

Mg(OH)₂ 低极性晶面选择性生长控制及机理

曹雨微^{1,2}, 刘 远², 孔会民^{1,2}, 岳 萍², 唐大才², 林彦军^{1,3*}

(1. 北京化工大学 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029; 2. 西部矿业集团科技发展有限公司, 青海 西宁 810007; 3. 青海大学 化工学院, 青海 西宁 810016)

摘要: 以 MgCl₂ 为晶面调控剂, 利用水热法对氢氧化镁 (MH) 的 (001) 晶面选择性生长进行了调控, 研究了晶面调控剂浓度、反应温度、反应时间对 MH 颗粒的溶解和结晶作用。在 MH 40 g、纯水 160 mL、晶面调控剂浓度 0.5 mol/L、160 °C、500 r/min 条件下水热处理 6 h 得到产品, 产品各晶面的 XRD 衍射峰强度 I_{001}/I_{101} 和 I_{001}/I_{110} 较原料分别提高了 213.95% 和 307.87%。百吨级中试实验控制 MH 固含量为 10%, 加入 550 kg MH 工业品, 晶面调控剂浓度为 0.5 mol/L, 在 160 °C、150 r/min 水热处理 6 h, 产品的 I_{001}/I_{101} 和 I_{001}/I_{110} 较原料分别提高了 83.72% 和 112.83%。采用 XRD、FE-SEM、TEM、FTIR、粒度分析仪对 MH 产品的形貌、结构进行了表征, 并对调控机理进行了研究。结果表明, MgCl₂ 可以在水热体系中促进 MH 的 (001) 晶面选择性生长。一方面, MgCl₂ 作为强酸弱碱盐降低了体系 pH, Cl⁻ 可通过电荷中和效应使 MH 发生加速溶解; 另一方面, MgCl₂ 通过提供 Cl⁻ 促进了 MH 边缘的生长, 进而强化了 (001) 晶面的生长。

关键词: 氢氧化镁; MgCl₂; 晶面调控剂; (001) 晶面; 机理分析; 功能材料

中图分类号: O611.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 10-2035-09

Selective growth control and mechanism analysis of Mg(OH)₂ low-polarity crystal surfaces

CAO Yuwei^{1,2}, LIU Yuan², KONG Huimin^{1,2}, YUE Ping², TANG Dacai², LIN Yanjun^{1,3*}

(1. State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Technology Development of Western Mining Group Co., Ltd., Xining 810007, Qinghai, China; 3. College of Chemical Engineering, Qinghai University, Xining 810016, Qinghai, China)

Abstract: Selective controllable growth of Mg(OH)₂ (MH) (001) crystal surface by hydrothermal method was conducted using MgCl₂ as crystal surface regulator, and characterized by XRD, FE-SEM, TEM, FTIR, and particle size analyzer for morphology and structure analyses. The effects of crystal surface regulator concentration, reaction temperature and reaction time on the dissolution and crystallization of MH particles were then investigated, and the regulation mechanism was also explored. The product was obtained by hydrothermal treatment under the conditions of MH 40 g, 160 mL of pure water, 0.5 mol/L concentration of crystal surface modifier, 160 °C and 500 r/min for 6 h, the XRD peak intensity (I_{001}/I_{101} and I_{001}/I_{110}) of the regulated products increased by 213.95% and 307.87%. The product I_{001}/I_{101} and I_{001}/I_{110} were 83.72% and 112.83% higher than the raw material respectively when the solid content of MH was controlled at 10% in a 100-ton pilot experiment by adding 550 kg of MH industrial product with a concentration of 0.5 mol/L of crystal surface regulator and hydrothermal treatment at 160 °C and 150 r/min for 6 h. respectively, compared with the raw material in the 100-ton pilot experiment. It was also found that MgCl₂ successfully promoted the (001) crystal face selective growth of MH in the hydrothermal system. On the one hand, MgCl₂ as a strong acid and weak base salt lowered the pH of system, while Cl⁻ accelerated MH dissolution through charge neutralization. On the other hand, Cl⁻ provided by MgCl₂ promoted the edge growth of MH,

收稿日期: 2022-05-17; 定用日期: 2022-08-04; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220468

基金项目: 国家重点研发计划 (2018YFC1903805); 青海省重大科技专项 (2020-GX-A1)

作者简介: 曹雨微 (1988—), 女, 硕士生, 工程师, E-mail: 2021310004@buct.edu.cn。联系人: 林彦军 (1975—), 男, 教授, 博士生导师, E-mail: linyj@mail.buct.edu.cn。

which in turn enhanced the (001) crystal plane growth.

Key words: Mg(OH)₂; MgCl₂; crystallographic surface modulator; (001) crystalline surface; mechanism analysis; functional materials

氢氧化镁(MH)粉末的结构和形貌对其在聚合物中的阻燃性能具有重要影响^[1]。根据MH六方晶系的特性分析,MH的(001)晶面是非极性面,而(101)晶面是极性面^[2],具有较低极性的(001)晶面选择性生长可以降低颗粒极性,进而有利于提高其与有机聚合物的相容性;此外,MH晶面取向生长还会影响聚合物的结晶特性^[3]。因此,MH的(001)晶面生长情况对于其应用性能至关重要,研究人员着重研究(001)晶面的选择性生长^[4-6]。MH晶面的取向生长通常从(001)分别与(101)、(110)晶面的XRD衍射峰强度比,即 I_{001}/I_{101} 和 I_{001}/I_{110} 进行研究^[7]。

晶面调控剂由于使用简单、效果显著,能通过改变MH晶体的生长习性影响其形貌,进而降低产品极性,提高与有机聚合物材料的相容性和分散性。因此,采用晶面调控剂调控MH晶面选择性生长成为研究热点之一。常用晶面调控剂主要包括无机晶面调控剂和有机晶面调控剂,无机晶面调控剂包括NaOH^[8]、KOH^[9]等,有机晶面调控剂包括乙醇^[10-11]、十二烷基硫酸钠^[12]、草酸钠^[13]、聚乙二醇^[5]等。晶面调控剂的作用方式主要有3种^[14-16]:(1)当晶面调控剂点阵结构中的质点和晶体的质点在结构上相似时,晶面调控剂点阵结构中的质点就会均匀地进入晶体内部,使晶体构造发生改变,且相似性越大越容易进入晶体;(2)由于晶体的各向异性,晶面调控剂在晶体的不同晶面上发生选择性吸附,这种吸附常使某种晶面的生长受到限制,从而导致晶面取向生长;(3)晶面调控剂与反应体系产生的络合阴离子,使得晶体表面晶格上的配位自由焓不同,从而影响晶面的表面能,对其晶面生长过程产生影响。

水热法^[17-19]是通过MH溶解再结晶从而控制MH晶面生长的常用方法。根据文献报道,NaOH等无机碱性晶面调节剂可以为MH再结晶提供充足的OH⁻^[20],利用不同极性晶面与OH⁻的作用差异,使MH结构重新排列^[7],从而控制MH晶面取向和粒径大小^[8]。因此,碱性晶面调节剂重点作用于结晶过程,而非溶解过程。张婧^[21]采用氨水为沉淀剂与MgCl₂反应制备了MH,并通过控制晶体生长温度、生长时间和氨水用量实现了对MH的(001)晶面选择性生长控制;此外,通过加入乙醇、乙二醇、聚乙二醇等有机溶剂作为晶面调节剂,发现由于分子

