应温度低, 条件温和、简单。

## 1 实验

### 1.1 实验药品

氢氧化钠, 氯化镁, 表面活性剂, 以上药品均为分析纯。

### 1.2 工艺流程如图 1

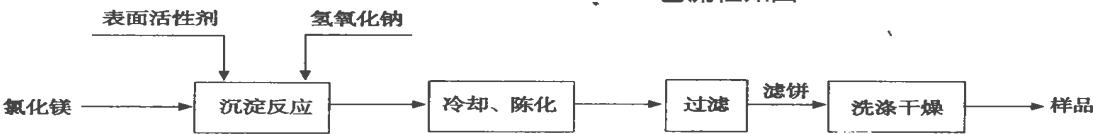


图 1 纳米氢氧化镁制备工艺流程  
Fig. 1 Flow chart for preparation of nano—magnesium hydroxide

收稿日期: 2005—04—08  
基金项目: 安徽省高校自然科学基金资助项目(2004kj034zd)和国家自然科学基金资助项目(20471002)  
作者简介: 胡章文(1969—), 男, 安徽桐城人, 硕士, 安徽工程科技学院讲师。

1.3 实验方法

2.0 mol/L 的氢氧化钠溶液 50 mL 与一定浓度的表面活性剂溶液充分混合均匀, 倒入 250 mL 搅拌反应器中, 反应器置于超级恒温水浴中, 控制温度 60℃ (±0.5℃), 缓慢滴加 1.0 mol/L 的氯化镁溶液 40 mL, 反应 30 min 后, 再经冷却、过滤、洗涤、干燥得到氢氧化镁样品。

1.4 样品表征

用日本理学公司的 D/max-γB 型 X-ray 衍射仪(Cu 靶, λ 为 0.1540 nm, 管电压为 40 kV, 管电流为 100 mA, 衍射速度为 4 Deg/min, 扫描范围 2θ=10~70°)分析样品晶体结构。

用日立 H-800 型透射电子显微镜观察微粒的大小、形貌。

2 结果与讨论

2.1 溶液浓度的影响

沉淀形成化学属于结晶化学领域<sup>[9]</sup>, 对于沉淀晶型, 微粒的形成经过了如下历程: 构晶粒子—(成核作用)—晶核—(成长)—沉淀微粒。

少量构晶离子首先聚集成很小的颗粒——晶核, 称为成核过程, 以成核速率表征其快慢程度。接着, 构晶离子在晶核周围定向排列, 逐渐形成沉淀微粒, 称为生长过程, 以生长速率表征。当反应物料一定时, 开始形成晶核的数目越多, 最终晶体的颗粒将越小。若能形成某种环境促使晶核形成的数目增加, 将对晶体最终颗粒的超细化是十分有利的。如希望得到晶粒较小的产品, 这就需要对晶体生长速率加以限制而促进成核速率, 但二者往往是相互制约的。在过饱和度一定时, 它们有下述关系<sup>[10]</sup>:

$$J = n^{\circ} G \tag{1}$$

式中  $J$  为成核速率,  $G$  为核生长速率,  $n^{\circ}$  为晶核总数, 显然, 二者成正比。

当浓度变化时, 体系的过饱和度与成核及核生长速率的关系如下:

$$n^{\circ} = K_N \cdot G^{(i-1)} \tag{2}$$

$$J = K \cdot S^{\mu_g} \tag{3}$$

$$G = K_G \cdot S^{\mu_g} \tag{4}$$

式中  $I$  为总动力学级数,  $S$  为过饱和度,  $K_N$  为晶核总数与晶核生长速率的关系常数,  $K_J$ 、 $K_G$  为成核与核生长动力学常数,  $\mu_j$ 、 $\mu_g$  为成核与核生长动力学级数, 将(2)式代入(1)式得

$$J = K_N G^i \tag{5}$$

将(5)式与(4)式结合起来得

$$\begin{aligned} J/G &= \frac{K_N \cdot G^i}{K_G \cdot S^{\mu_g}} = \frac{K_N \cdot K_G^i \cdot (S^{\mu_g})^i}{K_G \cdot S^{\mu_g}} \\ &= K'_N \cdot S^{[\mu_g(i-1)]} \end{aligned} \tag{6}$$

式中  $K'_N = K_N K_G^i / K_G$  为总动力学常数。

由(6)式可知,  $J$ 、 $G$  之比主要决定于过饱和度和, 在一定范围内和其他条件相同时, 过饱和度越大, 越有利于成核过程(相对于晶核生长而言)。因此, 要有效的获得结晶颗粒的超细化, 必须保持一定的过饱和度, 使晶核形成的数目增加。实验中控制氢氧化钠的浓度为 2.0 mol/L,  $Mg^{2+}$  的浓度为 1.0 mol/L。

