

碱式氯化镁晶须的水热制备及热分解机理研究

路绍琰, 武海虹, 吴丹, 马来波, 张慧峰, 姚颖

(国家海洋局天津海水淡化与综合利用研究所, 天津 300192)

摘要: 采用水热法以氯化镁溶液、氢氧化钠为原料制备了碱式氯化镁晶须。通过 SEM 和 SAED 观察样品的显微形貌及晶体结构, 晶须长度 150 μm 以上, 直径 0.5~1 μm, 为单晶物质。通过 XRD 测定样品的晶相结构, 产物为碱式氯化镁 $9\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。通过红外光谱考察了不同镁离子浓度产物官能团的不同。升温速率为 2~5 °C/min, 高温程序煅烧前驱体碱式氯化镁, 制备出氧化镁晶须, 很好的保持了碱式氯化镁晶须的形貌, 仍为单晶物质, 并推测了其可能的热分解的机理过程。

关键词: 晶须; 碱式氯化镁; 氧化镁; 单晶

中图分类号: TQ132.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)02-0482-05

无机镁盐晶须是一种针状或纤维状结构晶体, 直径极小, 几乎不存在任何缺陷, 由于内在的完整性和高度有序的原子排列, 使其强度接近晶体理论值—原子间价键的强度^[1,2]。由于结构十分完整, 具有特殊的耐高温、耐摩擦、耐腐蚀和高强度模量等特性^[3], 用作树脂、金属和陶瓷的补强增韧材料时显示出极佳的物理、化学性能, 形成了一个非常活跃的研究领域^[4-5]。

目前碳化硅、氮化硅、钛酸钾等多种无机盐晶须及其复合材料已投入了工业化应用^[6,7]。但由于这些晶须的造价较高, 故仅在一些特殊领域中的制品能够承受其价格而被利用。碱式氯化镁晶须除了具有上述特性, 还对水和有机溶剂具有亲和性, 其结构通式为 $\text{Mg}_x(\text{OH})_y \cdot \text{Cl}_z \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ($2x-y-z=0$, $0 < m < 6$), 由于带有结晶水, 使用温度比其它晶须低, 多在 250 °C 以下, 因此具有优良的阻燃性能。更重要的是, 碱式氯化镁晶须还可以作为前驱体制备一维氧化镁^[8,9]或氢氧化镁晶须^[10,11]。根据制备条件的不同可以得到 4 种 MHCH 相^[12-15]: $2\text{Mg}_3(\text{OH})_4 \cdot \text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $3\text{Mg}_2(\text{OH})_3 \cdot \text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $5\text{Mg}_3(\text{OH})_5 \cdot \text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $9\text{Mg}_{10}(\text{OH})_8 \cdot \text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。氧化镁晶须以其物美价廉的优势得到了国内外材料界的广泛关注。氧化镁晶须^[16]具有良好的耐热性 (熔点高达 2850 °C)、绝缘性、热传导性 (热传导率是氧化铝的 3 倍)、耐碱性、阻燃、抑烟、稳定性、极高的强度和弹性模量, 特别是在高温下不会被氧化的性能很适合作为各种复合材料的强化材

料, 使其在高温复合材料领域具有广阔的应用前景, 是近几年发展较快的高技术结构新材料。本研究以水热法合成出 $9\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 并采用多种表征手段对其性能进行考察, 同时研究了其热稳定性能, 推测出可能的分解机理。

1 实验

仪器: 场发射扫描电镜 (Philips XL30ESEM); X 射线衍射仪 (D/max 2500v/pc, Cu K α radiation); 透射电镜 (JEM1200EX); 选区衍射 (SAED); 综合热分析仪 (NETZSCH, STA409C); 红外光谱仪 (BRUKER-Tensor27); 光学显微镜 (OLYMPUS); GS 型高压釜 (江苏振亚集团); 电热恒温鼓风干燥箱 (BINDER)。

试剂: 食用氯化镁 (由天然结晶镁精制而成), 天津市塘沽金轮盐化有限公司; 氢氧化钠, 天津市北方天医化学试剂厂; 无水乙醇, 天津市大茂化学试剂厂; 聚乙二醇 (PEG), 天津市巴斯夫化工有限公司; 塘沽盐场卤水。