中羟基与不同极性晶面具有不同作用,对(001)晶面产生了不同的促进或抑制生长作用,实现了对(001)晶面选择性生长的控制。该研究也仅是针对MH的结晶过程利用OH⁻进行调控,而非溶解过程。对于MH,由于Mg²⁺极易与水分子配位形成表面结合水,在颗粒表面会形成水合双电层,从而阻碍颗粒之间的相互碰撞^[22],进而影响OH⁻和有机晶面调控剂与不同晶面的相互作用,因此,NaOH、乙醇等传统晶面调控剂通过调节结晶过程对其晶面选择性进行控制,存在用量大且效果差等缺点。MgCl₂是一种强酸弱碱盐,在水溶液中发生水解反应可以为体系提供H⁺,加速MH溶解,从而破坏MH颗粒表面的水合双电层稳定状态,一方面可促进MH溶解为体系提供Mg²⁺和OH⁻,另一方面利用Cl⁻诱导MH向低极性重结晶生长,而不是通过OH⁻影响晶面生长速率,预期可通过同时调控MH的溶解和结晶过程实现晶面选择性生长。

本文拟以MgCl₂为晶面调节剂,研究不同MgCl₂浓度、反应温度、反应时间对MH晶面选择性生长的影响。从调控MH溶解过程出发,探讨了在MgCl₂存在下MH的晶体生长机理,实现了低极性(001)晶面的选择性生长。并将本工艺用于青海西部镁业新材料有限公司中试,对于替代具有强腐蚀性的NaOH晶面调节剂、降低生产成本、提高MH的(001)晶面选择性等具有重要的理论和实际应用意义。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

MgCl₂·6H₂O、无水乙醇,AR,西陇科学股份有限公司;MH,工业品,青海西部镁业新材料有限公司;纯水,自制。

DX-2700BH型X射线衍射仪(XRD),丹东浩元仪器有限公司;LS-POP(6)型激光粒度分析仪,珠海欧美克仪器有限公司;SU8010型扫描电子显微镜(FE-SEM),日本Hitachi公司;Cary 630型红外光谱仪(FTIR),美国Agilent公司;JEM-F200型透射电子显微镜(TEM),日本JEOL公司。

1.2 方法

称取MH 40 g(0.69 mol)和一定量MgCl₂·6H₂O转入高温高压反应釜中,加入纯水 160 mL,设置晶面调控剂浓度(即MgCl₂浓度)、反应温度、反应时间,在500 r/min下进行水热处理,反应结束后,用

纯水洗涤 3 次, 105 °C 干燥 6 h, 得到白色粉末状产物, 产量约 40 g, 备用。最佳水热处理条件为: MH 40 g, 晶面调控剂浓度 0.5 mol/L (16.24 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 纯水 160 mL, 在 160 °C、500 r/min 下水热处理 6 h, 纯水洗涤 3 次, 105 °C 干燥 6 h。

1.3 结构表征与性能测试

XRD: 靶材 Cu, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$, 步进角度 0.02° , 采样时间 0.6 s。FE-SEM: 工作电压 10 kV。FTIR: 采用溴化钾压片法对 MH 样品进行测试, 波数范围: $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 。激光粒度分析: 样品测试前用无水乙醇超声预处理 15 min。

2 结果与讨论

2.1 MgCl_2 浓度对 MH 的 (001) 晶面生长的影响

在 1.2 节条件下调控 MgCl_2 浓度, 将 MH 在 160 °C 下水热处理 6 h, 考察了其 (001) 和 (101)、(110) 晶面选择性生长情况。各样品的 XRD 特征衍射峰及 MgCl_2 浓度对 MH 的 I_{001}/I_{101} 和 I_{001}/I_{110} 比值的影响如图 1 所示。

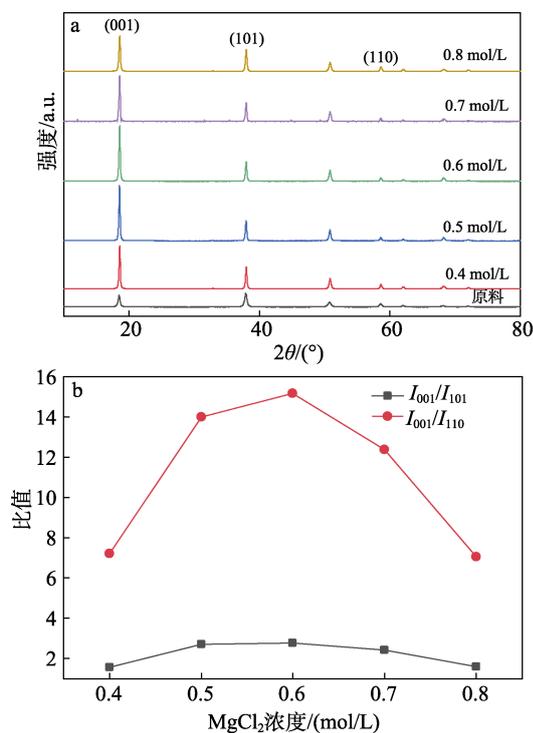


图 1 不同 MgCl_2 浓度下 MH 产品的 XRD 图 (a) 及特征峰比值 (b)

Fig. 1 XRD patterns (a) and characteristic peak ratios (b) of MH products prepared under different MgCl_2 concentration conditions

从图 1 中可以看出, 样品的 XRD 特征衍射峰均与 MH 的标准图谱 (PDF#44-1482) 一致, 属六方晶系^[23], 且没有杂晶相, 说明晶面调控剂中的 Cl^-

未影响 MH 产品的晶体结构。水热前原料的 (001) 峰强度低于 (101) 峰, 略高于 (110) 峰, 且半峰宽较宽, 水热后 MH 产品的 (001) 峰强度大幅增强, 且峰形尖锐, 半峰宽变窄, 说明经过水热反应后, MH 的晶体结构更加完整。经 0.6 mol/L 晶面调控剂 MgCl_2 处理后的 MH 产品, I_{001}/I_{101} 和 I_{001}/I_{110} 分别增至 2.78 和 15.19, 较原料 (0.86、3.43) 分别提高了 223.26% 和 342.86%。

随着晶面调控剂 MgCl_2 浓度的提高, (001)、(101) 和 (110) 等衍射峰的强度先增大后降低, 在 MgCl_2 浓度为 0.6 mol/L 时峰强最高。这是因为, 在较低 MgCl_2 浓度条件下, 水解产生的 H^+ 较少, MH 溶解较慢, 不利于 Mg^{2+} 在 MH 表面进行溶解-结晶, 不利于晶体生长的进行。而在 MgCl_2 浓度较高时, 其水解释放 H^+ 的能力提高^[24], 体系 pH 会维持在较低范围, 也不利于晶体生长。且基于阴离子型絮凝剂对 MH 的电荷中和效应^[25], 由于 MH 表面带正电, MgCl_2 引入的 Cl^- 会更快地与 MH 结合, 进一步加速溶解, 增大 MH 的溶解效率。同时, 溶液中杂质离子 (Cl^-) 较多, 影响了 Mg^{2+} 在 MH 晶面的有序结晶过程, 也降低了晶体生长的完整性。