2.2 加料顺序的选择

氢氧化镁是一种极性很强的无机化合物, 其晶体在<101>方位有表观内应变, 晶体表面带有正电荷, 晶粒间趋向于二次团聚。如要获得纳米氢氧化镁粒子, 必须防止二次团聚, 除加入表面活性剂外, 保持和增强纳米微粒的  $\zeta$  电位是另一种有效措施, 当  $\zeta$  电位小于 0.03 V 时微粒的凝集现象将显著发生。由文献<sup>[11]</sup>知, 只有溶液体系的 pH 值保持在 11 以上, 才能保持  $Mg(OH)_2$  微粒的  $\zeta$  电位数始终大于 0.03 V, 这将有助于获得分布均匀的  $Mg(OH)_2$  粒子。因此实验中选择将氯化镁溶液滴加到氢氧化钠溶液中, 以保证反应体系的 pH 值在 11 以上。

2.3 表面活性剂的选择

实验表明, 非离子型表面活性剂对氢氧化镁晶体生长的抑制作用强于阳离子表面活性剂和阴离子表面活性剂, 这是因为一般非离子表面活性剂分子在固体表面的吸附量远大于离子型表面活性剂<sup>[12]</sup>, 显然, 表面活性剂在晶体表面吸附量的增加有利于对晶体生长的抑制。此外, 离子型表面活性剂由于其电性质, 对溶液中的反离子有束缚作用, 具体地说, 阳离子表面活

性剂对溶液中的  $\text{OH}^-$  有束缚作用,阴离子表面活性剂对溶液中的  $\text{Mg}^{2+}$  离子有束缚作用,这种束缚作用降低了溶液中  $\text{OH}^-$  和  $\text{Mg}^{2+}$  的“有效浓度”,从而使溶液的过饱和度降低,影响了成核速率,使平均粒径增大。

2.4 表面活性剂添加量的影响

表面活性剂在制备过程中的作用是包覆在新生成的氢氧化镁颗粒表面,一方面这种包覆作用抑制了镁离子在已生成的氢氧化镁颗粒表面的生长速率,即控制了氢氧化镁颗粒的尺寸;另一方面,由于新生成的颗粒表面活性较高,使得颗粒之间易于相互作用进而发生团聚,而表面活性剂包覆膜的存在使已生成的氢氧化镁颗粒相互隔离,抑制了团聚现象的发生,所以表面活性剂浓度对颗粒尺寸有很大的影响。当表面活性剂浓度较低时,其对已生成的氢氧化镁颗粒的包覆作用较差,颗粒在一定程度上得以继续生长,所以颗粒尺寸较大。随着表面活性剂浓度的增加,其对已生成的氢氧化镁颗粒的包覆作用逐渐增强,溶液中镁离子在颗粒表面生长受到阻碍,颗粒的最终尺寸较小。

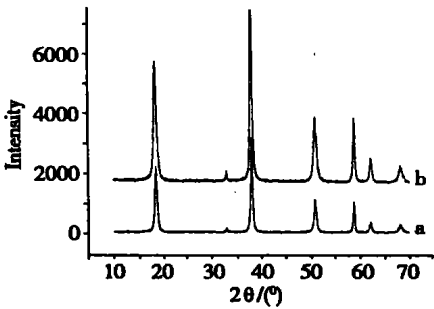


图 2 氢氧化镁样品的 X 衍射图谱  
Fig.2 XRD graph of the  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  sample

2.5 X 射线衍射分析

XRD 测试结果如图 2 所示,a 为不加表面活性剂的氢氧化镁样品 XRD,b 为添加非离子表面活性剂时氢氧化镁样品的 XRD。从图 2 可以看出,衍射峰的位置均未发生变化且与文献值(JCPDS7-239)一致,说明氢氧化镁的晶格结构保持不变;但 b 样品的衍射峰明显宽化,且衍射峰主峰强度大,因此可以判定所制得的样品

为氢氧化镁,且平均粒径变小。

2.6 透射电镜分析

图 3a 为未添加表面活性剂时得到的普通样品透射电镜照片(放大  $3.5\times 10^4$  倍),图 3b 为添加非离子表面活性剂,将氯化镁滴加到氢氧化镁中得到的样品透射电镜照片(放大  $5\times 10^4$  倍)。