氯化镁与氢氧化钠按照一定比例, 搅拌下将氢氧化钠溶液缓慢滴加到含有一定质量分数表面活性剂的氯化镁溶液中, 制得白色悬浊液, 倒入内衬聚四氟乙烯的高压水热反应釜中, 填充度控制在 70%~80%, 然后移入程控加热炉中, 以指定的升温程序进行升温至 180 °C, 反应 6 h。反应结束自然冷却后取出, 得到的

收稿日期: 2015-02-01

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (21276055); 国家海洋局青年海洋科学基金资助项目 (2012553); 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金项目 (K-JBYWF-2011-G22, K-JBYWF-2013-G9)

作者简介: 路绍琰, 女, 1985 年生, 硕士, 国家海洋局天津海水淡化与综合利用研究所, 国家海水利用工程技术研究中心, 海水化学资源利用技术研究室, 天津 300192, 电话: 022-87897912, E-mail: y4771558@163.com

产品经过洗涤、抽滤、干燥得到碱式氯化镁晶须。

将所得碱式氯化镁晶须均匀地平铺于坩埚，放置在管式电阻炉中，在氮气气氛中按照一定的升温速率加热。略微打开电阻炉的炉门，保持电阻炉有一定的出风量，使分解产生的 H_2O 、 HCl 气体溢出，实现结构重整和物相转化，最终得到氧化镁晶须。

2 结果与讨论

2.1 碱式氯化镁晶须的水热制备

2.1.1 显微形貌

图 1 为不同镁离子初始浓度所得产品的扫描电镜



图 1 不同镁离子浓度产品的 SEM 照片

Fig.1 SEM micrographs of the products in different Mg^{2+} concentrations: (a) 2 mol/L, (b) 3 mol/L, and (c) 4 mol/L

镁离子浓度过低对制备碱式氯化镁晶须是不利的，过低的浓度使得体系中镁离子浓度不足，不能提供碱式氯化镁晶须建立晶格所需要的浓度；另外，低浓度造成反应产物碰撞几率下降，降低固体相从溶液相析出的化学势能，系统处于稳定状态，不能形成晶核，故在 2 mol/L 浓度时不能生成碱式氯化镁晶须。随着镁离子浓度的上升，开始逐渐生成晶须产物，并得到完美的晶须产品。当浓度达到一定程度后，系统中高粒子浓度造成体系处于不稳定的状态，当浓度继续增大超过 4 mol/L 时，BMC 晶须变得杂乱，直径变大，长度变短，长径比变小。总之，镁离子浓度对造成过饱和和亚稳态环境影响较大，对溶液中生成晶体是极其重要的。

2.1.2 物相鉴定

图 2 显示，镁浓度为 2 mol/L 时产物的衍射峰与 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的标准衍射峰很好的吻合，说明产物是纯净的氢氧化镁；镁离子浓度为 3 和 4 mol/L 时，2 种产物各衍射峰的位置基本一致，均能与 BMC 的 F9 相 $9\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的标准衍射峰很好的吻合。说

明产物是 $9\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。图 3、4 是镁离子浓度分别为 3, 4 mol/L 时产物的选区衍射图谱 (SAED)，该图谱则为典型的单晶衍射图谱。由此可得出，镁离子浓度在 3~4 mol/L 范围内都能得到长径比非常高的单晶 $9\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 晶须。

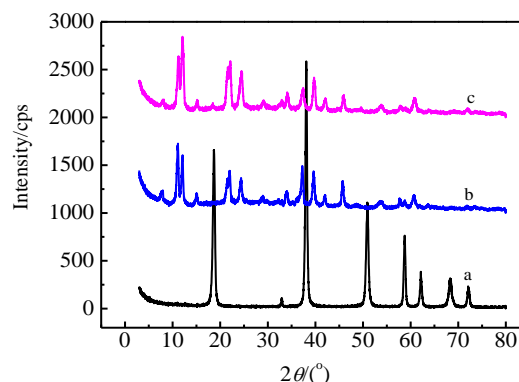


图 2 不同镁离子浓度产品的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of the products in different Mg^{2+} concentrations: (a) 2 mol/L, (b) 3 mol/L, and (c) 4 mol/L

2.1.3 FT-IR 分析

图 5 产物的 FT-IR 表明 a 与 b、c 的吸收峰有明显的区别，而 b 与 c 的吸收峰类似。a 中 3700 cm^{-1} 处尖锐、高强度峰是氢氧化镁晶体结构中 O-H 伸缩振动引起，即产物中有羟基存在； 3436 cm^{-1} 处的宽吸收带为氢氧化镁中自由质子到导电态质子的转变引起；小于 1500 cm^{-1} 的低波数下的峰，是由于产物的小尺寸效应而吸附空气中的有机物产生的，所以红外光谱中表现很复杂，对应的化学键也很难分析，目前尚不明确归

