

文章编号:1671-6833(2013)04-0099-04

均匀沉淀法制备纳米氧化镁

乔梅英¹, 陈可可²

(1. 河南科技学院 化学化工学院, 河南 新乡 453002; 2. 新乡学院 化学与化工学院, 河南 新乡 453003)

摘 要:以尿素为沉淀剂、六水合氯化镁为金属盐溶液、聚乙烯醇(PVA)为分散剂,采用均匀沉淀法制得氢氧化镁,并将其煅烧制得纳米氧化镁.分别讨论了分散剂用量、反应物配比、反应温度和时间、前驱物氢氧化镁的煅烧温度和时间对产物纳米氧化镁的粒径的影响,获得了最佳工艺条件.分别用X射线粉末衍射法(XRD)、及扫描电镜(SEM)对该纳米晶体的结构和性能进行了表征.结果表明:聚乙烯醇加入量为溶液质量的0.5%,尿素与六水合氯化镁摩尔比为6:1时,于100℃反应4h,在500℃煅烧1.5h得到纳米氧化镁粉体,平均粒径为50nm.

关键词:纳米氧化镁;均匀沉淀法;煅烧工艺

中图分类号: TQ132.2

文献标志码: A

doi:10.3969/j.issn.1671-6833.2013.04.023

0 引言

纳米氧化镁是一种新型无机精细功能材料,其可用作催化剂及催化剂载体^[1],在催化领域中具有举足轻重的作用.早在1992年Andersson等^[2]就制备了以超细单晶氧化镁为载体的催化剂.霍超等^[3]利用超声技术制备了掺钼纳米氧化镁,并以此为载体,以 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 为前驱体,采用浸渍法制备了一系列的钌基氨合成催化剂;后来又以纳米氧化镁为载体,分别采用UC法和UEA法制备出了Ru基氨合成催化剂^[4].纳米氧化镁的制备方法大致可分为物理法和化学法两种^[5-8],其中化学法中的均匀沉淀法较其他方法具有操作简便、原料易得、生产成本低、产品纯度高、易于实现规模化工业生产等优势^[9].所以,笔者以尿素和六水合氯化镁为原料,以聚乙烯醇为分散剂,采用均匀沉淀法合成了超细氢氧化镁,将其煅烧制得粒度分布均匀、分散性好的纳米氧化镁粉体.并探讨了分散剂用量、反应物配比、反应时间和温度、煅烧时间和温度对产物粒径的影响,取得最佳工艺条件;利用SEM、XRD等手段对产物的粒径、结构和形貌进行了表征和分析研究.

1 实验部分

1.1 原料

$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、PVA、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 、 NH_4ClO_4 、 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$,均为分析纯;实验用水均为去离子水.

1.2 纳米氧化镁粉体的制备

称取定量 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$,配成一定浓度的溶液,加入适量分散剂PVA在 MgCl_2 溶液中,超声波震荡至完全溶解;在一定温度下,量取一定量的 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 溶液缓缓加入强烈搅拌下的 MgCl_2 溶液中,加入完成后继续搅拌反应一段时间,经陈化、洗涤,真空抽滤、干燥,得到疏松的白色 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粉体;将 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粉体置于马弗炉中高温煅烧得目的产物纳米氧化镁粉体.

1.3 性能表征

采用DX-2000型X射线衍射仪对产品的物相进行表征,其条件为:Cu靶 $\text{K}\alpha$ 射线, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$,管电压40kV,管电流30mA,扫描速度 $5^\circ/\text{min}$,扫描范围 $(2\theta) 10 \sim 90^\circ$;采用荷兰飞利浦公司TECNA1G2型TEM电镜对产品的形貌、粒径和分散性进行分析研究;应用3H-2000型全自动氮吸附比表面积测试仪测量产品的比表面积.

收稿日期:2013-02-20;修订日期:2013-05-27

基金项目:河南省科学技术研究重点项目(13B210003)

作者简介:乔梅英(1976-),女,河南漯河人,河南科技学院讲师,硕士,主要从事纳米材料和纳米级发光材料的研究, E-mail: qmyer@163.com.

2 结果与讨论

2.1 TG 分析

图 1 为未经煅烧的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的 TG 曲线. 由图 1 可知, 样品的热失重大概分两个阶段, 第一阶段温度变化为: $320 \sim 400\text{ }^\circ\text{C}$, 质量损失较大, 为 75.16%, 吸热峰比较尖锐, 主要是样品脱水及部分分解引起的; 第二阶段温度变化为: $400 \sim 500\text{ }^\circ\text{C}$, 吸热峰是氧化镁前驱物分解造成的. $500\text{ }^\circ\text{C}$ 以后, 样品失重量不再有明显的变化, 说明样品基本晶化完全. 所以, 煅烧前驱物制备氧化镁的煅烧温度要 $\geq 500\text{ }^\circ\text{C}$, 但煅烧温度越高、产品粒径越大, 所以实验选用 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 作为制备纳米氧化镁的煅烧温度.

