

文章编号:1674-2869(2017)01-0054-05

反应温度和反应时间对 三水碳酸镁晶须长径比的影响

陈娟,黄志良*,陈常连,李文昭,徐伟荣

武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074

摘要:为了扩大其作为增强补韧剂和阻燃剂的应用,以氯化镁和碳酸氢铵为原料,通过水热法成功合成了不同长径比的三水碳酸镁晶须.采用X射线衍射、扫描电子显微镜、透射电子显微镜对所得三水碳酸镁晶须的物相和形貌进行分析.结果表明:当反应时间为5 h时,随着反应温度(50℃~80℃)的升高,三水碳酸镁晶须长径比减小.当温度为50℃,反应时间在4 h~5 h内时,晶须处于生长阶段,长径比增大;反应时间延长至7 h,由于发生相转变,晶须开始溶解,导致长径比减小.通过对晶须尖端的分析,证实晶须属于台阶生长机制.

关键词:三水碳酸镁;晶须;水热法;长径比;台阶生长

中图分类号:TB321 文献标识码:A doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2017.01.009

Influence of Temperature and Time on Aspect Ratios of Magnesium Carbonate Trihydrate Whiskers

CHEN Juan, HUANG Zhiliang*, CHEN Changlian, LI Wenzhao, XU Weirong

School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

Abstract: To expand the application as enhanced toughening agent and flame retardant agent, the magnesium carbonate trihydrate whiskers with different aspect ratios were synthesized by hydrothermal method, using magnesium chloride and ammonium bicarbonate as raw materials. The phase and morphology of the magnesium carbonate trihydrate whiskers were characterized by X-ray Diffraction, Scanning Electron Microscopy and Transmission Electron Microscopy. The results show that the aspect ratios of magnesium carbonate trihydrate whiskers decrease with the reaction temperature rising from 50℃ to 80℃ at reaction time of 5 h, but they increase with whiskers further growth at reaction time of 4 h~5 h and reaction temperature of 50℃. The whisker dissolves with phase transition at reaction time of 7 h, which reduces the aspect ratios. Finally, we find that the growth mechanism of magnesium carbonate trihydrate whiskers belongs to the step growth mechanism through the further analysis of whiskers head.

Keywords: magnesium carbonate trihydrate; whisker; hydrothermal method; aspect ratio; growth step

晶须是一种人工合成的纤维状单晶体,具有一定的长径比.三水碳酸镁($\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)晶须是碳酸镁的单晶体,由于内外结构高度完整,强度近

乎于完美晶体的理论值,具有优良的力学性能^[1-3];尺寸细微,能够均匀地分散在被添加材料基体中,具有强大的填充性能.因此其常作为增强补韧剂

收稿日期:2016-06-13

基金项目:国家自然科学基金(51374155);湖北省重点科技支撑计划(2014BCB034);湖北自然科学基金(2014CFB796)

作者简介:陈娟,硕士研究生. E-mail:chenjoanna1992@163.com

*通讯作者:黄志良,博士,教授. E-mail:hzl6455@126.com

引文格式:陈娟,黄志良,陈常连,等.反应温度和反应时间对三水碳酸镁晶须长径比的影响[J].武汉工程大学学报,2017,39(1):54-58.

CHEN J, HUANG Z L, CHEN C L, et al. Influence of temperature and time on aspect ratios of magnesium carbonate trihydrate whiskers[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2017, 39(1): 54-58.

添加到陶瓷、树脂等材料中使用,并且其纯度极高,也常作为制备高纯的碱式碳酸镁、氧化镁及其它镁盐产品的前驱物^[4-7]。 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶须因特殊的物理化学特性,有着巨大的应用前景,并引起研究者的广泛关注。

$\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶须的合成研究已取得了一些进展:闫平科^[8]等人通过液相微波法制备了长径比约为16的 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶须;王丽等人^[9]以 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 MgCl_2 溶液和 CO_2 为反应体系,利用超重力机(RPB)制备了长径比约为31的 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶须;王万平等^[10]以氯化镁与碳酸氢铵为原料,以聚乙烯醇为表面活性剂制备出具有不同规格的 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶须。这些都借助了一定的外力来合成 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,而且制备出的 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶须产品存在着长径比小、粒度不均一、性能不稳定、杂物较多等问题。本文在不添加任何表面活性剂或者诱导剂的条件下,以六水氯化镁($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)和碳酸氢铵(NH_4HCO_3)作为镁源和碳酸根源,制备出 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶须,研究了反应温度和反应时间对其长径比的影响,并进一步探索了晶须的生长机制。

