

研究简报

水热处理氢氧化镁微晶性质研究

郑遗凡^{1,2} 岳林海^{*,1} 金达莱¹ 徐铸德¹⁽¹⁾ 浙江大学化学系, 杭州 310027)⁽²⁾ 浙江工业大学工业催化研究所, 杭州 310014)

关键词: 氢氧化镁 水热处理 XRD SEM DSC
分类号: O611.64

0 引言

氢氧化镁作为一种常见无机物,在食品工业、排烟脱硫、水处理等方面得到广泛应用。据文献报道^[1],特殊晶形的氢氧化镁是一种比有机阻燃剂及ATH更优越、环境更友好的21世纪新型无机填充型阻燃剂。然而氢氧化镁颗粒细小以及其表面正电性容易凝聚成团,二次团聚体分散性差,与材料不易相溶,对其填充利用有很大限制。

温和条件下的水热反应是指在120~300℃反应温度、体系自生压力下的化学反应。由于水粘度的下降有利于物质的扩散,使许多在常温下不能进行的反应得以在水热条件下进行。水热处理方法由于其特殊的工艺处理方式已被广泛用于许多领域,形成一些新的研究热点:单晶生长^[2];催化剂的制备及改性^[3];矿物的稳定性及热力学研究^[4]等。而该法可以用于改善氢氧化镁晶形的研究也已有报道^[5]。但是,关于水热处理过程,特别是水热温度对氢氧化镁微晶物性的具体影响作用在现有资料中尚少被提及。

本文研究了水热温度对氢氧化镁微晶结构、晶体形貌等物性的影响,对水热处理方法的充分认识和应用以及开发物质的特殊晶体形貌都很有指导意义。另外,研究结果对氢氧化镁作为阻燃剂与高聚物材料相混合的力学性能的改善也很有意义。

1 实验部分

1.1 氢氧化镁的制备

将消化陈化后的精制石灰乳浊液与水合氯化镁(分析纯,中国太仓化工二厂)以适当摩尔比相混合,控制 $\text{pH} = 9 \sim 10$,搅拌反应1.5h得氢氧化镁浆液。

1.2 氢氧化镁的水热处理

将上述氢氧化镁浆液置于高压反应釜中,一定温度下水热10h。去离子水洗涤产物数次至硝酸银($0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)检测无氯离子,110℃下干燥至恒重、120目过筛。

1.3 测试

热分析采用PE DSC 7型差示扫描量热仪。氮气气氛保护,气流量 $20 \sim 30\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$,升温速率 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

X衍射采用Xpert MPD Philips全自动衍射仪,功率为 $40\text{kV} \times 45\text{mA}$,选用 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射,采用定时阶梯扫描方式收集衍射峰型,阶宽 0.02° ,步速为 $1^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。使用仪器自带全谱拟合分析软件 Philips Profile Fit 得到 2θ 和 β 。使用VoigtA函数拟合峰形曲线、半峰宽和积分宽等峰形指数计算得样品微应变、晶粒尺寸等微晶结构参数,并经过数值优化得到晶胞参数^[6]。

2 结果与讨论

2.1 SEM分析

图1为不同水热温度处理的氢氧化镁晶体SEM

收稿日期:2002-12-05。收修改稿日期:2003-03-03。

*通讯联系人。E-mail: ylh@mail.hz.zj.cn

第一作者:郑遗凡,男,37岁,在职博士生;研究方向:无机功能材料。



图 1 不同水热温度处理的氢氧化镁样品 SEM 图

Fig. 1 SEM images of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ at different hydrothermal temperatures

a: 80°C; b: 120°C; c: 180°C

照片。图 1a 中 80°C 水热处理的微晶相互粘联, 界线不明显, 没有规则形状, 大小约 0.2 ~ 0.3 μm 。根据 2.2 节的晶粒度计算可知这是纳米级小晶体团聚的结果, 基本团聚成颗粒状。而 180°C 水热处理后的晶体明显增大, 见图 1c, 大约 0.5 ~ 0.8 μm ; 分散性也大有改善, 形状接近椭圆片状, 比较规整, 这对填充型阻燃物质氢氧化镁的应用很有意义。基于这之间的水热处理温度, 见图 1b, 晶体形成较规整的形状, 团聚情况有所改善, 但分散性不如高水热温度处理的好。可见逐次升高的水热处理温度使氢氧化镁晶体有规律性的变化。