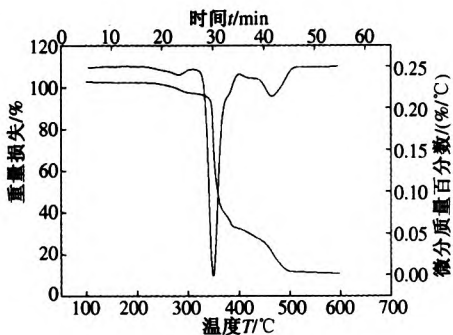


图 1 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的 TG 曲线
Fig.1 TG curves of precursors

2.2 产品的 XRD 分析

采用均匀沉淀法制得的纳米氧化镁粉体的 XRD 谱图如图 2 所示. 由图 2 知, 该衍射峰峰形尖锐, 峰宽很窄, 且无其它杂质峰出现. 将其与 JCPDS 标准卡片对照可知, 产品为氧化镁立方晶体, 且晶体纯度较高.

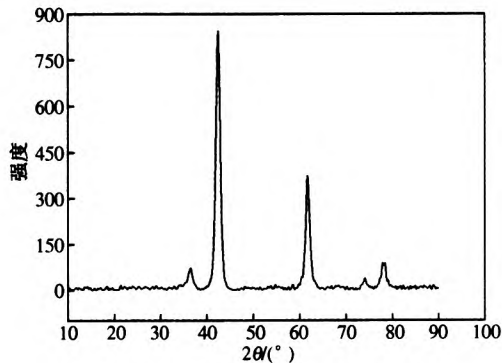


图 2 纳米氧化镁粉体的 XRD 图谱
Fig.2 XRD pattern of nano-MgO powder

2.3 产品的 SEM 形貌分析

图 3 所示为最优条件下制备的氧化镁纳米粉体的 SEM 形貌照片. 由图 3 可知, 利用均匀沉淀

法制备的产品颗粒形状为类球形晶体结构, 颗粒分散性较好, 粒径分布窄, 产物粒径在 $20 \sim 60\text{ nm}$, 平均粒径约为 50 nm .

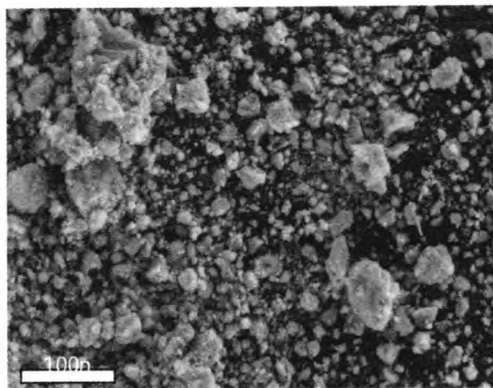


图 3 纳米氧化镁的 SEM 图片
Fig.3 SEM image of nano-MgO powder

2.4 比表面积分析

将最优实验条件下制备的产品于 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 真空脱气 2 h , 以 He 为载气, 在液氮温度下吸附, 采用 BET 方法计算比表面积. 该法所制得的产品比表面积为 $134.99\text{ m}^2/\text{g}$, 远远大于分析纯氧化镁的比表面积 ($1.88\text{ m}^2/\text{g}$).

2.5 反应条件的优化分析

2.5.1 反应物配比和分散剂用量对氢氧化镁收率的影响

前驱物 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀由尿素水解生成的 NH_4HCO_3 分散在溶液中形成的 OH^- 与 Mg^{2+} 结合而得, 常温下, 尿素的水解极为缓慢, 随着温度的升高, 水解速度加快. 所以, 当 MgCl_2 浓度一定时, 适当增加尿素的用量可以增大混合溶液中 OH^- 的浓度, 从而使 Mg^{2+} 沉淀更完全, 提高氢氧化镁的收率; 同时, NH_4HCO_3 是尿素水解过程的中间产物, 若一味提高尿素用量, 反而会使 NH_4HCO_3 收率降低, 故为使前驱物 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 收率最大, 考虑到经济因素, MgCl_2 和 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 的用量有一个相对最佳的配比关系. PVA 的加入量为反应溶液质量的 0.5% , 混合溶液在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 4 h 时 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的收率与 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 和 MgCl_2 的摩尔比的关系曲线如图 4(a) 所示, 经试验验证, 当 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 和 MgCl_2 的摩尔比为 $6:1$ 时所得 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的收率最大. 在纳米粉体的制备过程中, 粒子团聚是最大障碍, 需要通过加入分散剂来尽量减弱团聚. 文章选用聚乙烯醇 (PVA) 为分散剂, PVA 的加入可以使反应物混合物均匀, 有效抑制晶粒的生长并防止粒子团聚, 但 PVA 属于高

分子化合物,用量过大时,分子链较长,反而会抑制反应的进行.选取 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 和 MgCl_2 的用量比为 6:1 的混合溶液在 100 ℃ 反应 4 h, Mg

$(\text{OH})_2$ 的收率与 PVA 的加入量之间的关系曲线如图 4(b) 所示,经试验验证,当为反应溶液质量的 0.5‰ 时所得 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的收率最大.