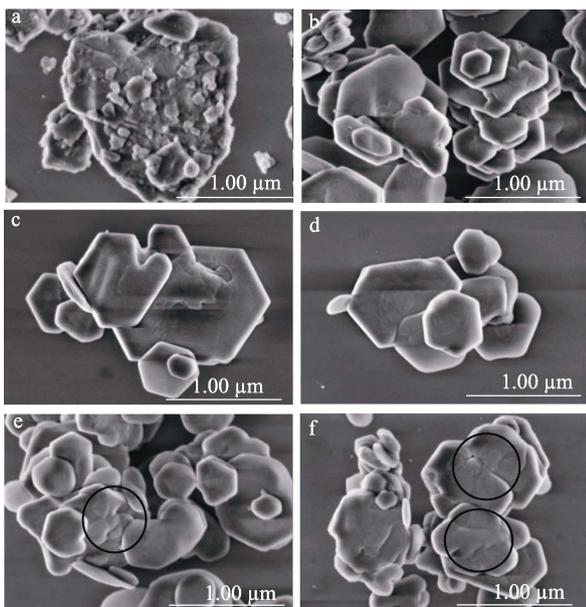
从图 1 还可以看出, I_{001}/I_{101} 和 I_{001}/I_{110} 随着 MgCl_2 浓度的提高呈先增大后减小的趋势, 当 MgCl_2 浓度为 0.4 和 0.8 mol/L 时数值最低, 当 MgCl_2 浓度为 0.6 mol/L 时数值达到最大。这表明, 晶面调控剂 MgCl_2 可以促进 (001) 晶面的选择性生长。但当 MgCl_2 浓度较低时, MH 的溶解效率较低, (001) 晶面相较于 (101) 和 (110) 晶面受到较大影响, 生长速率较慢; 而当晶面调控剂浓度较高时, 引入了过多的 Cl^- , 也对 (001) 晶面生长产生较大影响。由此得出, 晶面调控剂 MgCl_2 的浓度对 MH 的晶面选择性生长具有较大影响。 I_{001}/I_{101} 和 I_{001}/I_{110} 数值的增大可能是由于 MH 颗粒表面带有正电荷, 极易吸附阴离子, 并且在沉淀体系中 OH^- 半径小于 Cl^- 半径, OH^- 更容易吸附到微晶的基本晶面上, 促进颗粒边缘的生长^[9]。所以, 晶面调控剂 MgCl_2 是通过提供 Cl^- 促进了 MH 边缘的生长, 进而强化了 (001) 晶面的生长。

从经济效益和产出效率角度分析, 晶面调控剂浓度从 0.5 mol/L 提升至 0.6 mol/L, I_{001}/I_{101} 和 I_{001}/I_{110} 仅分别提升了 1.2% 和 8.0%。综合考虑, 确定晶面调控剂最佳浓度为 0.5 mol/L, 此时 I_{001}/I_{101} 和 I_{001}/I_{110} 分别增至 2.70 和 13.99, 较原料 (0.86、3.43) 分别提高了 213.95% 和 307.87%。

原料 MH 和不同晶面调控剂浓度下产品的 FE-SEM 图如图 2 所示。

从图 2 中可以看出, 晶面调控剂浓度对 MH 样品形貌具有较大影响。当 MgCl_2 浓度从 0.4 mol/L 提

高至 0.6 mol/L 时, 晶体呈片状, 棱角逐渐清晰, 这是由于随着 MgCl₂ 浓度提高, MgCl₂ 水解释放 H⁺ 能力提高, MH 的溶解效率增大, 促进了晶体的生长; 当 MgCl₂ 浓度继续增大时, 晶体边界开始变得模糊, 出现融合生长现象^[26], 如图 2e、f 标注部分。这可能是 MgCl₂ 浓度过高, MgCl₂ 水解释放出的 H⁺ 破坏了晶体表面结构, 且溶液中 Mg²⁺ 浓度增加, 使 MH 水合反应速度加快, 导致晶体之间出现了融合生长现象。



a—原料; b—0.4 mol/L; c—0.5 mol/L; d—0.6 mol/L; e—0.7 mol/L; f—0.8 mol/L

图 2 不同 MgCl₂ 浓度下 MH 产品的 FE-SEM 图

Fig. 2 FE-SEM images of MH products prepared under different MgCl₂ concentrations

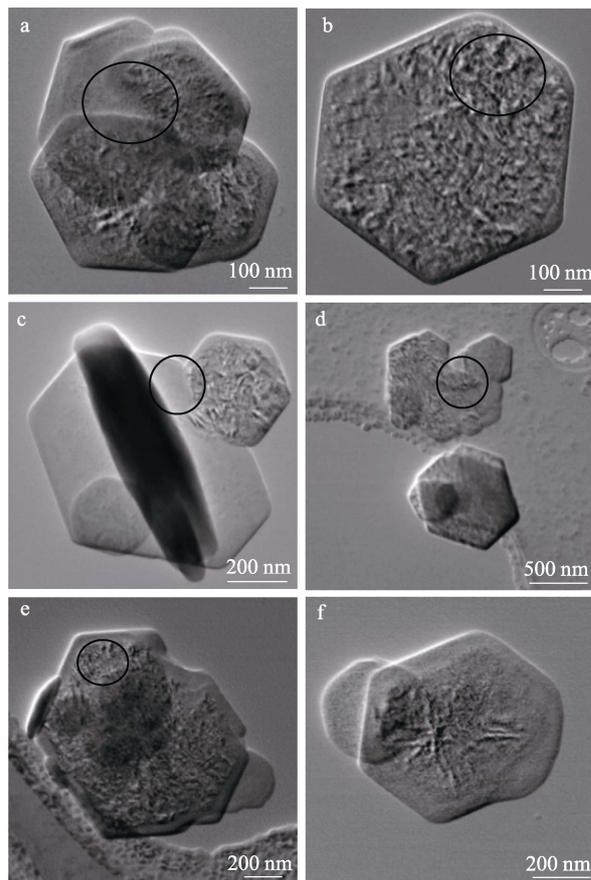
经 0.5、0.6 mol/L MgCl₂ 调控后 MH 产品的 TEM 图如图 3 所示。

可以看出, 样品具有六角片状结构, 宽度为 0.6~1.0 μm, 颗粒厚度约为 200 nm (如图 3c 所示)。从图 3a、c、d 可以看出, 颗粒界限模糊, 证实存在融合生长现象。通过二维成像的明暗程度判断产品生长不均匀, 0.6 mol/L MgCl₂ 调控后 MH 产品均匀度较 0.5 mol/L 时有所改善 (如图 3b、e 所示), 这有可能是晶面调控剂对产品的溶解程度不同造成的。

不同晶面调控剂浓度下所得 MH 产品的 FTIR 谱图如图 4 所示。图中, 3688 cm⁻¹ 处为 O—H 键的伸缩振动峰, 2357 和 1528 cm⁻¹ 处峰可以归因于空气中 CO₂ 在晶体表面的吸附, 628 cm⁻¹ 处为 Mg—O 键的伸缩振动峰^[27]。而在产品红外谱图中未出现 3551 cm⁻¹ 处对应 H—O···Cl 的伸缩振动峰^[28]。因此, 确定晶面调控剂的引入未对 MH 纯度产生影响。

在不同 MgCl₂ 浓度下得到的 MH 产品的粒径分布情况如图 5 所示。由图 5 可以得出, 当 MgCl₂ 浓度小于 0.6 mol/L 时, 随着 MgCl₂ 浓度的增加, 小于

