

共沸蒸馏置换干燥法制备纳米氧化镁粉体的研究

王宝和¹, 张 伟^{1,2}, 张文博^{1,3}, 范方荣¹

(1. 大连理工大学化工学院, 辽宁 大连 116012;

2. 大连民族学院生命科学院, 辽宁 大连 116600;

3. 中国航天科技集团公司第四研究院四十七所, 陕西 西安 710025)

摘 要:以六水氯化镁和尿素为原料,采用均匀沉淀法制备出氢氧化镁沉淀,利用不同共沸蒸馏置换干燥法除去沉淀中的湿分,再将干燥的氢氧化镁粉体经马弗炉煅烧得到纳米氧化镁粉体;通过透射电子显微镜和X射线衍射仪的表征与分析,研究不同共沸蒸馏置换干燥法对纳米氧化镁粉体形貌、颗粒尺寸和团聚情况的影响;探讨了共沸蒸馏置换干燥的基本原理、操作方法和置换剂的选择原则。

关键词:共沸蒸馏;纳米氧化镁;氢氧化镁;置换剂;置换干燥

中图分类号:TQ028.6

文献标识码:A

文章编号:1008—858X(2006)03—0034—04

0 前 言

纳米氧化镁粉体是一种功能型精细无机材料,因其具有常规氧化镁粉体无法比拟的特殊功能而被广泛应用于电子元器件、高级陶瓷材料、高温超导材料、电气绝缘材料、橡胶填充剂、酸性气体吸附剂、催化剂或催化剂载体、化妆品、医药品、油漆、航空、军事以及造纸等领域^[1-7]。根据反应物的状态,纳米氧化镁粉体的制备可分为气相法、固相法和液相法^[8-12]。液相法是目前广泛采用的方法。在液相合成法的整个过程中,从化学反应的成核、晶粒的生长到沉淀的洗涤、干燥以及前驱物粉体的煅烧,每一个阶段都有可能产生粒子间的团聚。如何消除或减轻每一阶段粒子间的团聚已成为纳米氧化镁粉体合成的关键问题之一。本文尝试采用均匀沉淀法制备出氢氧化镁沉淀,利用不同共沸蒸馏置换干燥法除去沉淀中的湿分,再将干燥的氢氧化镁粉体经马弗炉煅烧得到纳米氧化

镁粉体,研究不同共沸蒸馏置换干燥法对纳米氧化镁粉体的团聚、形貌和颗粒尺寸的影响。

1 试验原理和试验方法

1.1 试剂与仪器

试剂:六水氯化镁($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,天津市科密欧化学试剂开发中心);尿素($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$,天津市福晨化学试剂厂);正丁醇($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$,天津市化学试剂二厂);聚乙二醇辛基苯基醚(OP10,中国医药集团上海化学试剂厂);以上试剂均为分析纯。

仪器:JEM-1200EX透射电子显微镜(日本);D/Max2400全自动X射线衍射仪(日本理学电机株式会社);SX₂-2.5-10马弗炉(沈阳长城工业电炉厂)。

1.2 纳米氧化镁粉体的制备方法

将尿素和六水氯化镁按摩尔比为5:1加入

收稿日期:2006—02—22

作者简介:王宝和(1959—),男,副教授,硕士,现主要从事纳米镁系材料的制备和纳米材料干燥技术的研究和教学工作。

到 3 口烧瓶中,配制成镁离子浓度为 1.4 mol/L 的水溶液,水浴加热至 99°C ,搅拌反应至产生沉淀后,加入 2%(质量百分数)六水氯化镁的 OP 分散剂,再反应 4 h,自然降温陈化 1 h,抽滤,加水反复洗涤至无氯离子,得到白色氢氧化镁

沉淀。再将氢氧化镁沉淀分成 4 份,分别采用不同的处理方法(如表 1 所示)得到纳米氧化镁粉体。

1.3 共沸蒸馏置换干燥的基本原理和操作方法

表 1 制备纳米氧化镁粉体的干燥方法

Table 1 Different drying methods for preparing magnesium oxide nanoparticles

产品编号	处理方法	煅烧温度/ $^{\circ}\text{C}$	煅烧时间/h
CP1	直接烘箱干燥	500	3
CP2	正丁醇共沸蒸馏	500	3
CP3	正丁醇共沸蒸馏+烘箱干燥	500	3
CP4	正丁醇共沸蒸馏+微波干燥	500	3