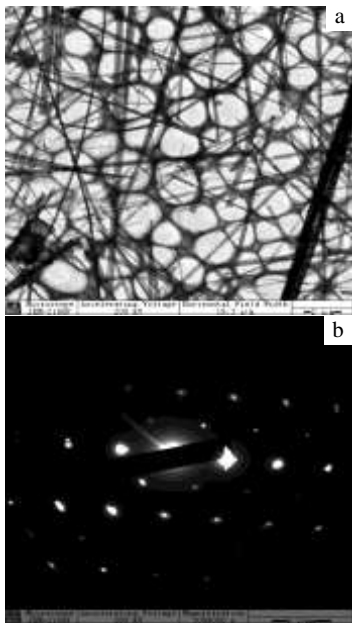


图 3 镁浓度 3 mol/L 时产物的 TEM 和 SAED 照片

Fig.3 TEM image (a) and SAED pattern (b) of the products in 3 mol/L Mg^{2+}

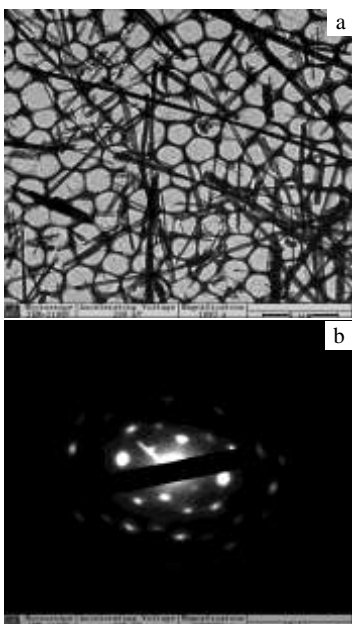


图 4 镁浓度 4 mol/L 时产物的 TEM 和 SAED 照片

Fig.4 TEM image (a) and SAED pattern (b) of the products in 4 mol/L Mg^{2+}

属于何种化学键红外吸收； 450 cm^{-1} 的强峰属于氢氧化镁的 Mg-O 键伸缩振动。这就再一次验证了镁离子浓度为 2 mol/L 时产物是氢氧化镁。b、c 除了具有 a 中的部分峰外，又多了一些其他峰。 3419 cm^{-1} 附近的

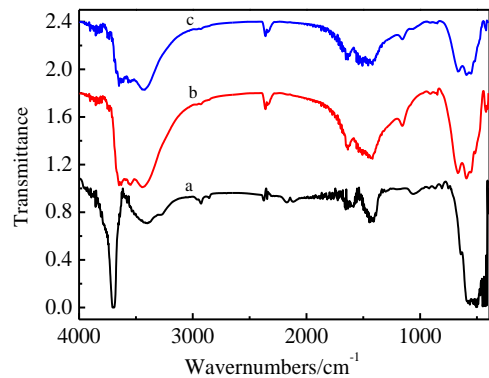


图 5 不同镁离子浓度产物的 FT-IR 图谱

Fig.5 FT-IR patterns of the products in different Mg^{2+} concentrations: (a) 2 mol/L, (b) 3 mol/L, and (c) 4 mol/L

吸收峰是氢键的 O-H 伸缩振动频率峰； 1635 cm^{-1} 附近的吸收峰主要是水中 H-O-H 的弯曲振动所致，说明产物中含有大量的结晶水。FT-IR 证实了产物 b、c 不同于 a 的另一种物质。

2.2 热分解机理

经过反复的实验发现，热解后得到的氧化镁晶须的形貌与前驱体碱式氯化镁晶须的形貌及热解升温速率有很大的关系。当升温速率较高时，热解得到的 MgO 晶须呈现蜂窝状，在晶须纤维的表面布满了熔孔、熔槽、熔洞等，晶须的表面变的不光滑，甚至变为粉末。升温速率在 $2\sim 5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 时较为合适，图 6 为升温速率在 $4\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 热解后产物的 SEM 和 SAED 照片。对产物进行 X 衍射分析，产物的峰形尖锐，纯度高，与氧化镁的标准 XRD 一致，如图 7。