1.3 μm 和大于 5 μm 的颗粒占比逐渐减少, 2 μm 左右的颗粒占比逐渐增多; 当 MgCl₂ 浓度大于 0.6 mol/L 后, 随着 MgCl₂ 浓度的增加, 小于 1.3 μm 和大于 5 μm 的颗粒占比逐渐增多, 2 μm 左右的颗粒占比逐渐减少。由此可以得出, MgCl₂ 对 MH 有溶解、结晶作用, 浓度低有利于小颗粒的溶解; 浓度高有利于大颗粒的结晶, 与前述结果一致。同时, 水热后 MH 大粒径占比的增加说明体系内伴随非均相成核反应^[29]。



a、b、c—0.5 mol/L; d、e、f—0.6 mol/L

图 3 不同 MgCl₂ 浓度下 MH 产品不同角度的 TEM 图

Fig. 3 TEM images of MH products prepared under different MgCl₂ concentrations

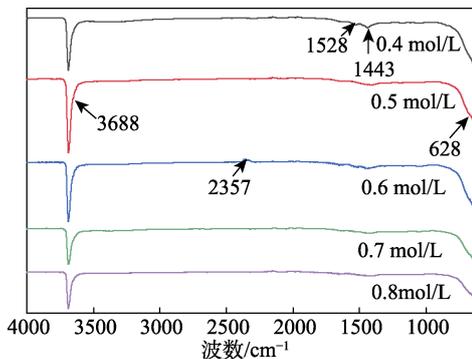


图 4 不同 MgCl₂ 浓度下 MH 产品的 FTIR 谱图

Fig. 4 FTIR spectra of MH products prepared under different MgCl₂ concentrations

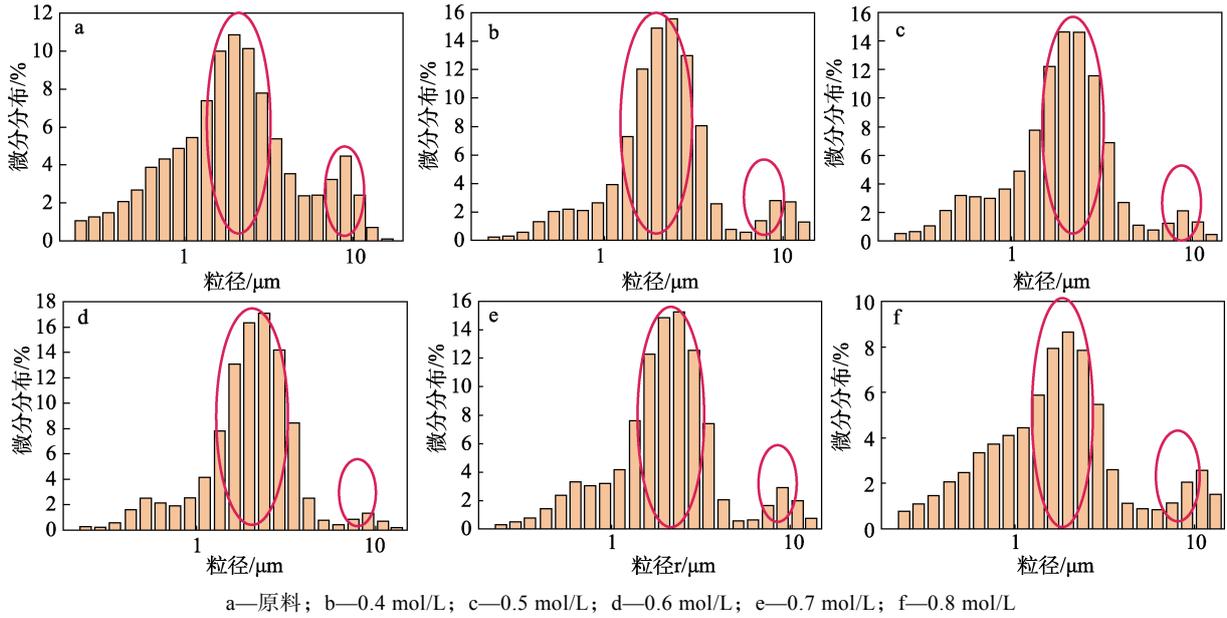


图 5 不同 MgCl₂ 浓度下 MH 产品的粒径分布
Fig. 5 Particle size distribution of MH products prepared under different MgCl₂ concentrations

水热前后 MH 晶胞参数的变化情况如图 6 所示, MH 一次粒径、二次粒径 (D_{50})、团聚指数 (A)、晶胞参数 (a 、 b 、 c) 和单元格体积 (V) 数据列于表 1。每组样品 a 、 b 方向的一次粒径测量 100 个取平均值。由表 1 可知, 除晶面调控剂浓度为 0.8 mol/L 时的团聚指数大于原料, 其他浓度下团聚指数均小于原料的团聚指数。因此, 使用晶面调控剂促进了非极性 (001) 晶面的生长, 降低了 MH 晶体的团聚程度。在晶面调控剂 MgCl₂ 浓度为 0.5 mol/L 时样品团聚指数最小。

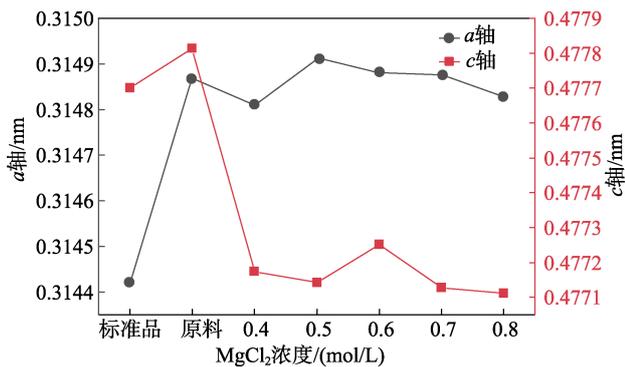


图 6 不同晶面调控剂浓度下 MH 晶胞参数 a 、 c 的变化
Fig. 6 Variation of cell parameters a and c of MH products prepared under different crystal surface modifier concentrations

MH 标准图谱 (PDF#44-1482) 中晶胞参数 a 、 b 、 c 分别为 0.31、0.31、0.48 nm。由表 1 和图 6 可以看出, 经 MgCl₂ 处理后晶胞参数 a 、 b 数值较标准图谱增加、晶胞参数 c 则减少。经计算, 添加 MgCl₂ 后产品晶胞体积收缩, 这可能是由于 Cl⁻ 的取代破坏了 MH 八面体的局部对称性^[31], 或破坏了相邻的

Mg—OH 键之间的竞争^[32]。晶胞体积收缩可归因于 Cl⁻ 在 MH 结构中的取代^[33], 即说明 MgCl₂ 主要作用于 MH 的结晶过程, 这与传统 NaOH 通过 OH⁻ 对晶面生长进行调控具有本质区别。

表 1 不同晶面调控剂浓度水热前后 MH 产品的粒径分布、晶胞参数和单元格体积

Table 1 Particle size distribution, cell parameters and unit cell volume of MH products prepared before and after hydrothermal treatment under different crystal surface modifier concentrations