一般认为,由于沉淀物颗粒之间充满了水分子,颗粒表面也吸附着水分子,直接干燥时,在毛细管压力作用下,颗粒间容易产生硬团聚。如果在干燥或煅烧前,采用非均相的共沸蒸馏先除去沉淀物中的水分,可消除(或抑制)硬团聚的产生。所谓共沸蒸馏脱水是向沉淀物(或凝胶)水溶液中加入一个新组分(被称为置换剂、共沸剂或夹带剂),在搅拌蒸馏下,使沉淀物(或凝胶)中的水分与置换剂以最低共沸物的形式最大限度地被除去。共沸蒸馏置换干燥是指先利用共沸蒸馏脱去沉淀物(或凝胶)中的水分,然后,再采用烘箱等常规干燥方式除去沉淀物中残余的少量水分和置换剂。

在共沸蒸馏置换干燥中,置换剂的选择非常关键。一个好的置换剂应具备以下条件^[13,14]:①能与水形成共沸混合物;②共沸条件下蒸汽相中水含量较大;③置换剂本身的沸点较低,但比水要高,以保证干燥过程中水比置

换剂先被蒸发掉;④不溶于水(或微溶于水),与水的密度差别愈大愈好,以便于置换剂与水的分离回收和再利用;⑤表面张力比水小;⑥不与进料组分发生化学反应,热稳定性好;⑦无毒性(或毒性小),无腐蚀性,价格低廉。

表 2 是部分置换剂的共沸点和共沸物含水量。由表 2 可见,正丁醇是一种比较好的置换剂。本试验选用正丁醇作为共沸蒸馏脱水的置换剂,其操作方法是:将水洗得到的氢氧化镁沉淀加入到如文献^[16]所示的试验装置中,在搅拌条件下,进行共沸蒸馏。当温度升至水—正丁醇的共沸点 92.4°C 时,沉淀物中的水分以共沸物的形式被夹带蒸出进入正丁醇—水分离器中冷凝分层,下层水相直接排掉,上层正丁醇相回流进入三口蒸馏烧瓶内。当沉淀物中的水分几乎被完全脱除后,蒸馏温度开始上升,当温度到达正丁醇沸点 117.8°C 时,再回流一段时间后,将三口蒸馏烧瓶内的沉淀物取出进行干燥。

表 2 部分置换剂的共沸点和共沸物含水量^[14,15]

Table 2 Azeotropic point and water content of some displacers

物质	纯物质沸点/ $^{\circ}\text{C}$	纯物质密度/ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	表面张力/ $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	共沸物沸点/ $^{\circ}\text{C}$	共沸物含水量/%
水	100.0	998	72.75	—	—
异丁醇	108.4	807	22.8	89.7	30.0
正丁醇	117.8	810	24.6	92.4	38.0
正戊醇	138.0	815		95.4	55.0
丙酸	141.1	993	26.7	100.0	82.3

1.4 纳米氧化镁粉体的分析与表征

将制备出的纳米氧化镁粉体在无水乙醇中进行超声分散,把专用的铜网放入其中停留片刻后取出。当铜网上的无水乙醇挥发后,置于透射电子显微镜(TEM)中进行纳米氧化镁粉体的形貌和团聚情况表征。

通过 X 射线衍射分析来确定物相和晶型,并根据 Scherrer 公式(1)计算出纳米氧化镁粉体的晶粒尺寸。

$$D=K\lambda/B_{1/2}\cos\theta$$
 (1)

式中 D—沿晶面垂直方向的厚度(即晶粒直径),nm;
K—衍射峰形的 Scherrer 常数,一般取 0.89;
 λ —X 射线的波长,nm;
 $B_{1/2}$ —衍射峰的半高宽,弧度;
 θ —布拉格衍射角,度。

2 结果与讨论

图 1 和图 2 是采用不同共沸蒸馏干燥法和直接烘箱干燥法制备出的纳米氧化镁粉体的 XRD 谱图和 TEM 照片。表 3 是根据图 1 和 Scherrer 公式(1)计算出的纳米氧化镁粉体的晶粒直径。

由图 1 可见,所有的衍射谱图都很相似,与氧化镁粉末的标准衍射谱图(PDF45—0496)相符,说明其结晶性较好,为立方晶系结构,纯度也较高,但所有的衍射峰都存在宽化现象。由图 2 可见,不同共沸蒸馏干燥法得到的纳米氧