2.2 XRD 分析

图 2 为水热处理的氢氧化镁样品 1205 的 XRD 谱图。对照随机所附的 ASTM(the American Society

for Testing and Materials) 粉末衍射卡片 44-1482, 图中各衍射峰与标准氢氧化镁的特征衍射峰在峰位置和峰强度上符合得较好。不同水热处理温度下各曲线的峰位置有所位移, 以 (001), (101) 晶面为例 (见图 3、4): 随着水热温度的升高, 各峰逐渐锐化, 且峰位置规律性地向高角度发生位移, 说明晶体粒度增大, 晶面间距缩小。根据文献^[6]计算得各参数列于表 1。其中样品 1208 ~ 1210 (001) 晶面晶粒度计算由于超出适用范围误差较大, 故不列入表中。

计算表明: 随水热处理温度的升高, 晶体的晶胞参数呈下降趋势: 水热处理温度介于 80 ~ 120°C 之间, 晶胞参数大于标准值; 在 160 ~ 180°C 范围内实测值小于标准值; 而在 120°C 及 140°C 附近, 晶胞参数与标准参数接近, 且变化很小, 参数 a 几乎不变。晶格畸变率的计算结果规律性也较好: (001) 晶

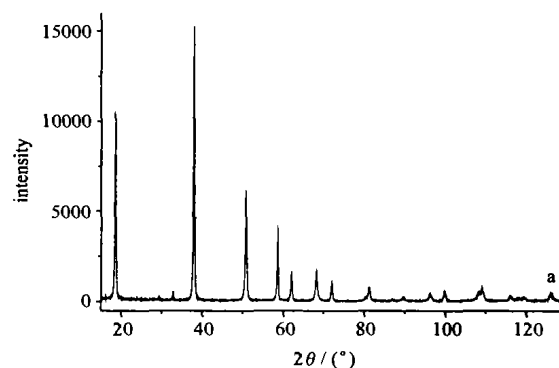


图 2 氢氧化镁样品 1205 的 X 衍射图谱

Fig. 2 XRD spectra of sample 1205

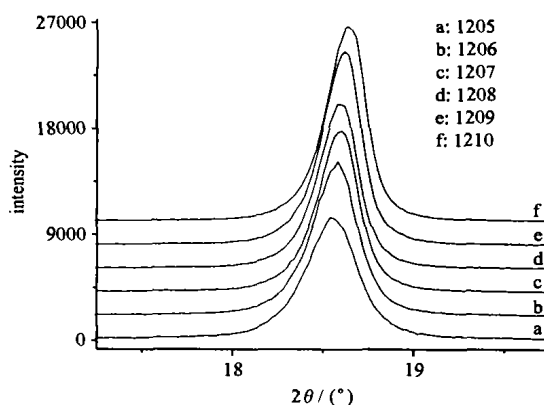


图 3 氢氧化镁晶体 (001) 晶面 X 衍射图谱

Fig. 3 XRD spectra of (001) surface of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ at different hydrothermal temperaturesa: 80°C; b: 100°C; c: 120°C;
d: 140°C; e: 160°C; f: 180°C

表 1 不同水热温度下氢氧化镁样品的晶粒度、晶胞参数及晶格畸变率

Table 1 Grain Size, Cell Parameter and Lattice Strain of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ of Different Conditions

product		1205	1206	1207	1208	1209	1210
hydrothermal temperature/°C		80	100	120	140	160	180
grain size/nm	(001) plane	62.15	124.63	231.17	—	—	—
	(101) plane	71.35	82.99	102.24	107.09	120.21	121.17
	(110) plane	58.77	80.69	86.72	89.57	90.76	92.75
lattice distortion	(001) plane	0.0075	0.0064	0.0056	0.0057	0.0055	0.0056
	(101) plane	0.0028	0.0025	0.0022	0.0022	0.0021	0.0021
	(110) plane	0.0009	0.0010	0.0009	0.0010	0.0008	0.0008
cell parameter/nm	a	3.1480	3.1478	3.1473	3.1472	3.1461	3.1453
	c	4.7852	4.7796	4.7759	4.7751	4.7686	4.7631
standard cell parameter/nm	a			3.147			
	c			4.775			

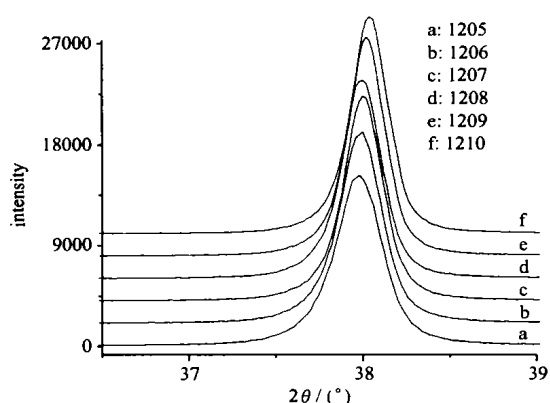


图 4 氢氧化镁晶体(101)晶面 X 衍射图谱

Fig. 4 XRD spectra of (101) surface of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ at different hydrothermal temperatures