序号	$c(\text{MgCl}_2)/(\text{mol/L})$	$D_{50}/\mu\text{m}$	平均晶粒度/ μm	A	$a=b/nm$	c/nm	V/nm^3
1	原料	1.87	0.57	3.28	0.3149	0.4778	0.0474
2	0.4	1.97	0.92	2.14	0.3148	0.4772	0.0473
3	0.5	1.80	0.93	1.94	0.3149	0.4771	0.0473
4	0.6	1.90	0.94	2.02	0.3149	0.4773	0.0473
5	0.7	1.88	0.67	2.81	0.3149	0.4771	0.0473
6	0.8	2.09	0.51	4.10	0.3148	0.4771	0.0472

注: A 为团聚指数, 可以代表晶体的团聚程度^[30], $A=D_{50}/$ 平均晶粒度。

2.2 反应温度对 MH 的 (001) 晶面生长的影响

在晶面调控剂 MgCl₂ 浓度为 0.5 mol/L、水热反应 6 h 的条件下, 考察了反应温度对 MH 各晶面生长的影响, 其 XRD 谱图及 I_{001}/I_{101} 、 I_{001}/I_{110} 比值如图 7 所示。

从图 7 可清楚看到, (001) 峰随反应温度的升高先增大后减小, (101) 峰强略有升高, (110) 峰强则无明显变化。这说明在 MgCl₂ 作用下, 反应温度对 MH 各晶面的生长作用具有较大差异, 其中对 (001) 晶面影响较大, 且在较低温度时由于溶液中

离子迁移速率较低,晶面生长速率较低,而在较高温度时,由于离子迁移速率过高,影响了晶面生长的选择性。当温度为 160 °C 时,产品的 I_{001}/I_{101} 和 I_{001}/I_{110} 值最高。

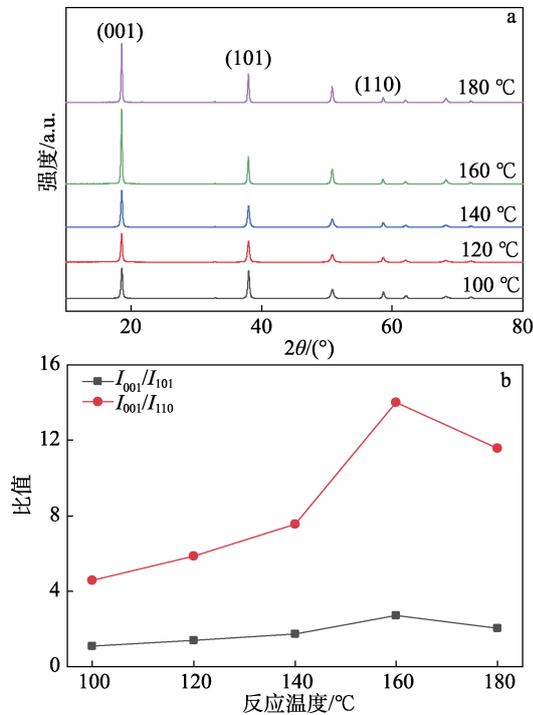


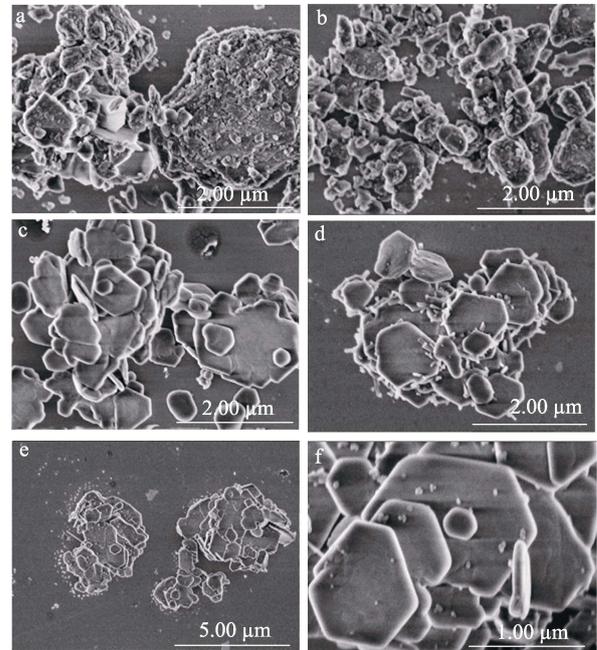
图 7 不同反应温度下 MH 产品的 XRD 谱图 (a) 及特征比值 (b)

Fig. 7 XRD patterns (a) and characteristic peak ratios (b) of MH products prepared under different reaction temperatures

不同反应温度下 MH 产品的 FE-SEM 图如图 8 所示。可以看出,产品整体均呈片状结构;当温度小于 140 °C 时,产品粒径分布较宽且存在大量细小颗粒;当温度为 160 °C 时,产品呈较明显的六角片状结构;当温度达到 180 °C 时,产品结构从六角片状向三角片状过渡(图 8f),同时出现了棒状晶体(图 8d),且棒状晶体堆叠在片状晶体中,出现此现象的原因可能是棒状晶体基于异相成核而生长。LAI 等^[20]认为,低的过饱和度会促进一维纳米结构的形成,而高的过饱和度则有利于二维片状的生长。LYU 等^[34]使用不同浓度的氨水分别促进了棒状和片状结构的形成。ZOU 等^[35]通过分析金属镁在甲酰胺溶液中获得片状 MH 得出,初始反应时特别缓慢地形成棒状结构,反应 6 h 后出现片状结构,并提出棒状 MH 的出现是在低饱和度、低 OH⁻ 浓度条件下生成的。据此推断棒状形貌可能是由于片状 MH 在高温长时间低饱和度条件下再次溶解形成的。

此外,从图 8e 中可以看出大颗粒周围出现了大量小颗粒,图 8f 大颗粒表面也附着大量小颗粒,而这些现象在 160 °C 下并未出现,由此判断在 180 °C

下出现了 MH 再次溶解现象。180 °C 时,片状产品由六边形向三角形转化的趋势也能证明存在溶解过程。综上所述,在较高温度下晶面调控剂 MgCl₂ 使片状 MH 再次溶解,形成了低饱和度、低 OH⁻ 浓度环境,从而生成了棒状和小颗粒产品。