化镁颗粒直径相差不大,约为 20~30 nm,但团聚程度相差很大。

由图 2 和表 3 可见,与未经正丁醇共沸蒸馏处理的直接烘箱干燥(产品 CP1)相比,氢氧化镁沉淀经正丁醇共沸蒸馏处理的烘箱干燥得到的产品 CP3 晶粒直径明显减小,由 45 nm 减小到 18 nm;直接烘箱干燥得到的纳米氧化镁产品(CP1)团聚非常严重,而共沸蒸馏烘箱置换干燥得到的产品(CP3)分散性比较好,团聚程度明显降低。这是由于氢氧化镁沉淀物经正丁醇共沸蒸馏脱水处理后,干燥过程先除去的是水,正丁醇是最后被除掉的。由于正丁醇的表面张力要小于水,这样就大大降低了毛细管压力,从而减轻了颗粒间的团聚。

3 种共沸蒸馏置换干燥法得到的纳米氧化镁(产品 CP2~CP4)晶粒直径基本相同(16~18nm),颗粒直径也基本相同(约为 20~30 nm);但团聚程度有所不同,其顺序为(重到轻):正丁醇共沸蒸馏+直接煅烧>正丁醇共沸蒸馏+烘箱干燥>正丁醇共沸蒸馏+微波干燥。团聚程度不同的原因是:微波干燥的加热均匀、干燥时间短,减少了毛细管压力作用时间,使团聚有所减轻;烘箱的干燥时间长,直接煅烧的脱湿温度高都增加了颗粒间的团聚程度。

表 3 不同处理方法得到的纳米氧化镁产品晶粒尺寸

Table 3 Crystal size of magnesium oxide nanoparticles prepared by different drying methods				
产品编号	CP1	CP2	CP3	CP4
晶粒直径/nm	45	16	18	17

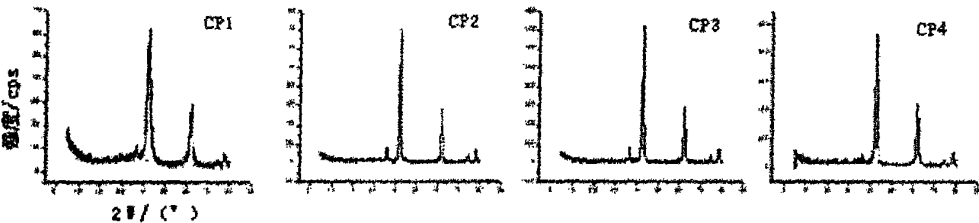


图 1 不同共沸蒸馏置换干燥法得到的纳米氧化镁粉体的 XRD 谱图

Fig-1 The XRD patterns of magnesium oxide nanoparticles prepared by different methods of azeotropic distillation drying

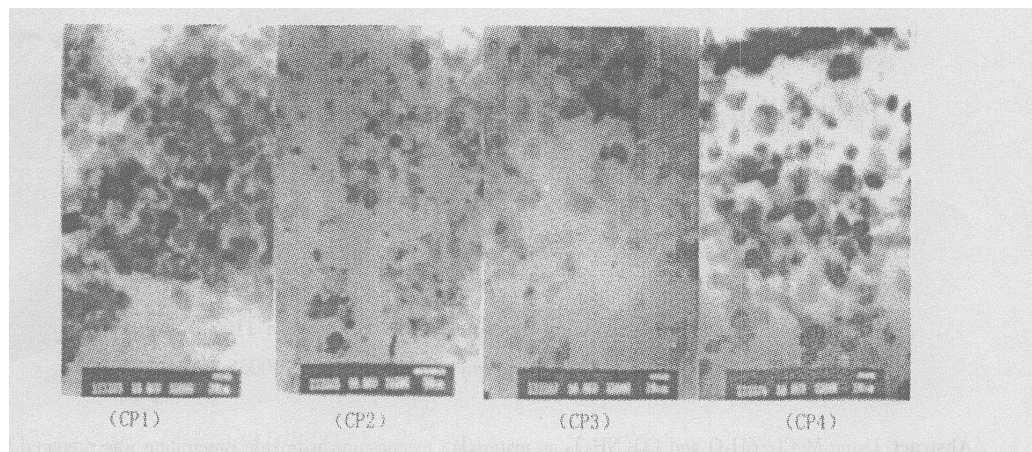


图2 不同共沸蒸馏置换干燥法得到的纳米氧化镁的TEM照片

Fig.2 TEM photographs of magnesium oxide nanoparticles prepared by different methods of azeotropic distillation drying

3 结 论

通过3种不同共沸蒸馏置换干燥法和直接烘箱干燥法制备纳米氧化镁粉体的试验研究,得出如下结论:

①与未经共沸蒸馏处理的直接烘箱干燥相比,氢氧化镁沉淀经共沸蒸馏+烘箱干燥得到的纳米氧化镁晶粒直径明显减小,由45 nm减小到18 nm;直接烘箱干燥得到的纳米氧化镁产品团聚非常严重,而共沸蒸馏烘箱置换干燥得到的产品分散性比较好,团聚程度明显降低;