1 实验部分

1.1 合成方法

先称取2.485 7 g的 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,置入烧杯中,加入30 mL蒸馏水,搅拌至全部溶解;然后称取1.915 2 g的 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4HCO_3 (摩尔比约为1:2),倒入上述溶液中,搅拌至全部溶解。将溶液混合均匀后倒入容量为40 mL的内衬聚四氟乙烯反应釜,密封处理,做好标签,将反应釜置于恒温水浴锅中,升温至50℃~80℃,反应4 h~7 h。将产品陈化3 h,冷却至室温,经过真空抽滤,蒸馏水和乙醇反复洗涤,干燥2 h后,取出样品,对其进行测试分析。

1.2 测试仪器

本实验采用日本岛津公司生产的XD-5A型粉晶X射线衍射仪来测试合成样品的物相成分,测试条件为:铜靶, $K\alpha$ 射线($\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$),测试仪器的管电压为30 kV,管电流为20 mA,扫描范围10°~70°,扫描速度为4(°)/min。采用日本岛津公司生产的JEOL JSM 5510LV型扫描电子显微镜观察合成粉体的微观形貌。

2 结果与讨论

图1是所制备 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶须的XRD衍射

谱图。通过图谱分析,所得样品各衍射峰的峰值与峰位均能对应标准卡片中的峰值和峰位,样品峰形尖锐,且无杂相存在,说明产物为高纯度的结晶度高的 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。主要以晶面(101)、(002)和(400)生长。 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶须为单斜晶系,空间群为P21/n,晶格参数为 $a = 1.211\ 2\ \text{nm}$, $b = 0.536\ 5\ \text{nm}$, $c = 0.769\ 7\ \text{nm}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 90.42^\circ$ 。

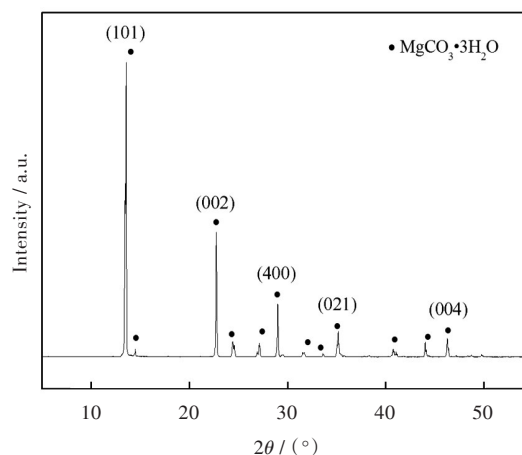
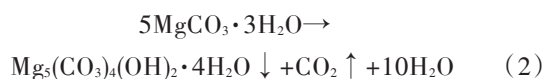
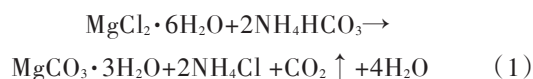


图1 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶须的XRD图
Fig. 1 XRD pattern of $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ whisker

2.1 反应温度对晶须长径比的影响

按上述实验设置配比,分别在反应温度为50℃、60℃、70℃、80℃下反应5 h,形貌随温度的变化如图2所示。

此时的产物均为针状的 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶须,当温度为50℃时,产物平均长度约为220 μm,长径比约42,晶须十分纤细,表面非常光滑,当继续升高温度,晶须长度开始减小,长径比开始下降,特别地,当温度达到80℃时,晶须宽度略有增加,但长度减小至100 μm左右,长径比降为15左右,表面开始有类似鳞片状物质产生,表面十分粗糙,此时的物相以 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 为主,但已经处于亚稳态,并且有杂相生成。分析上述情况原因,温度较低时,溶液过饱和度低,成核速率慢,晶须的生长速率大于成核速率,会沿(001)面快速生长,主要发生式(1)反应,此时长径比相对较大;在温度相对于较高时,反应处于较高的反应速率状态,此时溶液的过饱和浓度较高,成核速率快,并且成核速率大于晶体生长速率,晶须在各晶面生长,长径比减小。当温度过高时,会发生式(2)反应。