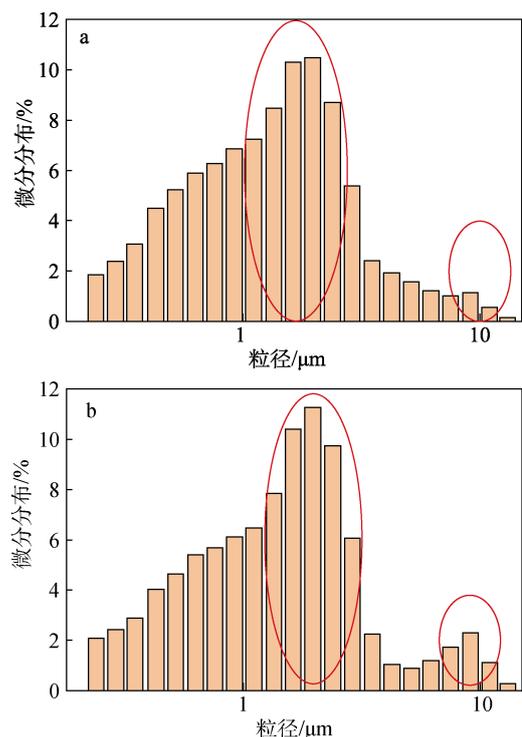


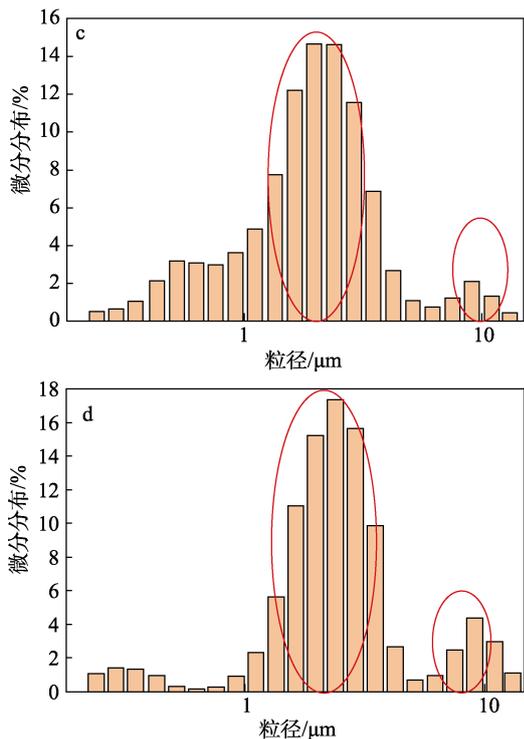
a—120 °C; b—140 °C; c—160 °C; d—f—180 °C (不同放大倍数)

图 8 不同温度下 MH 产品的 FE-SEM 图

Fig. 8 FE-SEM images of MH products prepared at different temperatures

在不同反应温度下 MH 产品的粒径分布如图 9 所示。





a—120 °C; b—140 °C; c—160 °C; d—180 °C

图 9 不同温度下 MH 产品的粒径分布图

Fig. 9 Particle size distribution diagrams of MH products at different temperatures

由图 9 可以看出, 随温度的升高, 粒径微分累积峰值附近的颗粒逐渐增多, 离峰值较远的颗粒逐渐减少。由此得出, 高温促进了 MH 结晶。

不同温度下水热前后 MH 晶格参数变化趋势如图 10 所示, 一次粒径、二次粒径、团聚指数、晶格参数和单元格体积数据列于表 2。每组样品的 *a*、*b* 方向一次粒径测量 100 个取平均值。

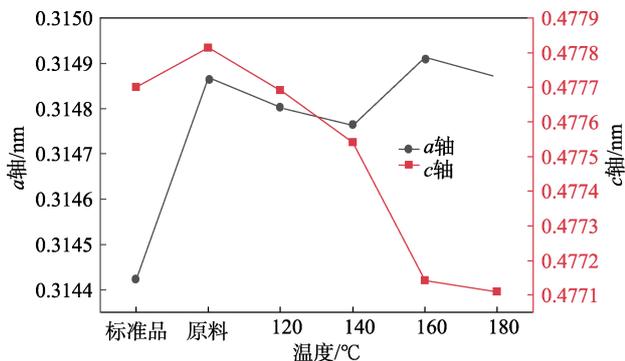


图 10 不同温度下 MH 晶胞参数 *a*、*c* 的变化

Fig. 10 Variation of cell parameters *a* and *c* of MH products prepared at different temperatures

由表 2 可知, 在不同反应温度下样品的团聚指数均小于原料, 说明在晶面调控剂作用下温度的变化可影响 (001) 晶面的生长。当温度为 160 °C 时, 团聚指数小于 2, 在较低水平。由图 10 可以得出,

不同反应温度下 MH 产品晶胞体积较原料有所减小, 主要原因在于 *c* 轴的减少。随着温度的升高, MH 的一次粒径先增加后减小, 二次粒径逐渐增加, 晶格最小单元体积逐渐减小, 团聚程度先减小后增加。由此说明, 温度对产品晶格和颗粒大小作用不同。

表 2 不同反应温度下水热前后 MH 产品的粒径分布、晶格参数和单元格体积

Table 2 Particle size distribution, lattice parameters and unit cell volume of MH products prepared before and after hydrothermal treatment under different reaction temperatures

序号	反应温度 / °C	<i>D</i> ₅₀ / μm	平均晶粒度 / μm	<i>A</i>	<i>a</i> = <i>b</i> /nm	<i>c</i> /nm	<i>V</i> /nm ³
1	原料	1.87	0.57	3.28	0.3149	0.4778	0.0474
2	120	1.20	0.46	2.61	0.3148	0.4777	0.0473
3	140	1.29	0.68	1.90	0.3148	0.4775	0.0473
4	160	1.80	0.93	1.94	0.3149	0.4771	0.0473
5	180	2.16	0.78	2.77	0.3149	0.4771	0.0473

2.3 反应时间对 MH (001) 晶面生长的影响

在晶面调控剂浓度为 0.5 mol/L、反应温度 160 °C 的条件下, 考察了反应时间对 MH 各晶面生长的影响, 其 XRD 谱图及反应时间对 MH 的 *I*₀₀₁/*I*₁₀₁、*I*₀₀₁/*I*₁₁₀ 比值影响如图 11 所示。

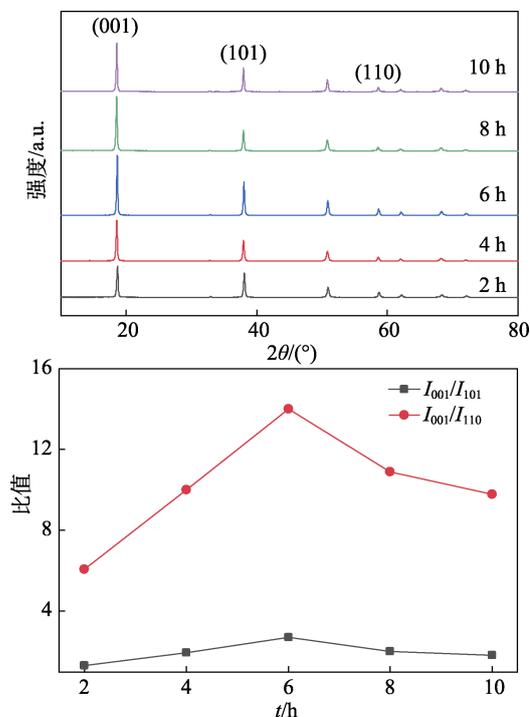


图 11 不同反应时间下 MH 产品的 XRD 图 (a) 及特征峰比值 (b)

Fig. 11 XRD patterns (a) and characteristic peak ratios (b) of MH products prepared under different reaction time

从图 11 可以清楚地看到,各衍射峰强度随反应时间的延长有所变化。这说明在 MgCl_2 作用下,反应时间对 MH 各晶面的生长作用具有差异。

从图 11 可以看出,反应时间在 6 h 时对 (001) 晶面影响较大;当反应时间小于 6 h 时,体系受热时间过短,(001) 晶面生长不充分;当反应时间大于 6 h 后,体系中的 Cl^- 再次破坏 MH,进而影响晶面生长的选择性。