②3种共沸蒸馏置换干燥法得到的纳米氧化镁晶粒直径基本相同(约为16~18 nm),颗粒直径也基本相同(20~30 nm),但团聚程度有所不同,其顺序为(重到轻):共沸蒸馏+直接煅烧>共沸蒸馏+烘箱干燥>共沸蒸馏+微波干燥。

参考文献:

- [1] Atit Bhargava, Jose A. Alarco, Ian D. R. Mackinnon, et al. Synthesis and characterization of nanoscale magnesium oxide powders and their application in thick films of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ [J]. *Materials Letters*, 1998, 34, 133.
- [2] Yi Fang, Dinesh Agrawal, Ganesh Skandan, et al. Fabrication of translucent MgO ceramics using nanopowders [J]. *Materials Letters*, 2004, 58, 551.
- [3] Boqing XU, Junmei Wei, Haiyan Wang, et al. Nano- MgO : novel preparation and application assupport of Ni catalyst for CO_2 reforming methane [J]. *Catalyst Today*, 2001, 68, 217.
- [4] Qinghu Chen, Minghu Fang, Zhengkuan Jiao, et al. Influence of nanometer-sized MgO particles on flux pinning in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [J]. *Physica C*, 1997, 277, 113.
- [5] 黄蕾,李殿卿,林彦军,等.纳米 MgO 的可控制备及其对 $B. niger$ 的杀灭性能[J]. *科学通报*, 2004, 49(22), 2294.
- [6] 王天成,张智勇,贾光,等.纳米氧化镁对小鼠血清生化指标的影响[J]. *中国工业医学杂志*, 2005, 18(3), 140.
- [7] 方晶晶,许林军.纳米氧化镁灭菌效果与抑菌能力研究[J]. *海军医学杂志*, 2005, 26(1), 12.
- [8] 张伟,王宝和.纳米氧化镁粉体制备技术的研究进展[J]. *中国粉体技术*, 2004, 10(2), 40.
- [9] 王宝和,张伟.纳米材料干燥技术进展(一)[J]. *干燥技术与设备*, 2003, (1), 15.
- [10] Baohe Wang, Wenbo Zhang, Wei Zhang, et al. Progress in drying technology for nanomaterials [J]. *Drying Technology*, 2005, 23(1-2), 7.
- [11] 张伟,王宝和,张文博,等.不同溶剂置换法制备纳米氧化镁粉体的研究[J]. *无机盐工业*, 2005, 37(2), 24.
- [12] 张文博,王宝和,范方荣.不同干燥方法对纳米氧化镁粉体形貌和尺寸的影响[J]. *干燥技术与设备*, 2005, 3(1), 32.
- [13] 隋振英,邹东雷.共沸蒸馏中共沸剂的选择[J]. *化学工程师*, 1996, (3), 27.
- [14] 戴焰林,洪玲,施利毅.沉淀-共沸蒸馏法制备纳米 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的研究[J]. *上海大学学报(自然科学版)*, 2003, 9(5), 402.
- [15] 候万国,庄群岳,韩书华,等.共沸蒸馏法制备AMH纳米材料及其机理研究[J]. *化学物理学报*, 1997, 10(5), 461.
- [16] 刘学霆,许煜汾,范文元.共沸蒸馏法制备 ZrO_2 纳米晶微粉的研究[J]. *合肥工业大学学报(自然科学版)*,

1998, 21(5):44.

Preparation of Magnesium Oxide Nanoparticles by Azeotropic
Distillation Displacement Drying

WANG Bao-he¹, ZHANG Wei^{1,2}, ZHANG Wen-bo^{1,3}, FAN Fang-rong¹

(1. School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China;

2. College of Life Science, Dalian Nationalities University, Dalian 116600, China;

3. The 47th Institute of Fourth Academy of CASC, Xi'an 710025, China)

Abstract: Using $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ and $CO(NH_2)_2$ as materials, magnesium hydroxide precipitate was prepared by homogenous precipitation. Before it was calcined to produce magnesium oxide nanoparticles, the precipitate was dried to remove its solvent by the different methods of azeotropic distillation drying. All samples were characterized by X-ray diffraction and transmission electron microscope to investigate the effects of azeotropic distillation drying methods on the morphology and particle size of nanoscale magnesia. The principle and methods of azeotropic distillation drying as well as the choice of displacers were discussed.

Key words: Azeotropic distillation; Displacer; Displacement drying; Magnesium hydroxide; Nanoscale magnesia