

Size Tailoring of Nanocrystals Mg(OH)₂ via Hydrothermal Method

Yong-zai Wang¹, Ying Fu², De Yao²

¹Center of Analysis and Testing, Shan Dong University of Technology, Zi Bo, China, 255049

²College of Chemical Engineering, Shan Dong University of Technology, Zi Bo, China, 255049

Email: yzwwang@sdut.edu.cn

Abstract: Nanocrystals Mg(OH)₂ were prepared from precursors of Mg(NO₃)₂·6H₂O and en (ethylenediamine) using a hydrothermal method. Powder X-ray diffraction and field scanning electron microscope were used to characterize the as-obtained products. It was shown that crystallite sizes and size distributions of Mg(OH)₂ can be tailored simply by changing volume ratio of water: en. In a water-rich solvent mixture, en : water ≤ 5:10 (v/v), the crystallite sizes increased and size distribution narrowed with the increase in volume of en. In an en-rich mixture, en : water ≥ 5: 5 (v/v), the crystallite sizes decreased with en addition. The size variation was interpreted as resulting from different rates of nucleation and growth of Mg(OH)₂.

Keywords: nano Mg(OH)₂; hydrothermal synthesis; tailored sizes; crystallite growth

纳米晶 Mg(OH)₂ 的水热合成及晶粒度调控

王永在¹, 付盈², 姚德²

¹山东理工大学分析测试中心, 淄博, 中国, 255049

²山东理工大学化工学院, 淄博, 中国, 255049

Email: yzwwang@sdut.edu.cn

摘要: 以 Mg(NO₃)₂·6H₂O 和 乙二胺 (en) 为起始反应物, 水热制备了 Mg(OH)₂ 纳米晶。用 XRD 和 SEM 对反应产物微结构进行了表征。研究表明, 改变 en 的用量, 可以调节 Mg(OH)₂ 的晶粒度大小和粒度分布范围。当 en : H₂O ≤ 5:10 (v/v) 时, 随 en 用量增加, Mg(OH)₂ 晶粒度增大而其粒度分布范围缩小; 当 en : H₂O ≥ 5: 5 (v/v) 时, 晶粒度随 en 用量增加而减小。en 用量对 Mg(OH)₂ 成核和生长速率的不同影响是导致产物晶粒度和形貌变化的主要机理。

关键词: Mg(OH)₂; 水热合成; 粒度调控; 晶粒生长

1 引言

Mg(OH)₂ 是制备纳米 MgO 的主要前驱体。MgO 广泛用作阻燃剂、增强剂、抗酸剂和吸附剂, 其物理化学性能与晶粒形貌和粒度有密切关系^[1-4]。研究表明, 前驱体的形貌和粒度等特性在一定程度上会影响其分解产物的形貌和粒度^[1,5-10]。因此, 如何通过控制前驱体的生长习性和形貌来影响产物形貌和粒度, 已成为纳米粉体可控合成的一项重要研究内容。

制备 Mg(OH)₂ 的方法较多, 如沉淀法、溶胶-凝胶法和 水热 (溶剂热) 法等。其中, 水热法作为制备纳米粉体的重要方法, 由于影响因素包括温度、反应

时间、前驱物类型和反应介质等, 因此可以通过调控这些变量, 进而调控产物的相组成、粒度和形貌等。已用水热法制备出纤维状、棒状和片状等各种形态的纳米 Mg(OH)₂^[11-14]。一般情况下, 不论用何种方法制备纳米粉体, 获得的产物均有一定的粒度分布范围。目前对纳米粉体的表征多集中在平均晶粒度大小和形态学研究上, 而对水热制备条件影响纳米晶晶粒形貌和粒度分布范围的演化趋势, 特别是对晶粒的生长过程研究较少^[15]。本工作以 Mg(NO₃)₂·6H₂O 和 乙二胺 (en) 为起始反应物, 分析了 en 用量对 Mg(OH)₂ 粒度分布和形貌特征的影响, 探讨了晶粒的生长过程。

2 实验

所用原料 Mg(NO₃)₂·6H₂O 和 en

基金项目: 山东省自然科学基金项目 (No.2008E24)

($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$), 均为 A.R.级试剂 (国药集团上海化学试剂公司), 去离子水。设备为 23mL 内衬聚四氟乙烯的压力釜和控温加热箱等。

在聚四氟乙烯反应罐中, 分别加入 0.004mol (1.024g) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和一定体积的去离子水, 把计量的 en 边搅拌边缓慢滴入上述溶液中, 再充分搅拌 5min, 将反应罐密闭后置于控温加热箱中, 在 200°C 保温 5h 后自然冷却至室温。将所得产物抽滤、水洗, 于 60°C 干燥。