2.4 MH 的 (001) 晶面生长调控中试实验

基于以上实验,在青海西部镁业新材料有限公司的百吨级中试装置上开展了中试实验。控制 MH 固含量为 10%,向反应釜中同时加入 550 kg MH 工业品和浓度为 0.5 mol/L 的 MgCl_2 水溶液 (5 t),在 160 °C, 150 r/min 水热处理 6 h,反应结束后冷却,经陶瓷膜洗涤装置用纯水洗涤产品,控制电导率小于 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$,用板框式压滤机过滤,闪蒸干燥。考察了中试对 MH 各晶面生长的影响,其 XRD 谱图如图 12 所示。

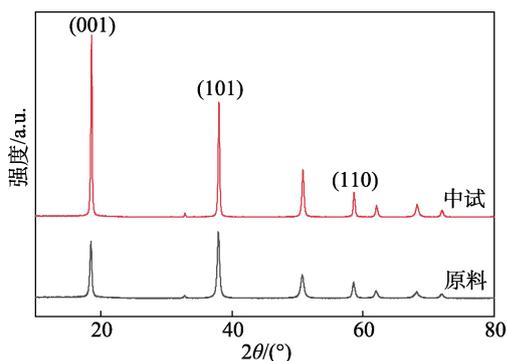


图 12 中试 MH 产品的 XRD 谱图

Fig. 12 XRD patterns of MH products prepared under pilot scale test

从图 12 可以看到,(001) 峰强度大幅增加,各衍射峰强度 I_{001}/I_{101} 和 I_{001}/I_{110} 分别为 1.58 和 7.30 较原料分别提高了 83.72% 和 112.83%,说明在放大条件下 MgCl_2 仍对 MH 各晶面的选择性生长起到显著的调控作用。目前,正在中试装置上开展工艺优化工作,以进一步提高非极性晶面的选择性。

3 结论

基于 MH 水热溶解再结晶过程,以 MgCl_2 为晶面调节剂同时作用于 MH 的溶解和结晶过程,实现了对 (001) 等晶面的选择性生长控制,并对控制机理进行了分析。

在一定的水热条件下,对 MH 低极性晶面选择性生长控制起主要作用的是 MgCl_2 浓度和水热温度。随着 MgCl_2 浓度增加, Cl^- 促进 (001) 晶面生

长,引导形貌趋于六方片状发展,且低浓度促进小颗粒溶解,高浓度促进大颗粒结晶。随着温度升高,有利于颗粒结晶,且出现一维棒状形貌产品。反应时间的长短同样会影响晶面调控剂对 (001) 晶面的作用。在 MH 40 g,纯水 160 mL,晶面调控剂浓度 0.5 mol/L (16.24 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 160 °C、500 r/min 条件下水热处理 6 h 得到产品, I_{001}/I_{101} 和 I_{001}/I_{110} 较原料分别提高了 213.95% 和 307.87%。

以 MgCl_2 为 MH 晶面调控剂,一方面作为强酸弱碱盐降低体系 pH,同时 Cl^- 通过电荷中和效应进一步加速 MH 溶解过程;另一方面通过促进 MH 边缘生长进而强化了 (001) 晶面的生长,引起 MH 晶胞收缩,并对不同粒径的产品溶解、结晶产生影响。与传统 NaOH 等利用 OH^- 调控晶面选择性生长具有本质区别。

参考文献:

- [1] HANNA A A, ADELMOATY A S, SHERIEF M A. Synthesis, characterization, and thermal behavior of nanoparticles of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ to be used as flame retardants[J]. Journal of Chemistry, 2019, 1805280: 1-6.
- [2] LI N, LI Z, LIU Z Q, *et al.* Magnesium hydroxide micro-whiskers as super-reinforcer to improve fire retardancy and mechanical property of epoxy resin[J]. Polymer Composites, 2022, 43(4): 1996-2009.
- [3] ZAGHLOUL M M Y, ZAGHLOUL M M Y. Influence of flame retardant magnesium hydroxide on the mechanical properties of high density polyethylene composites[J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2017, 36(24): 1802-1816.
- [4] ZHOU K Q, ZHOU Q Q, GONG K L, *et al.* Waste-to-resource strategy to fabricate environmentally benign flame retardants from waste phosphorus tailings[J]. Composites Communications, 2020, 19: 173-176.
- [5] CUI Z C, DI Y Z, PENG J P, *et al.* Effect of polyethylene glycol on preparation of magnesium hydroxide by electrodeposition[J]. Materials, 2022, 15(9): 3278.
- [6] TANG X J, DU Z Y, ZHU Y M, *et al.* Correlation between microstructure and dissolution property of magnesium hydroxide synthesized via magnesia hydroxylation: Effect of hydration agents[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 249: 119371.
- [7] BHATT P, CHATTOPADHYAY S, MISRA K P, *et al.* Effect of temporal pH variation of the reaction mixture on MH morphology precipitated from an aqueous $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ -NaOH system[J]. Advanced Powder Technology, 2021, 32(7): 2289-2299.
- [8] JIAO L L, ZHAO P C, LIU Z Q, *et al.* Preparation of magnesium hydroxide flame retardant from hydromagnesite and enhance the flame retardant performance of EVA[J]. Polymers, 2022, 14(8): 1567.
- [9] YAN F G (颜粉鸽). The study on the influence factors of hydration and hyarothermal processes to a series of magnesium compound products[D]. Shanghai: East China Normal University (华东师范大学), 2019.
- [10] QIAN B B, LIU H L, MA B, *et al.* Bulk trash to nano treasure: Synthesis of two-dimensional brucite nanosheet from high-magnesium nickel slag[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 333: 130196.
- [11] QIAN B B, ZHANG J H, ZHOU S, *et al.* Synthesis of (111) face-tengineered MgO nanosheet from coal fly ash and its superior catalytic performance for high-temperature water gas shift reaction[J]. Applied Catalysis A-General, 2021, 618: 118132.
- [12] ZHU P, WANG F, DING Y F, *et al.* Double phase inversion of pickering emulsion induced by magnesium hydroxide nanosheets adsorbed with sodium dodecyl sulfate[J]. Langmuir, 2021, 37(14): 4082-4090.
- [13] WANG S N, YANG X, LI Y H, *et al.* Colloidal magnesium