图 8 是 $9\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 晶须的 TG-DTG 曲线，曲线中出现了 4 个较大的失重峰和 1 个较小的失重峰。在室温至 $186.1\text{ }^\circ\text{C}$ 之间失重 8.81%，对应于 3 个结晶水分子以及样品中吸附空气中的水蒸气的脱除；在 186.1 至 $263.6\text{ }^\circ\text{C}$ 之间失重 5.37%，对应于 2 个结晶水分子的脱除；在 $263.6\text{ }^\circ\text{C}$ 之后有 2 个较大的失重峰和 1

个较小的失重峰，共失重 29.92%，对应于 $Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2$ 分子内水和氯化氢的脱除，这段温度物质分解比较复杂，还需要进一步的验证。总失重率为 43.11%，理论失重率 44.1%，推测可能的原因是测试的样品中含有少量的 $Mg(OH)_2$ 和 BMC 晶须的其他相， $Mg(OH)_2$ 的理论热失重为 31.03%，以及产品中吸附空气中的水，其他有机物等也对测量结果有一定的影响。

推断其可能的热解过程为：

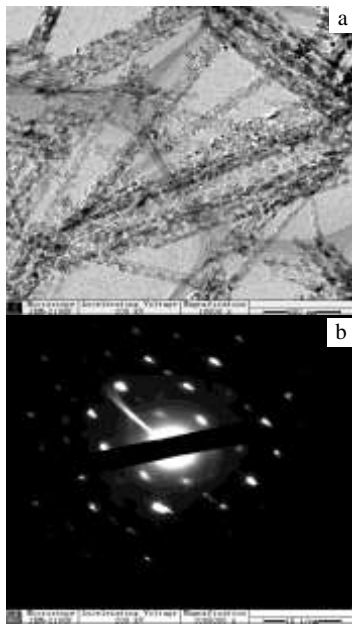
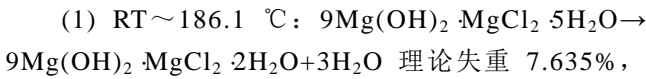


图 6 热解升温速率为 4 °C/min 时产物的 TEM 和 SAED 照片
Fig.6 TEM image (a) and SAED pattern (b) of the products at the pyrolysis heating rate of 4 °C/min

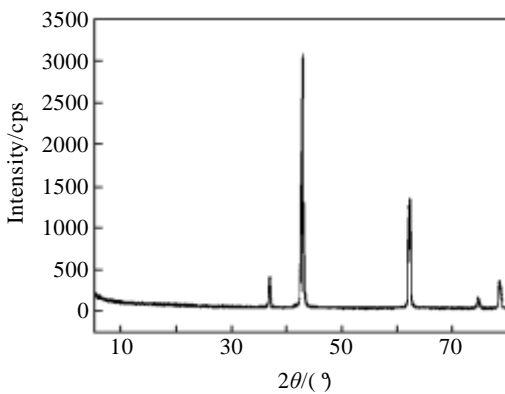


图 7 热解后产物的 XRD 图谱
Fig.7 XRD pattern of the products after being pyrolyzed

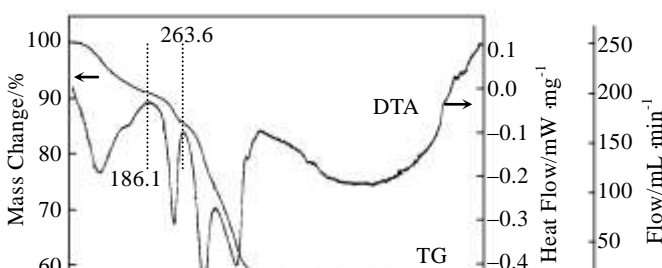
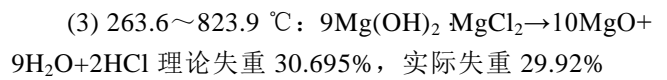
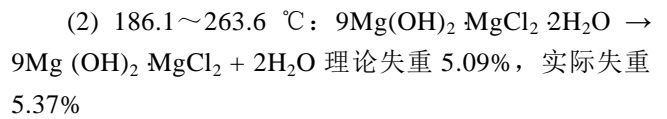


图 8 碱式氯化镁晶须的 TG-DTA 曲线
Fig.8 TG-DTA curves of basic magnesium chloride whiskers
实际失重 8.81%