用 Bruker D8 多晶 X-射线衍射仪进行物相和晶粒度表征。实验条件为: Cu 靶, 管压 40kV, 管流 40mA, 固体探测器, 采用步进扫描, 步长 0.02°, 每步停留时间 12sec, 扫描范围 $2\theta=5\sim 70^\circ$ 。微形貌观察用 Sirion200 热场发射扫描电子显微镜 (FESEM)。

3 结果与讨论

3.1 en 用量对 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 晶粒度及粒径分布范围的影响

图 1 为反应产物的 XRD 图谱。从图中可看出, en 的用量对反应产物的相组成没有影响, 均为单相 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (PDF No.01-089-0460)。

表 1 是根据全谱拟合法程序 TOPAS P(V2.1)中的基本参数法 (FPA) (Bruker AXS, DIFFRAC^{plus} TOPAS P, Version 2.1. 2003, 6. BRUKER AXS GmbH, Germany), 求得的不同方向的晶粒度 (即垂直于某晶面方向上的厚度), 其中, L_{001} 代表 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 片层的厚度, L_{110} 代表平行于晶粒层面方向上的厚度, 近似于片径, L_{110}/L_{001} 为径厚比。

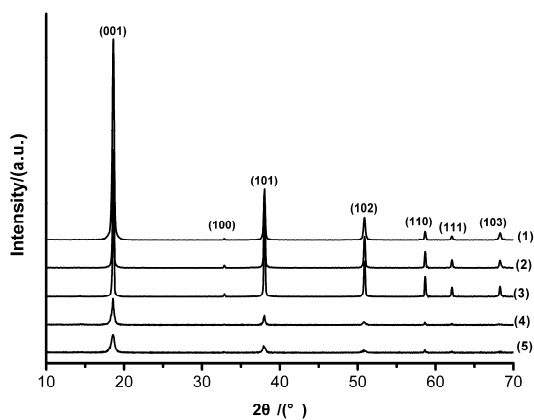


Figure 1. XRD patterns for $\text{Mg}(\text{OH})_2$ prepared at different conditions

en : water (v/v) (1), 1: 10; (2), 3: 10; (3), 5: 10; (4), 5: 5; (5), 10: 0

图 1. 不同条件制备的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ XRD 图

从表 1 可看出, 当 en: $\text{H}_2\text{O} \leq 5: 10$ (v/v) 时, 随 en 的用量增加, L_{001} 和 L_{110} 增大, 而径厚比 L_{110}/L_{001} 逐渐变小, 这表明整体上 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 晶粒在不断长大, 但生长速度表现出一定异向性, 即垂直于层板方向的生长速度要快于沿层面方向生长速度, 晶粒形态逐渐从薄片状演变为厚板状。当 en 用量增加到一定程度, 即 en: $\text{H}_2\text{O} \geq 5: 5$ (v/v) 时, 晶粒度随 en 用量增加降低。这种晶粒度的变化特征可能反应了 en 用量对晶粒生长方式的不同影响。

从图 1 可知, 不同样品 XRD 衍射峰型和强度随反应条件的变化表现有所不同。当 en: $\text{H}_2\text{O} \leq 5: 10$ (v/v) 时, (110) 峰随 en 用量增加从不对称变得对称, 其在高角度方向的拖尾程度由强到弱。结晶研究表明, 晶粒度的分布会导致衍射峰型的拖尾, 粒度分布范围越宽, 衍射峰的拖尾越严重^[16]。同一样品中代表厚度变化的 (001) 峰拖尾不明显, 但反映片径变化的 (110) 峰拖尾程度较强, 这种现象说明各晶粒厚度间差异较小, 而片径大小差异较大。衍射峰拖尾程度反映了样品的粒度分布范围随 en 增加而减小。

3.2 en 用量与 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 微形貌的关系

图 2 是 en: $\text{H}_2\text{O} \leq 5: 10$ (v/v) 时, en 用量分别为 1ml 和 5ml 时制备的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 典型 SEM 照片。

从图 2 可看出, 当 en 用量为 1ml 时, 样品的晶体形态为极薄的片状 (图 2a), 晶体大小差异非常明显, 两级分化严重, 粒径分布较宽。晶粒以不规则的小圆片状为主, 其片径介于 60-150 nm; 晶粒大的形态较规则近似呈六边形, 其片径范围为 500-1500 nm。当 en 用量为 5ml 时, 样品中大晶粒所占比例明显提高, 晶体大小差异也缩小 (图 2c), 且各晶粒分散良好, 没有严重团聚现象, 形态均呈较规则的六边形。上述两种情况说明, en 用量的增加, 一方面会影响粒径大小, 另一方面整体上会使粒径分布范围变窄。样品微形貌特征与 XRD 图谱分析结果基本相吻合。