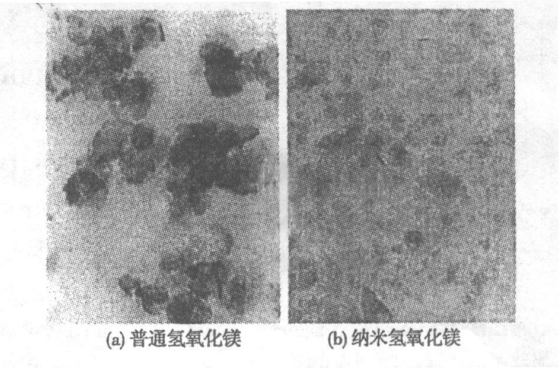


图 3 氢氧化镁样品的 TEM 照片  
Fig.3 TEM images of  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  samples;a)  
normal  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ;b)nano- $\text{Mg}(\text{OH})_2$

由图 3 可以看出,普通氢氧化镁样品团聚严重、粒度大、不均匀且分散性差;而纳米氢氧化镁样品颗粒形貌基本上为片状、粒径为 85 nm 左右、粒度均匀且分散性好。

3 结 论

以氯化镁和氢氧化钠为原料,添加非离子型表面活性剂,直接利用表面活性剂在固/液界面的“双亲性”使其吸附在新生成的氢氧化镁微粒上,在较温和的条件下制备出颗粒形貌为片状、粒径为 85 nm、粒度均匀且分散性好的纳米氢氧化镁粉体。该方法简单,反应条件温和,且反应原料价廉易得。

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].精细与专用化学品,1999,(15):13-16.  
[2] 高善民,王善华,孙树声,等.市场前景广阔的无机阻燃剂—氢氧化镁[J].化工进展,2001,(8):56-59.  
[3] 杨鸿.氢氧化镁阻燃剂的开发与应用[J].无机盐工业,2001,33(3):23-25.

[4] 刘兆平, 杨永会, 樊唯榴, 等. 特殊晶形貌的氢氧化镁阻燃剂的研制[J]. 化学世界, 2002, 11: 612—614.

[5] 周仲怀, 赵中华, 王兴建, 等. 氢氧化镁研制的若干问题[J]. 盐湖盐与化工, 2002, 31(5): 4.

[6] 林慧博, 印万忠, 南黎, 等. 纳米氢氧化镁制备技术研究[J]. 有色矿冶, 2003, 19(1): 2.

[7] Y. D. Li, M. Sui, Y. Ding, etc. Preparation of Mg(OH)<sub>2</sub> nanorods[J]. Adv. Mater., 2000, 12: 818—821.

[8] W. L. Fan, S. X. Sun, L. P. You, etc. Solvothermal synthesis of Mg(OH)<sub>2</sub> nanotubes using Mg<sub>10</sub>(OH)<sub>18</sub>Cl<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O nanowires as precursors[J]. J. Mater. Chem., 2003, 13: 3062—3065.

[9] 王明德. 分析化学[M]. 济南: 山东教育出版社, 1984, 441.

[10] Dobrescu, V., et al. Cryst. Res. Technol[J]. 1987, (3): 327.

[11] 易求实. 反向沉淀法制备纳米 Mg(OH)<sub>2</sub> 阻燃剂的研究[J]. 化学试剂, 2001, 23(4): 197—199; 228.

[12] 赵国玺. 表面活性剂物理化学[M]. 北京: 北京大学出版社, 1991, 118—119.

Study on Preparation of Nanometric Magnesium Hydroxide

HU Zhangwen<sup>1</sup>, WANG Bing<sup>1</sup>, SHAN Chengxiang<sup>2</sup>, TAO Tingxian<sup>1</sup>

(1. Dept. of Biochemical Engineering, Anhui College of Technology and Science, Wuhu 241000, China;  
2. School of Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

**Abstract:** Nanometric magnesium hydroxide can be obtained by adding surfactants to the material of purified magnesium chloride and sodium hydroxide. The morphology of the powders was characterized by transmission electron microscopy (TEM) and X-ray diffraction (XRD). The experimental results indicated that the prepared sample was of perfect flake crystals, having a diameter of 85 nm or so, and with even sizes and good dispersibility.

**Key words:** Magnesium hydroxide; Flame retardant; Nanometer; Preparation

(上接第 41 页)

An Empirical Formula of Mass Absorption Factor

QIN Xu-feng, LIN Lian-jun, LIU Yuan-hui, FANG Yan, FANG Chun-hui  
(Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China)

**Abstract:** An empirical formula of the mass absorption factors for 18 biologically, geologically and chemically important elements has been fitted by means of a non-linear least square method in the present paper. The universal formula obtained is  $\mu/\rho = c\lambda^3 - d\lambda^4 - a\lambda^2 + b\lambda + e$  with  $R^2$  more accurate than 0.9999. The wavelength or energy ranges of application were given for each element. The relations of the empirical parameters with atomic number and atomic weight were also simply discussed.

**Key words:** Empirical formula; Mass absorption factors; Coefficient; Solution structure