3 结 论

1) 首次以氯化镁溶液和氢氧化钠溶液为原料，采用高温高压水热合成法控制镁离子浓度为 3~4 mol/L，镁离子与氢氧化钠的摩尔量比 $R=9$ ，反应时间为 6 h，反应温度为 180 °C 等因素，成功制备出高纯度碱式氯化镁晶须。

2) 产物为单晶物质，晶须长度在 150 μm 以上，直径为 0.5~1 μm，具有非常高的长径比。热解条件下的碱式氯化镁晶须产物最佳的升温速率是 2~5 °C/min，并且产物同为单晶物质。推测碱式氯化镁晶须可能的分解机理为 3 步，通过与理论失重率的对比，验证了推理的正确性。

参考文献 References

[1] Fan Weiliu, Song Xinyu, Sun Sixiu *et al.* *Journal of Crystal Growth* [J], 2007, 305(1): 167
 [2] Wu Jiansong(吴健松), Xiao Yingkai(肖应凯), Su Jingyun(苏静韵). *Technological Sciences(技术科学)*[J], 2011, 54(3): 682
 [3] Wei Q, Lieber C M. *Materials Research Society*[J], 2000, 581: 3
 [4] Holmes J D, Johnston K P, Doty R C. *Science*[J], 2000, 287: 1471
 [5] Hu J T, Odom T W *et al.* *A cc Chem Res*[J], 1999, 32 (5): 435
 [6] Nai Xueying(乃学瑛). *Thesis for Master Degree(硕士论文)*[D]. Xining: University of Chinese Academy of Sciences, 2007
 [7] Barnes P, Bensted J. *Structure and Performance of Cements*[M]. New York: Spon Press, 2002
 [8] Cole W F, Denediuk T. *Aust J Chem*[J], 1955, 8(2): 234

- [9] Xu Hui, Deng Xingrong. *Trans Nonferrous Met Soc China*[J], 2006, 16(2): 488
- [10] Gui Hua(桂 华), Zhang Xiaohong(张晓红), Liu Yiqun(刘轶群). *Composites Science and Technology*(复合材料科学与技术)[J], 2007, 67(6): 974
- [11] Wang Zaihua(王在华). *Thesis for Master Degree*(硕士论文)[D]. Xining: University of Chinese Academy of Sciences, 2007
- [12] Matkovic B, Popovic S, Rogic V. *Am Ceram Soc*[J], 1977, 60(11-12): 504
- [13] Bilinski H, Matkovic B, Mazuranic C. *Am Ceram Soc*[J], 1984, 67(4): 266
- [14] Christensen A N, Norby P, Hanson J C. *Solid State Chem*[J], 1995, 114(2): 556
- [15] Sorrell C A, Armstrong C R. *J Am Ceram Soc*[J], 1976, 59(1-2): 51
- [16] Chen Yongjun, Li Jianbao, Han Yongsheng. *Ceramics International*[J], 2003, 29(6): 663

Hydrothermal Synthesis and Thermal Decomposition Mechanism of Basic Magnesium Chloride Whiskers

Lu Shaoyan, Wu Haihong, Wu Dan, Ma Laibo, Zhang Huifeng, Yao Ying

(Institute of Seawater Desalination and Multipurpose Utilization (SOA), Tianjin 300192, China)

Abstract: Basic magnesium chloride whiskers were prepared with saltworks brine and sodium hydroxide as starting materials. Morphology and crystal structure of the products were investigated by SEM and SAED. Crystalline structure of the samples was determined by XRD and their functional groups of different magnesium ion concentrations were investigated by FT-IR. The results show that the whiskers are of single crystal with the average diameter of 0.5~1 μm and length of more than 150 μm . The product is $9\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Magnesium oxide whiskers are obtained by high temperature program calcination at the heating rate of 2~5 $^\circ\text{C}/\text{min}$, which can keep the morphology and single crystal structure of basic magnesium oxide whiskers well. The possible mechanism of thermal decomposition process was also speculated.

Key words: whiskers; basic magnesium chloride; magnesium oxide; single crystal

Corresponding author: Lu Shaoyan, Master, Department of Utilizing Chemical Resource from Seawater, National Engineering Research Center for Seawater Utilization, Institute of Seawater Desalination and Multipurpose Utilization (SOA), Tianjin 300192, P. R. China, Tel: 0086-22-87897912, E-mail: y4771558@163.com