

І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин, В.О. Коцюбинський, І.Ю. Костів, У.Я. Джура
Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника

БУДОВА ТА МОРФОЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ЧАСТИНОК ГІДРОКСИДУ МАГНІЮ, ОДЕРЖАНОГО МЕТОДОМ ОСАДЖЕННЯ

© Миронюк І.Ф., Челядин В.Л., Коцюбинський В.О., Костів І.Ю., Джура У.Я., 2008

З'ясовано основні закономірності одержання гідроксиду магнію методом осадження продукту внаслідок взаємодії розчинів магнійвмісної солі та $NaOH$.

Як магнійвмісні прекурсори використовувались природний бішофіт $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ та складна синтетична сіль $NaMgF_3$.

Показано, що швидкий перебіг структуроутворювальних процесів за умов підвищеної температури реакційного середовища або використання реакційно активного прекурсора ($NaMgF_3$) приводить до утворення вакансій у кисневій підґратці матеріалу.

Адсорбція із водного середовища молекул карбонатної кислоти H_2CO_3 на стадії відмивання частинок $Mg(OH)_2$, а також утворення хемосорбованих карбонатних груп місткового типу $-Mg-O-\overset{O}{\underset{||}{C}}-O-Mg-$ під час висушування матеріалу, сприяє скручуванню пластівчастих кристалів у трубки.

The main mechanisms of obtaining magnesium hydroxide, using the method of product sedimentation as a result of the reaction interaction of the solutions of magnesium-containing salt $NaOH$, were ascertained.

Natural bischofite $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ and composite synthetic salt $NaMgF_3$ were used as magnesium-bearing precursors.

It has been proved that the quick course of structural processes leads to the formation of vacancies in the oxygen sublattice of the material on conditions that the temperature of the reaction environment is increased or the reaction active precursor ($NaMgF_3$) is used.

The adsorption of carbonate acid H_2CO_3 molecules from aqueous medium in the stage of the washing of $Mg(OH)_2$ particles as well as the formation of chemisorbed carbonate groupings of a bridge type $-Mg-O-\overset{O}{\underset{||}{C}}-O-Mg-$, while drying them, leads to the twisting of laminar crystals into tubes.

Постановка проблеми та аналіз останніх досліджень і публікацій. Пріоритетним завданням хімічної нанотехнології сьогодні є одержання неорганічних порошкових матеріалів із частинками нанометричного масштабу у вигляді трубок, стрижнів, пелюсток, квіток або іншої форми, що мають особливі фізико-хімічні властивості і придатні для створення на їх основі нових композиційних матеріалів спеціального призначення [1].

Порошковий гідроксид та оксид магнію використовуються під час виготовлення жаростійкої кераміки, спеціальних сортів цементу [2, 3] як гетерогенний каталізатор при синтезі органічних речовин [4], електродного матеріалу літєвих джерел електричної енергії [5].

Гідроксид магнію розглядається як перспективний наповнювач полімерних матеріалів, що здатний підвищувати їх температуростійкість, оскільки за температури, вищої ніж $300^\circ C$, внаслідок дегідратації він поглинає $1450 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$ теплової енергії [6].

Фізико-хімічні властивості $Mg(OH)_2$ та MgO безпосередньо пов'язані з їх будовою. У табл. 1 наведені структурні характеристики матеріалів.

Таблиця 1

Структурні характеристики гідроксиду та оксиду магнію

Назва параметрів	Назва речовини	
	$Mg(OH)_2$ [7]	MgO [8]
Сингонія кристала	тригональна	кубічна
Структурний тип	CdI_2	$NaCl$
Просторова група	$P3m1$	$Fm3m$
Параметри комірки, Å	a = 3,142 c = 4,766	a = 4,2112
Довжина зв'язку $Mg-O$, Å	2,1625	2,1062

Гідроксид магнію має шарувату будову. Ромбоедричну комірку гідроксиду магнію показано на рис. 1, а.

У кристалі $Mg(OH)_2$ можна виділити структурні шари, що містять плоскі листи гідроксильних груп, між якими знаходиться лист іонів Mg^{2+} (рис. 1, б). Кожний іон магнію в структурному шарі координується трьома гідроксилами верхнього листа і трьома гідроксилами нижнього листа. Досконала спаяність між шарами не забезпечена міцними зв'язками, тому під час нагрівання $Mg(OH)_2$ здійснюється розшарування кристала.