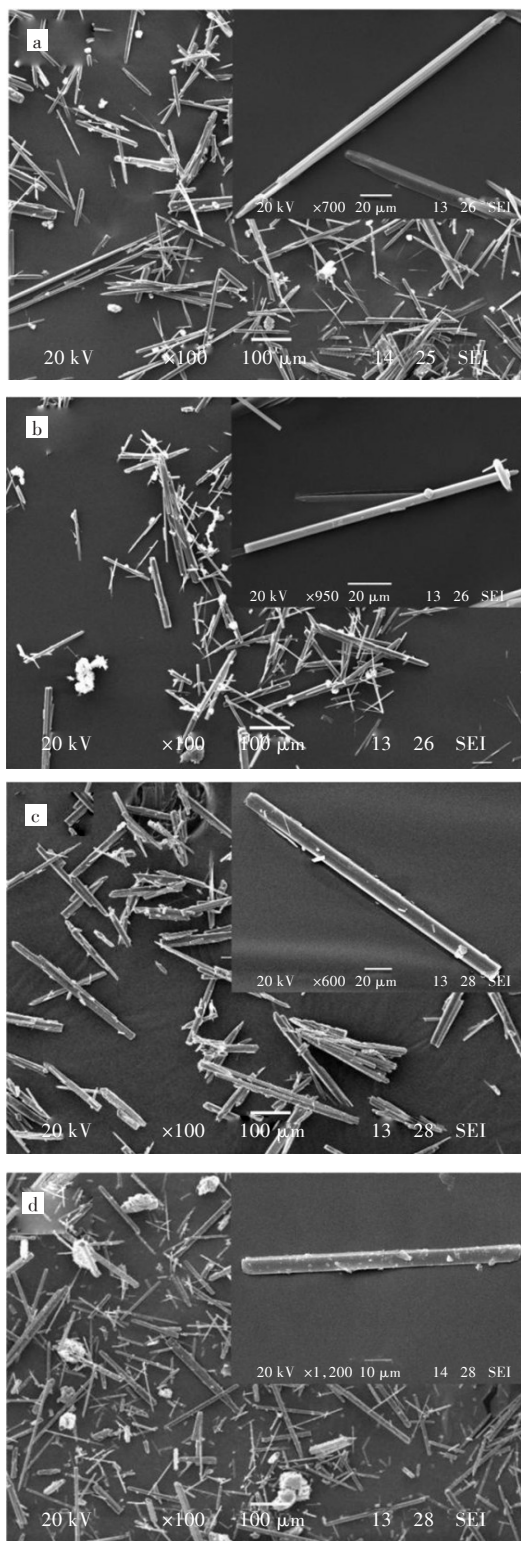


图2 不同反应温度下的 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶须的SEM图
Fig. 2 SEM images of $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ whisker prepared at different temperatures

3.2 反应时间对晶须长径比的影响

图3是反应温度为 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 时,反应时间分别为4 h、5 h、6 h、7 h所制备的 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶须样品的扫描电镜照片.随着反应时间的延长,晶须的长径比先增加后减小.反应时间较短,晶须生长不完

全,晶体的形貌不够完整.当到达某个时间点时,晶体发育良好,此时长径比基本达到最大值.随着反应的进一步进行, $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 变得不稳定,开始溶解,并且随着反应时间的增加,最终消失,全部转化为碱式碳酸镁,如式(2)所示.