a: 80°C; b: 100°C; c: 120°C;
d: 140°C; e: 160°C; f: 180°C

面在较低的水热处理温度下畸变率非常大, 达 7.5%; 随着处理温度的升高, 畸变率明显下降, 120°C 以后畸变程度趋于平缓, 始终保持 5.6% 左右。

120°C 和 140°C 附近晶体的晶胞参数与标准值接近, 晶格收缩幅度较小, 说明在构成类标准晶格时原子在平衡位置的来回振荡比较稳定而难于破坏。而晶胞参数的整体下降说明晶体水热处理后的晶格收缩, 结合 2.1 节 SEM 照片及晶粒度计算数据, 可能是水热条件有利于小颗粒氢氧化镁晶体的溶解重结晶; 由于重结晶的化学环境有相当的温度和压力, 故晶胞有所收缩, 晶面间距减小, 引起 X 特征衍射峰的高角度化位移。这种在高压下晶体生长过程中的晶胞收缩现象在已有资料中也有提及^[7,8]。同时, 重结晶过程以晶核为先导物, 比原始反应更容易促

进晶格点阵的有序排列, 加上体系中的氢氧根离子热运动加剧, 具有较低电荷的氢氧根离子以与氧负离子相似的尺寸通过扩散出入晶格, 在参与结晶的同时修补完善晶格畸变程度, 使得晶格畸变率下降, 晶格完整。有报道指出^[9]: 温度在 120 ~ 300°C 条件下的水热反应, 体系自生压力导致水粘度的下降^[10]而有利于物质的扩散, 使许多在常温下不能进行的反应得以在水热条件下进行; 而随着温度上升, 水的离子积平衡常数变大^[10], 离解出的 H^+ 破坏固体溶解平衡。两方面因素均导致氢氧化镁微晶的再溶解。

晶粒度计算显示, 随着水热处理温度的升高, 各晶面均有不同程度的生长, 以(001)面最为明显。可认为水热处理使吸附在晶面上的水分化合, 从而破坏晶面上的液体层, 减少吸附层对晶体长大的阻力, 在晶体生长的各向异性作用下促使其生成晶粒大、分布均匀的具有特殊形貌的氢氧化镁。有文献报道^[11]: 金属离子往往优先选择存在最多裸露 O—(或 OH) 的晶面进行键合, 假设晶体生长方向与晶面垂直, 则这种键合容易构成较优良的空间结构, 利于晶体在这一晶面方向的生长, 导致晶面收缩。据此, 可以设想水热处理过程中, 氢氧化镁微晶表面液体层被破坏; 随着水热处理温度的升高, 更多的晶面裸露于环境体系中, 氢氧化镁晶体(001)面上较其它晶面数量更少的 O—(或 OH) 使镁离子在这一晶面方向不容易键合, 造成(001)晶面晶体生长速度相对变慢, 晶面扩展, 粒度变大。由于这种键合是以完整的空间构架为前提, 其晶格必然应该渐趋规整, 与表 1 中畸变率下降的计算结果一致。

表 2 氢氧化镁 DSC 分析的热焓

Table 2 Enthalpy of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ by DSC Analysis

product	cp	1205	1207	1210
hydrothermal temperature / $^{\circ}\text{C}$	—	80	120	180
enthalpy / $(\text{g} \cdot \text{J}^{-1})$	711.60	743.86	818.97	953.57
$T_m / ^{\circ}\text{C}$	396.0	402.1	405.0	406.6

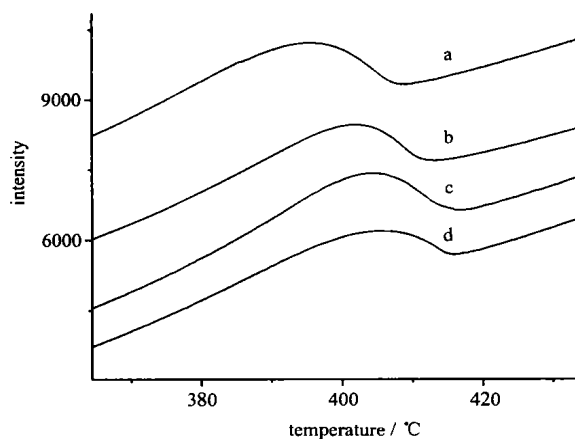


图 5 氢氧化镁的 DSC 曲线

Fig. 5 DSC curves of different samples

Named as a: cp; b: 1205; c: 1207;
d: 1210

2.3 DSC 分析

图 5 为不同水热温度下氢氧化镁的 DSC 曲线。各曲线峰值温度 T_m 与测量所得焓值列于表 2。随着水热温度的升高, 各样品的热分解峰值温度变大; 热分解反应的焓值呈上升趋势, 这种趋势随着水热温度的升高越来越明显, 180 $^{\circ}\text{C}$ 水热温度处理的氢氧化镁晶体热分解反应焓值比 80 $^{\circ}\text{C}$ 处理的样品高了约 $200\text{g} \cdot \text{J}^{-1}$ 。而与分析纯样品比较, 热分解峰值温度 T_m 升高了 6 $^{\circ}\text{C}$ 以上, 热分解反应焓值也大的多。