- hydroxide nanoflake: One-step surfactant-assisted preparation and paper-based relics protection with long-term anti-acidification and flame-retardancy[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 607: 992-1004.
- [14] ZHANG Y X, ZHANG T L, KUGA S, *et al.* Polarities-induced weakening of molecular interaction and formation of nanocellulose with different dimensions[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(25): 9277-9290.
- [15] MASUDA Y. Facet controlled growth mechanism of SnO₂ (101) nanosheet assembled film *via* cold crystallization[J]. *Scientific Reports*, 2021, 11(1): 11304.
- [16] OHARA H, YAMAMOTO S, KUZUHARA D, *et al.* Layer-by-layer growth control of metal-organic framework thin films assembled on polymer films[J]. *ACS Applied Materials&Interfaces*, 2020, 12(45): 50784-50792.
- [17] TU B, ZHOU K Q, ZHOU Q Q, *et al.* Waste to resource: Preparation of an efficient adsorbent and its sustainable utilization in flame retardant polyurethane composites[J]. *RSC Advances*, 2021, 11(17): 9942-9954.
- [18] ZHANG D D, TAN J, DU H H, *et al.* Comparison study of MH, Mg-Fe LDH, and FeOOH coatings on PEO-treated Mg alloy in anticorrosion and biocompatibility[J]. *Applied Clay Science*, 2022, 8(225): 106535.
- [19] FAN S Q(范圣茜), LUO W(骆微), ZHOU J F(周建飞), *et al.* Hydrothermal synthesis of nano-titanium dioxide using tannin as template and its adsorption performances for uranium[J]. *Fine Chemicals(精细化工)*, 2019, 36(8): 1650-1659.
- [20] LAI W H, WANG Y X, WANG Y, *et al.* Morphology tuning of inorganic nanomaterials grown by precipitation through control of electrolytic dissociation and supersaturation[J]. *Nature Chemistry*, 2019, 11(8): 695-701.
- [21] ZHANG J(张婧). Study on the selective control of crystal plane of MH synthesized by ammonia method and adsorption performance of congo red[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology (北京化工大学), 2019.
- [22] WANG L(王雷). Design of crystallization processes of magnesium hydroxide[D]. Dalian: Dalian University of Technology (大连理工大学), 2008.
- [23] JIANG D M, YU Q H, HUANG C T, *et al.* Preparation of mesoporous spherical magnesium hydroxide particles *via* the static self-assembled method[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2019, 1175: 858-864.
- [24] BEREZOVETS V, KYTSYA A, ZAVALIY I, *et al.* Kinetics and mechanism of MgH₂ hydrolysis in MgCl₂ solutions[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(80): 40278-40293.
- [25] WU Q L(吴庆流), XIANG L(向兰), WANG T(王唐), *et al.* Study on the flocculation process of MH particles[J]. *Journal of Salt and Chemical Industry(盐业与化工)*, 2004, 33(3): 1-3,20.
- [26] WANG T, LIAN G, HUANG L P, *et al.* A crystal-growth boundary-fusion strategy to prepare high-quality MAPbI₃ films for excellent Vis-NIR photodetectors[J]. *Nano Energy*, 2019, 64: 103914.
- [27] LI F, YE L L, LI Y J, *et al.* Investigation into the adsorption of partially hydrolyzed polyacrylamide onto *in-situ* formed magnesium hydroxide particles[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(37): 31092-31100.
- [28] GOU S L(苟生莲), NAI X Y(乃学瑛), XIAO J F(肖剑飞), *et al.* Preparation and thermal decomposition of basic magnesium chloride whiskers[J]. *Journal of Inorganic Materials(无机材料学报)*, 2019, 34(7): 781-785.
- [29] EMADI P, RINALDI M, RAVINDRAN C. Grain refinement and fading behavior of MgB₂-inoculated magnesium[J]. *Metallography Microstructure and Analysis*, 2021, 10(3): 367-376.
- [30] WU Y M(吴易梅), SUN Y Z(孙玉柱), LU G M(路贵民), *et al.* Preparation of hexagonal magnesium hydroxide flake by a crystallization-hydrothermal method[J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities(高校化学工程学报)*, 2019, 33(2): 425-434.
- [31] BEIRAU T, BISMAYER U, MIHAILOVA B, *et al.* Structural phenomena of metamict titanite: A synchrotron, X-ray diffraction and vibrational spectroscopic study[J]. *Phase Transitions*, 2010, 83(9): 694-702.
- [32] HUR S G, PARK D H, KIM T W, *et al.* Evolution of the chemical bonding nature of ferroelectric bismuth titanate upon cation substitution[J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 85(18): 4130-4132.
- [33] FAHAMI A, AL-HAZMI F S, AL-GHAMDI A A, *et al.* Structural characterization of chlorine intercalated Mg-Al layered double hydroxides: A comparative study between mechanochemistry and hydrothermal methods[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 683: 100-107.
- [34] LYU J P, QIU L Z, QU B J. Controlled growth of three morphological structures of magnesium hydroxide nanoparticles by wet precipitation method[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2004, 267(3/4): 676-684.
- [35] ZOU G L, LIU R, CHEN W X, *et al.* Preparation and characterization of lamellar-like MH nanostructures *via* natural oxidation of Mg metal in formamide/water mixture[J]. *Materials Research Bulletin*, 2007, 42(6): 1153-1158.
- (上接第 2026 页)
- [45] ZHAO L J, WANG K, WEI W, *et al.* High-performance flexible sensing devices based on polyaniline/MXene nanocomposites[J]. *InfoMat*, 2019, 1(3): 407-416.
- [46] WANG J, XU R Q, XIA Y, *et al.* Ti₂CT_x MXene: A novel p-type sensing material for visible light-enhanced room temperature methane detection[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(24): 34437-34442.
- [47] WU F, LI C J, YIN Y Y, *et al.* A flexible, lightweight, and wearable triboelectric nanogenerator for energy harvesting and self-powered sensing[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2019, 4(1): 1800216.
- [48] XU Q K, ZONG B Y, LI Q J, *et al.* H₂S sensing under various humidity conditions with Ag nanoparticle functionalized Ti₃C₂T_x MXene field-effect transistors[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 424: 127492.
- [49] LIU M, JI J, SONG P, *et al.* α-Fe₂O₃ nanocubes/Ti₃C₂T_x MXene composites for improvement of acetone sensing performance at room temperature[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 349: 130782.
- [50] GUO W, SURYA S G, BABAR V, *et al.* Selective toluene detection with Mo₂CT_x MXene at room temperature[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(51): 57218-57227.
- [51] YU X F, LI Y C, CHENG J B, *et al.* Monolayer Ti₂CO₂: A promising candidate for NH₃ sensor or capturer with high sensitivity and selectivity[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(24): 13707-13713.
- [52] YANG Z J, JIANG L, WANG J, *et al.* Flexible resistive NO₂ gas sensor of three-dimensional crumpled MXene Ti₃C₂T_x/ZnO spheres for room temperature application[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 326: 128828.
- [53] WANG Y H, ZHOU Y, WANG Y J. Humidity activated ionic-conduction formaldehyde sensing of reduced graphene oxide decorated nitrogen-doped MXene/titanium dioxide composite film[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 323: 128695.
- [54] WU M, AN Y P, YANG R, *et al.* V₂CT_x and Ti₃C₂T_x MXenes nanosheets for gas Sensing[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2021, 4(6): 6257-6268.
- [55] LE V T, VASSEGHIAN Y, DOAN V D, *et al.* Flexible and high-sensitivity sensor based on Ti₃C₂MoS₂ MXene composite for the detection of toxic gases[J]. *Chemosphere*, 2022, 291: 133025.
- [56] ZHU Z Y, LIU C C, JIANG F X, *et al.* Flexible and lightweight Ti₃C₂T_x MXene@Pd colloidal nanoclusters paper film as novel H₂ sensor[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 399: 123054.
- [57] WANG B L, LAI X U J, LI H Q, *et al.* Multifunctional MXene/chitosan-coated cotton fabric for intelligent fire protection[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(19): 23020-23029.
- [58] LI Y H, CHEN Y, HE X F, *et al.* Lignocellulose nanofibrils/gelatin/MXene composite aerogel with fire-warning properties for enhanced electromagnetic interference shielding performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 431: 133907.
- [59] JIANG C C, CHEN J Y, LAI X J, *et al.* Mechanically robust and multifunctional polyimide/MXene composite aerogel for smart fire protection[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 434: 134630.
- [60] TAN Z N, ZHAO H, SUN F R, *et al.* Fabrication of chitosan/MXene multilayered film based on layer-by-layer assembly: Toward enhanced electromagnetic interference shielding and thermal management capacity[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2022, 155: 106809.