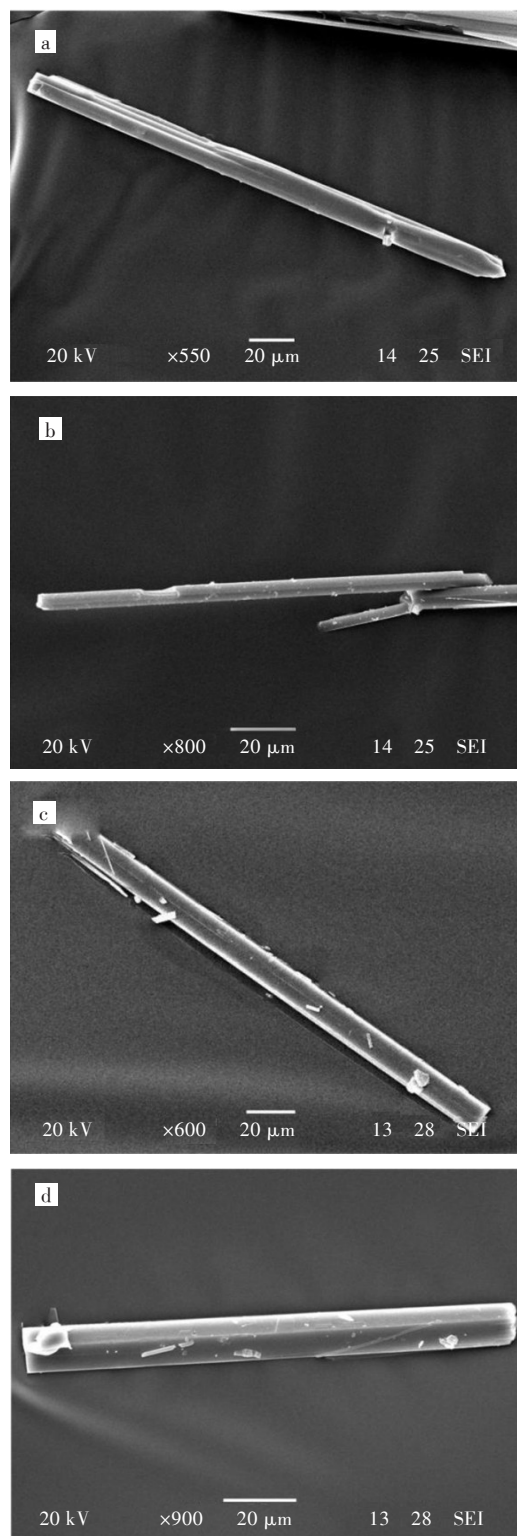


图3 不同反应时间下的 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶须的SEM图
Fig. 3 SEM images of $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ whisker prepared at different reaction times

2.3 台阶生长机理

目前有关晶须的生长机理包括VLS、VS生长机理和二维成核生长机理^[11-13]等等.特别是1949年Frank^[14]提出的螺旋位错生长理论可以解释大部分晶须的形成机制,符合这种生长机理的晶须具有一定数量的螺旋位错,其截面的对称程度较高.晶须垂直于尖端位错露头方向生长,与螺蛳轴方向保持一致,并以螺旋线状延伸.图4和图5分别是本实验制备的 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶须尖端的FETEM照片和SEM照片,所得到的晶须沿着尖端位错露头方向生长,未出现螺旋状条纹,截面的对称程度较低,这不符合Frank理论.从电镜照片可以看到, $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶须属于典型的台阶生长机理.晶须的延伸是呈台阶状的,分别沿 b 轴和 c 轴生长,属于二维生长的台阶.其中沿着 b 轴的生长台阶,在未生长完全时,可以看到非螺蛳状的直线台阶生长纹,随着反应进一步的进行,最终和(100)面发生聚并,形成晶须光滑的侧面.沿着 c 轴生长的台阶,生长方向与尖端露头生长方向一致.图6简要画出了 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶须尖端微观生长示意图,当浓度达到过饱和时,会产生 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶核,如图6(a)所示,晶核与每个侧面形成了异质扭折位置1,与液相界面形成了露头位置2,而根据键合能可知,流质分子到达扭折位置1结晶释放的能量大于到达露头位置2,因而扭折位置1是分子在界面上的最稳定的位置.扭折位置生长聚合形成晶须的侧面.接着会不断有新的扭折产生,台阶不断沿 c 轴推进,晶须进一步生长,这一点在之前的实验中得到过研究和论述^[15].