结合 SEM 和 XRD 的分析说明, 水热处理引起氢氧化镁晶体微结构发生变化, 可能导致离子键合力加强, 键长变短, 键能增加, 晶格趋于完整, 从而使氢氧化镁热分解温度升高和反应焓值增大。

3 结 论

(1) 通过不同水热温度处理可以改善氢氧化镁颗粒的分散性, 促使晶体长大, 由纳米微粒团聚体逐渐长成规整的椭圆片状, 导致热分解行为推迟, 反应

热焓上升, 对氢氧化镁作为阻燃剂的应用具有借鉴意义。

(2) 随着水热处理温度升高, 氢氧化镁微晶晶胞收缩, 晶胞参数下降, (001)、(101) 等晶面的 XRD 特征衍射峰向高角度发生规律性位移, 且晶格畸变率下降, 晶格完整。

综上所述, 水热处理方法的应用不但对于氢氧化镁晶体的微观结构产生较大的影响, 而且改善了其宏观的物化性质和形貌特征, 在理论研究及实际应用领域都非常值得做进一步深入探讨。

参 考 文 献

- [1] WANG Zheng-Zhou (王正洲) *Suliao Keji (Plastic Science and Technology)*, **1993**, **3**, 10.
- [2] Nefyodova I. V., Lyutin V. I., Borodin V. L. *J. Crystal Growth*, **2000**, **211**, 458.
- [3] XIE Hong-Juan (解红娟), WANG Jun-Wei (王军威), FENG Yue-Lan (冯月兰) et al *Fenzi Cuihua (J. of Molecular Catalysis)*, **2000**, **14**, 289.
- [4] FAN Fu-Zhong (范付忠), QIAN Guang-Ren (钱光人), LAI Zhen-Yu (赖振宇) et al *Guisuanyan Tongbao (Silicate Bulletin)*, **2001**, **1**, 18.
- [5] WU Rong-Liang (吴荣良), HUANG Song-An (黄颂安), WANG Jin (汪 瑾) et al *Shanghai Huagong (Shanghai Chemical Engineering)*, **1998**, **21**, 1.
- [6] YUE Lin-Hai (岳林海), SHUI Miao (水 淼), XU Zhu-De (徐铸德) *Huaxue Xuebao (Acta Chimica Sinica)*, **1999**, **57**, 1219.
- [7] BAI Wen-Ji (白文吉), FANG Qing-Song (方青松), ZHANG Zhong-Ming (张仲明) et al *Yanshi Kuangwuxue Zazhi (Acta Petrologica ET Mineralogica)*, **2000**, **20**, 1.
- [8] LI Jian-Ping (李建平), WU Wen-Fang (吴卫芳) *Yanshi Kuangwuxue Zazhi (Acta Petrologica ET Mineralogica)*, **2000**, **19**, 376.
- [9] HE Xi-Yun (何夕云), HUANG Xiao-Xian (黄校先), XU Yue-Ping (徐跃萍) *Wuji Cailiao Xuebao (Journal of Inorganic Materials)*, **1996**, **11**, 286.
- [10] David R. L. *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press: Florida, **1999 ~ 2000**, **80th**, p8 ~ 84.
- [11] Renn R. L., Banfield J. F. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1999**, **63**, 1549.

The Characteristic of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ Crystallite in Hydrothermal Condition

ZHENG Yi-Fan^{1,2} YUE Lin-Hai^{*·1} JIN Da-Lai¹ XU Zhu-De¹

(¹ Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

(² Academe of Industrial Catalysis, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014)

Shape appearance and crystallite characterization of magnesium hydroxide at different hydrothermal temperatures have been investigated by SEM, XRD and DSC methods. The grain size, cell parameter and lattice distortion rate of powders under each condition were obtained. The results show that the grains had grown up, especially along the (001) surface as the hydrothermal temperature was raised, accompanying the shrinkage of lattice and the descending of distortion rate. These could be relate to the re-crystallization of $\text{Mg}(\text{OH})_2$, as well as the thermal diffusion of OH^- with lower charges, resulting in good dispersion, high thermal decomposition temperature and enthalpy of $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Moreover, it is helpful for the increase of the retardant behavior of $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Keywords: $\text{Mg}(\text{OH})_2$ hydrothermal XRD SEM DSC