Table 1. Crystallite sizes and aspect ratio for $\text{Mg}(\text{OH})_2$
表 1. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 晶粒度和径厚比

No.	en/ H_2O (ml/ml)	L_{001}/nm	L_{110}/nm	L_{110}/L_{001}
(1)	1: 10	50.3	93.9	1.87
(2)	3: 10	77.7	123.1	1.58
(3)	5: 10	81.8	129.5	1.58
(4)	5: 5	29.3	70.4	2.40
(5)	10: 0	21.4	50.0	2.33

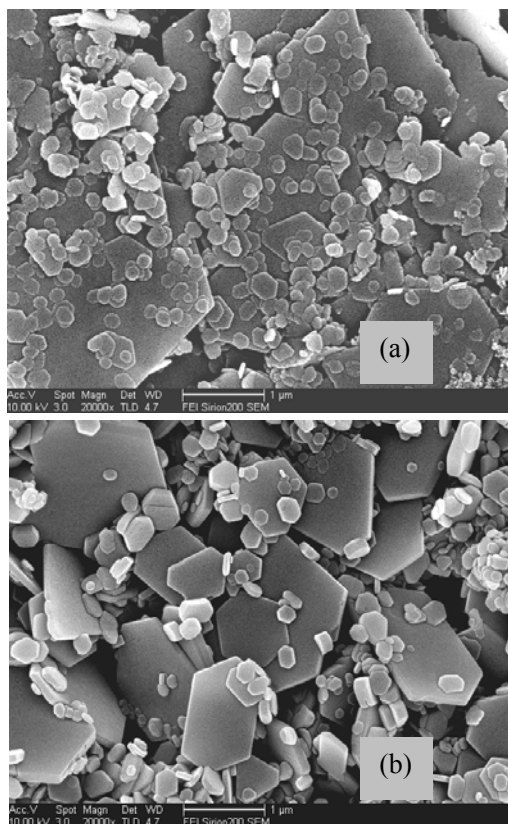


Figure 2. SEM images for $Mg(OH)_2$ prepared at different conditions.

en : water (v/v) (a) 1: 10; (b) 5: 10

图 2.不同 en: H_2O 体积比制备的 $Mg(OH)_2$ SEM 图

3.3 $Mg(OH)_2$ 晶粒形貌和粒径演化机理

水热反应本质上是离子反应，密闭的高温高压水热环境会促进前驱物的解离，有助于离子间反应，形成新的晶相。本研究中，因前驱物的类型、温度和时间等因素保持不变，只有 en 的用量会对 $Mg(OH)_2$ 生长过程和晶粒度变化产生影响。在由反应物 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、en 和 H_2O 组成的溶液体系中，en 通过 N 上的未共用电子对接受质子，使水电离形成 OH^- ； Mg^{2+} 与 OH^- 结合形成 $Mg(OH)_2$ 。

根据样品的 XRD 和 SEM 分析结果，结合水热反应晶体生长的一般规律，可将 $Mg(OH)_2$ 成核和生长过程概括如下。

3.3.1 en: $H_2O \leq 5: 10$ (v/v) 时 $Mg(OH)_2$ 晶体的生长

en 用量较小（如 en: H_2O 体积比为 1: 10）时，在反应初始阶段，溶液中 H_2O 电离程度较弱， OH^- 浓度较低， $Mg(OH)_2$ 成核速率也较小。随着水

热反应的进行， H_2O 电离程度增强，溶液中 OH^- 浓度增加，成核速率提高。初始阶段成核的少量 $Mg(OH)_2$ ，由于生长时间长，因此晶粒大而形态较规则；反应后期成核的 $Mg(OH)_2$ ，数量多而生长时间较短，故晶粒较小。较小用量的 en 导致产物中 $Mg(OH)_2$ 粒径分布范围较宽。

en 用量较多（en: H_2O 体积比为 5: 10）时，水热溶液中 H_2O 电离程度增强，溶液中 OH^- 浓度较高，较多的 OH^- 与 Mg^{2+} 作用而使 $Mg(OH)_2$ 初始成核速率加快，因此大晶粒所占比例有所增加。但在水热反应后期，由于仍有 H_2O 电离释放 OH^- ，因此反应产物中也有一部分成核较晚生长时间较短的小晶粒。从整体上看，这种条件下制备的样品中， $Mg(OH)_2$ 各晶粒间大小差异有所缩小。

3.3.2 en: $H_2O > 5: 5$ (v/v) 时 $Mg(OH)_2$ 晶体的生长

随 en 用量的明显增加，溶液中 H_2O 电离程度大大增强，初始 OH^- 浓度在短时间内达到很高， $Mg(OH)_2$ 成核速率非常快，成核速率远大于生长速率，且溶液中残余 Mg^{2+} 的量不足以供给使晶粒充分生长，因此形成的产物晶粒细小而粒径分布范围窄。