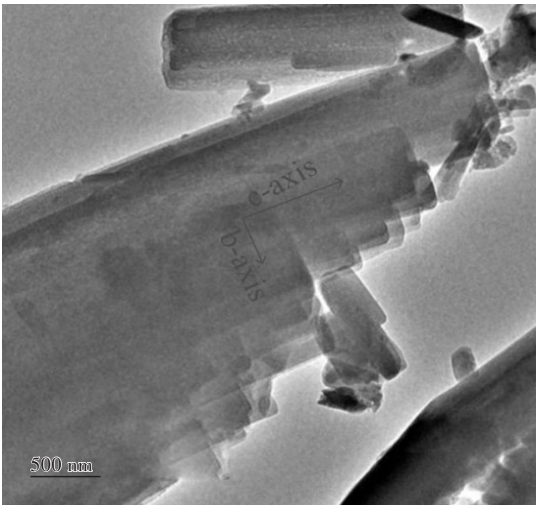


图4 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶须尖端的FETEM照片
Fig. 4 FETEM image of $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ whisker head

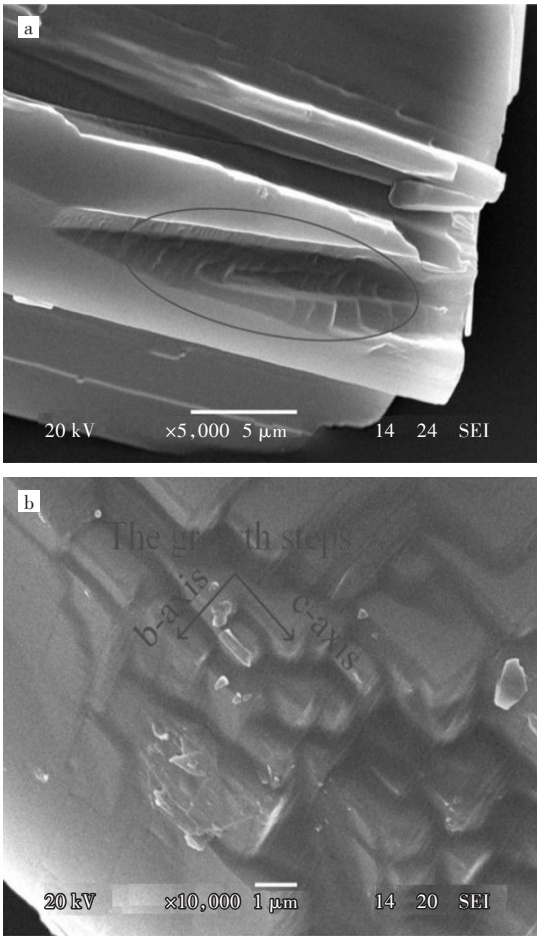


图5 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶须尖端的(a)SEM照片
(b)局部放大SEM照片
Fig. 5 (a)SEM image and (b) local amplification SEM image of $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ whisker head

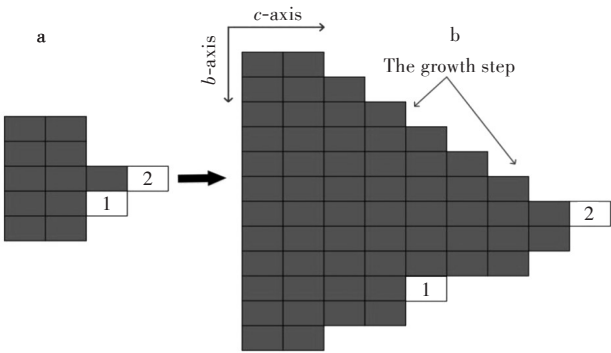


图6 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶须尖端微观生长示意图
Fig. 6 Growth schematic diagram of $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ whisker heads

3 结 语

1)以 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4HCO_3 为原料,通过水热过程,改变反应温度和反应时间,成功制备了长径比为13~42的 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶须.
2)随着反应温度的升高,晶须长径比减小.这是因为当温度较高时,体系反应速率较快,成核速

率大于晶体生长速率,晶须在各晶面生长,长径比减小。

3)在反应时间4 h~5 h内,晶须长径比先增加,这是晶须结晶发育趋向完整的阶段;当继续延长反应时间至7 h,长径比逐渐减小,这可能是由于三水碳酸镁晶须开始变的不稳定,发生相转变,转化为更稳定的碱式碳酸镁。

4)通过对晶须的形貌分析,提出 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶须的生长符合台阶生长机理。这有利于进一步研究 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶须在不同条件下的生长习性,扩大其作为添加剂以及阻燃剂的应用。

参考文献:

- [1] 徐兆瑜. 晶须的研究和应用新进展[J]. 化工技术与开发, 2005, 34(2): 11-17.
XU Z Y. Research progress of whisker and its application[J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2005, 34(2): 11-17.
- [2] 李武, 靳治良, 张志宏. 无机晶须材料的合成与应用[J]. 化学进展, 2003, 15(4): 264-274.
LI W, JIN Z L, ZHANG Z H. Application and synthesis of inorganic whisker materials[J]. Progress in Chemistry, 2003, 15(4): 264-274.
- [3] 王余莲, 印万忠, 钟文兴, 等. 微纳米三水碳酸镁晶须的制备及性能[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2014, 45(3): 708-713.
WANG Y L, YIN W Z, ZHONG W X, et al. Preparation and properties of micro/nano nesquehonite whiskers [J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2014, 45(3): 708-713.
- [4] 聂立芳, 张玉军, 魏红康. 碳化硅晶须增韧陶瓷基复合材料的研究进展[J]. 山东陶瓷, 2006, 29(2): 16-19.
NIE L F, ZHENG Y J, WEI H K. Recent researches and developments of SiC whisker reinforced ceramic matrix composites [J]. Shandong Ceramics, 2006, 29(2): 16-19.
- [5] WANG B, YAN P K, GAO Y J. Study on synthesis of nesquehonite whiskers [J]. Advanced Materials Research, 2012, 361/362/363: 332-336.
- [6] 金培鹏, 周文胜, 丁雨田, 等. 晶须在复合材料中的应用及其作用机理[J]. 盐湖研究, 2005, 13(2): 1-6.
JIN P P, ZHOU W S, DING Y T, et al. Application of whiskers in composites and their reinforcement mechanism [J]. Journal of Saltlake Research, 2005, 13(2): 1-6.
- [7] WU Z C, LIU M H, WANG Y J, et al. Study of in situ formation of magnesium hydroxide whisker via basic magnesium chloride whisker regulated by organic parcels at low temperature [J]. Chinese Journal of Structural Chemistry, 2014, 33(6): 881-887.
- [8] 王万平, 张懿. 碳酸盐热解法制备氧化镁晶须[J]. 硅酸盐学报, 2002, 30(增刊): 93-95.
WANG W P, ZHANG Y. Preparation of magnesia whisker by the pyrolysis of magnesium carbonate [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2002, 30 (Suppl.): 93-95.
- [9] 闫平科, 薛国梁, 高玉娟, 等. 液相微波法合成三水碳酸镁晶须的研究[J]. 硅酸盐通报, 2013, 32(7): 1248-1257.
YAN P K, XUE G L, GAO Y J, et al. Study on the synthesis of nesquehonite whiskers by the method for microwave in liquid [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2013, 32(7): 1248-1257.
- [10] 王丽, 孙宝昌, 周海军, 等. 超重力法制备三水碳酸镁晶须[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2014, 41(2): 13-18.
WANG L, SUN B C, ZHOU H J, et al. The preparation of nesquehonite whiskers by high gravity technology [J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2014, 41(2): 13-18.
- [11] YUMOTO H, SAKO T, GOTOH Y, et al. Growth mechanism of vapor-liquid-solid (VLS) grown indium tin oxide (ITO) whiskers along the substrate [J]. Journal of Crystal Growth, 1999, 203(1/2): 136-140.
- [12] KLOPROGGE J L, MARTENS W N, NOTHDURFT L, et al. Low temperature synthesis and characterization of nesquehonite [J]. Journal of Materials Science Letters, 2003, 22(11): 825-829.
- [13] 相湛昌. 镁盐晶须水热晶化生长规律研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2009.
- [14] FRANK F C. The influence of dislocations on crystal growth [J]. Discussions of the Faraday Society, 1949, 5(5): 48-54.
- [15] 陈娟, 黄志良, 陈常连, 等. 碱式碳酸镁晶须的均相沉淀法制备及其生长机理研究[J]. 武汉工程大学学报, 2015, 37(12): 16-20.
CHEN J, HUANG Z L, CHEN C L, et al. Preparation and growth mechanism of basic magnesium carbonate whisker by a homogeneous precipitation method [J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2015, 37(12): 16-20.

本文编辑: 苗 变