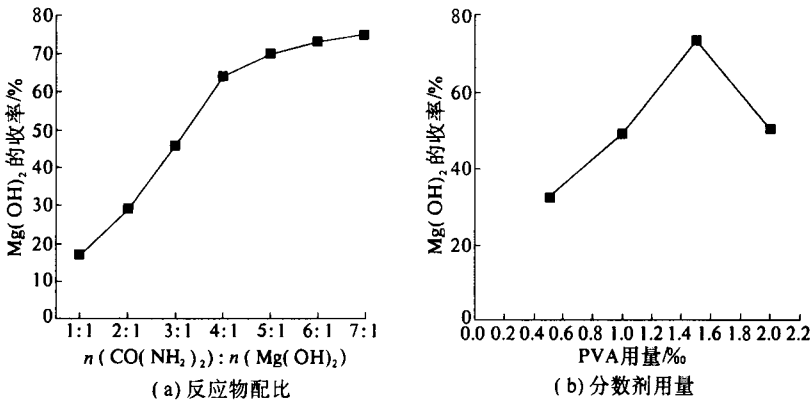
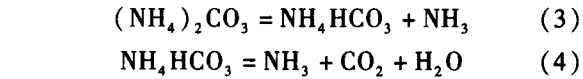
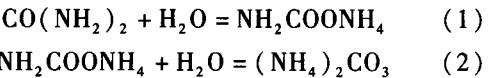


图 4 反应物配比和分散剂用量对 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 收率的影响
Fig. 4 Effect of Reactant ratio and Dispersant content on the yield of magnesium hydroxide

2.5.2 反应温度和时间对氢氧化镁收率的影响
由于尿素水解产生 OH^- 的速率决定着 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀的生成速率.而尿素水解速率随温度升高而增大,当温度高于 145 ℃ 时尿素的水解速率剧增.同时,尿素在加热条件下会发生异构化,在加热至 130 ℃ 以上时可发生缩合反应,从而大大减少了其水解^[10-11].图 5(a) 所示为 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 和 MgCl_2 的摩尔比为 6:1、PVA 的加入量为反应溶液质量的 0.5‰、反应了 4 h 时,氢氧化镁的收率与反应温度的关系曲线.由图 5(a) 可知,氢氧化镁的收率随反应温度的升高而增大,但升温后期随着尿素异构化和缩合反应的发生,生成 OH^- 的速率逐渐减慢,氢氧化镁收率的增幅也逐渐变小.综合考虑,选择 100 ℃ 为本实验反应温度.

尿素水解过程化学反应复杂,十分耗时,具体反应过程可细化如下:



所以,尿素水解产生的 OH^- 的浓度随反应时间的延长而增大.当到达一定的反应时间后,加入的尿素基本上已水解完全, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的收率随反应时间的延长其增长幅度已不大. $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 和 MgCl_2 的用量比为 6:1、PVA 的加入量为反应溶液质量的 0.5‰、反应温度为 100 ℃ 时,氢氧化镁的收率与反应时间的关系曲线如图 5(b) 所示,故该实验的反应时间一般控制在 4 h.

2.5.3 煅烧温度和时间对氧化镁粒度的影响
纳米粉体制备过程中前驱物的煅烧至关重要.煅烧温度低、时间短,则前驱物分解不完全,产品收率低、纯度低;煅烧温度高、时间长,则产品粒径会增大.故在确保前驱物分解完全的同时尽量选择低温短时的煅烧.经试验验证,前驱物在 500 ℃ 煅烧 1.5 h 得到的氧化镁粉体的粒径最小,平均约为 50 nm.