4 结论

(1) 以 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和 en 为起始反应物，通过调节 en 的用量，制备了不同晶粒度大小的纳米 $Mg(OH)_2$ 。

(2) 当 en: $H_2O \leq 5: 10$ (v/v) 时，随 en 用量增加，晶粒增大，粒度分布范围减小，形态从大小不均薄片状向规则的厚板状转变；当 en: $H_2O \geq 5: 5$ (v/v) 时，晶粒随 en 用量增加而减小。

(3) en 用量的变化对反应产物的成核和生长速率、以及成核和生长阶段性的不同影响是粒度和形貌演化的主要原因。通过调控 en 用量可以控制 $Mg(OH)_2$ 的晶粒大小和形貌特征。

References (参考文献)

- [1] McKelvy M., Sharma R., Chizmeshya A, et al. Magnesium hydroxide dehydroxylation: in situ nanoscale observations of lamellar nucleation and growth[J]. *Chem. Mater.*, 2001,13: 921-926.
- [2] Liu K P, Cheng H W, Zhou J. Investigation of brucite-fiber-reinforced concrete[J].*Cem. Concr. Res.* 2004, 34: 1981-1986.
- [3] Shen H Wang Y H, Mai K C. Non-isothermal crystallization behavior of PP/ $Mg(OH)_2$ composites modified by different compatibilizers [J]. *Thermochim. Acta*, 2007, 457 :27-34.
- [4] Shao L, Zhou Y, Chen J.F, et al. Buffer behavior of brucite in removing copper from acidic solution[J]. *Min. Eng.*, 2005,

- 18:639–641.
- [5] Yan L, Zhuang J, Sun X M, et al. Formation of rod-like Mg(OH)₂ nanocrystallites under hydrothermal conditions and the conversion to MgO nanorods by thermal dehydration[J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2002, **76**:119–122.
- [6] Ding Y, Zhang G T, Wu H, et al. Nanoscale magnesium hydroxide and magnesium oxide powders: control over size, shape, and structure via hydrothermal synthesis [J]. *Chem. Mater.*, 2001, **13**: 435–440.
- [7] Chizmeshya A.V.G., McKelvy M.J., Sharma R., et al. Density functional theory study of the decomposition of Mg(OH)₂: a lamellar dehydroxylation model [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2002, **77**: 416–425.
- [8] Kim M.G, Dahmen U, Searcy A.W. Shape and size of crystalline MgO particles formed by the decomposition of Mg(OH)₂ [J]. *J. Am. Ceram. Soc.* 1988, **71**: C373–C375.
- [9] Mel'gunov Maxim S., Fenelonov Vladimir B., Mel'gunova Elena A., et al. Textural changes during topochemical decomposition of nanocrystalline Mg(OH)₂ to MgO [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**: 2427–2434.
- [10] Ding P, Qu B J. Template-induced morphological preservation and self-assembly of nonporous MgO nanostructures during the decomposition of nanoscale Mg(OH)₂ precursors[J]. *Mater. Lett.*, 2006, **60**:1233–1237.
- [11] Fan W L, Sun S X, Song X Y, et al. Controlled synthesis of single-crystalline Mg (OH)₂ nanotubes and nanorods via a solvothermal process[J]. *J. Solid State Chem.*, 2004, **177**: 2329–2338.
- [12] Zou G L, Liu R, Chen W X , et al. Preparation and characterization of lamellar-like Mg(OH)₂ nanostructures via natural oxidation of Mg metal in formamide/water mixture[J]. *Mater. Res. Bull.*, 2007, **42**:1153–1158.
- [13] Wu Huaqiang, Shao Mingwang, Gu Jiashan, et al. Microwave-assisted synthesis of fibre-like Mg(OH)₂ nanoparticles in aqueous solution at room temperature [J]. *Mater. Lett.*, 2004, **58**:2166–2169.
- [14] Fan Weiliu, a Sun Sixiu, You Liping, et al. Solvothermal synthesis of Mg(OH)₂ nanotubes using Mg₁₀(OH)₁₈Cl₂·5H₂O nanowires as precursors[J]. *J. Mater. Chem.*, 2003, **13**: 3062–3065.
- [15] Wang Yongzai. Hydrothermal synthesis nano Mg-Al LDHs and its formation mechanism[J]. *J. Inorg. Mat.*, 2008, **23(1)**:93-98.
王永在. 纳米晶 Mg-Al 水滑石的水热合成及合成机理[J]. 《无机材料学报》, 2008, **23(1)**:93-98.
- [16] Langford J. I, Loueür D , Scardi P. Effect of a crystallite size distribution on X-ray diffraction line profiles and whole-powder-pattern fitting[J]. *J. Appl. Cryst.*, 2000, **33**: 964–974.