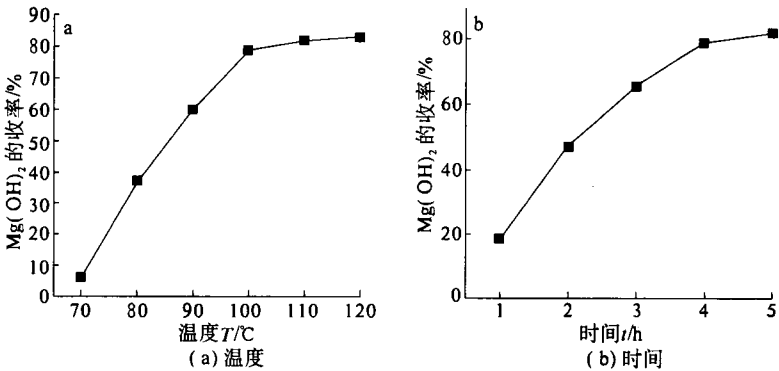


图 5 反应温度和时间对氢氧化镁收率的影响 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 收率的影响
Fig. 5 Effect of Reaction temperature and time on the yield of magnesium hydroxide

3 结论

利用均匀沉淀法,以六水合氯化镁为原料,尿素为沉淀剂,聚乙烯醇(PVA)为分散剂合成了氢氧化镁.通过反应条件优化分析确定了合成氢氧化镁的最佳工艺为:反应温度 100 ℃、反应时间 4 h、反应物配比尿素和六水合氯化镁的摩尔比为 6:1、分散剂用量为溶液质量的 0.5%;将合成的氢氧化镁在 500 ℃下煅烧 1.5 h 得到平均粒径约为 50 nm 的纳米氧化镁粉体.该粉体粒度分散性好、粒径分布窄,收率较好,适合工业化生产.

参考文献:

- [1] 余润兰,邝代治,邓戊有,等.纳米催化研究进展[J].衡阳师范学院学报:自然科学版,2001,22(6):25-28.
- [2] ANDERSSON A, ANDERSSON S L T, CENTI G, et al. Direct propane ammoxidation to acrylonitrile: kinetics and nature of active phase[C]//New Frontiers in Catalysis-proceedings of the Loth International Congress on Catalysis. Budapest: Elsevier Science Publishers, 1992:691-705.
- [3] 霍超,晏刚,郑遗凡,等.超声法制备掺钡纳米氧化镁及其负载钨基氨合成催化剂的催化性能[J].催化学报,2007,28(5):484-488.
- [4] 霍超,张学辉,夏庆华,等.制备方法对掺钡纳米氧化镁负载钨催化剂氨合成性能的影响[J].催化学报,2010,31(3):360-364.
- [5] WATARI TAKANORI, NAKAYOSH KAZUMI, KATO A. Preparation of submicron magnesium oxide powders by vapor-phase reaction of magnesium and oxygen[J]. Journal of the Chemical Society of Japan, 1984, 6: 1075-1076.
- [6] CHHOR K, BOCQUET J F, POMMIER C. Syntheses of submicron magnesium oxide powders[J]. Materials Chemistry and Physics, 1995, 40: 63-68.
- [7] 陈改荣,徐绍红,杨军.硬脂酸溶胶凝胶法制备氧化镁纳米微粒的研究[J].功能材料,2002,33(5):521-523.
- [8] 苗郁,陈改荣,王辉,等.以聚乙二醇 6000 为分散剂用直接沉淀法制备纳米氢氧化镁[J].河南师范大学学报:自然科学版,2011,39(5):110-113.
- [9] 张文龙,徐景文,吉超,等.均匀沉淀法制备纳米 MgO[J].哈尔滨理工大学学报,2010,15(6):112-115.
- [10] 张宝林.功能性复混肥料生产工艺技术[M].郑州:河南科学技术出版社,2003:6-7.
- [11] 陈可可,张保林,许珂.复肥生产过程中缩二脲的生成研究[J].化工矿物与加工,2008,3:23-25,4.

Preparation of Nanometer Magnesia with Homogeneous Precipitation

QIAO Mei-ying¹, CHEN Ke-ke²

(1. Henan Institute of Science and Technology, Xinxiang 453002, China; 2. Xinxiang University, Xinxiang 453002, China)

Abstract: Using $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ as raw materials, PVA as dispersing agent, we have first synthesized $\text{Mg}(\text{OH})_2$ precursor with a homogeneous precipitation method, and the nanometer sized magnesium oxide (nano-MgO) with average size of 50 nm is obtained by calcinations of the precursor. The effects of reaction temperature, reaction time and reactant ratio on yield of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ are investigated. The calcination technology of nano-MgO is determined by the analysis of apparent specific volume. Morphological structure of the nano-MgO is analyzed by SEM. The optimized reaction parameters for synthesizing $\text{Mg}(\text{OH})_2$ are: the reaction temperature: 100 ℃, the reaction time: 4 h, reactant molar ratio: ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ to $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) = 6:1, best calcination temperature: 500 ℃ and calcination time: 1.5 h.

Key words: nano-MgO; homogeneous precipitation method; calcination technology