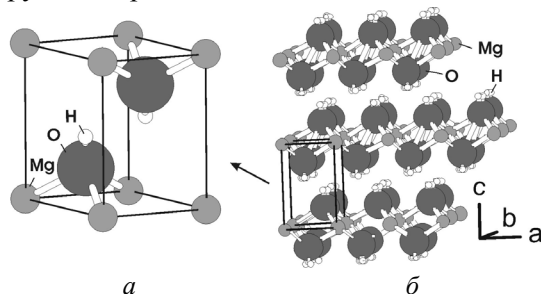


Рис. 1. Кристалічна будова $Mg(OH)_2$: елементарна комірка (а) та структурні шари матеріалу (б)

Гідроксид магнію одержують переважно гідратацією MgO та методом осадження [9, 10]. Останній метод ґрунтується на реакційній взаємодії водного розчину солей магнію із розчином гідроксиду лужного металу (KOH , $NaOH$) або NH_4OH .

Продукт відмивають водою до відсутності в суспензії іонів K^+ , Na^+ , NH_4^+ та Cl^- , SO_4^{2-} і висушують за температури вище $80^\circ C$.

Сьогодні увага дослідників зосереджена на вивченні процесів одержання частинок $Mg(OH)_2$ під час їх осадження із водних розчинів магнійвмісних прекурсорів [11–13].

Автори [11] як вихідну сировину використали 50 % водний розчин $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. На початковому етапі осадження кристалів $Mg(OH)_2$ здійснювали 25 % розчином NH_4OH , а на завершальному – 8 % розчином $NaOH$.

У зазначеній роботі автори дійшли висновку, що основним чинником, що визначає форму частинок, є температури реакційного середовища. Кристали $Mg(OH)_2$, синтезовані за температури $2^\circ C$ мали голкоподібну форму. Довжина голок становила 100 нм, а діаметр – 10 нм.

За температури реакційного середовища $20^\circ C$ одержували ламелярні (пластинчасті) кристали діаметром 50 нм і завтовшки ~ 10 нм.

Стрижнеподібні частинки завдовжки 4000 нм і діаметром 95 нм утворювалися за температури $10^\circ C$ за умови зменшення у два рази швидкості дозування реагентів та в п'ять разів – концентрації NH_4OH .

Однак ми виявили [12], що частинки $Mg(OH)_2$, які одержані внаслідок осадження із суміші водних розчинів природного бішофіту та $NaOH$ за температури реакційного середовища $20^\circ C$ ($pH = 10,5-11,0$), також мають голкоподібну форму. Довжина голок 100–200 нм, а їх діаметр 5–13 нм. Причому за термічної дегідратації $Mg(OH)_2$ в температурному інтервалі $325-470^\circ C$ голкоподібні частинки легко трансформуються в пластинчасті кристали. Це свідчить про те, що голкоподібні частинки, ймовірно, є трубками, що сформувалися через скручування пластинчастих кристалів.

Мета та завдання досліджень. Оскільки фізико-хімічні процеси, що забезпечують формування частинок гідроксиду магнію під час рідкофазного синтезу, недостатньо вивчені, у цій роботі ставилось завдання з'ясувати вплив умов синтезу $Mg(OH)_2$ на морфологію частинок та їх кристалічну будову. У зв'язку з цим доцільно дослідити, як впливає на структурні характеристики матеріалу хімічний склад магнійвмісного прекурсора, його концентрація в реакційному середовищі, швидкість дозування реагентів, температура реакційного середовища, а також виявити основні чинники, що спричиняють утворення голкоподібних частинок.

Фізико-хімічні методи дослідження. Морфологію частинок гідроксиду магнію вивчали за їх зображенням, одержаним за допомогою електронного трансмісійного мікроскопа (ТЕМ) – прилад JEM-100 CX II. Прискорювальна напруга під час його роботи становила 100 кВ.

Рентгеноелектронні спектри (РЕ спектри) дослідних матеріалів одержували за допомогою спектрометра SERIES 800 XPS (фірма Kratos Analytical), використовуючи немонохроматичне рентгенівське $AlK\alpha$ - випромінювання (1486,6 еВ). Вакуум в аналітичній камері становив $5 \cdot 10^{-9}$ Торр. Енергія зв'язку електронів $E_{зв}$ досліджуваних атомів калібрувалась за стандартною енергією електронів атомів вуглецю $C 1s$ рівня ($E_{зв} = 285,0$ еВ), адсорбованих на поверхні досліджуваних зразків. Точність визначення енергії зв'язку основних електронів $\leq 0,1$ еВ.

Товщину пластинчастих кристалів $Mg(OH)_2$ визначали за їх об'ємно усередненою формою, одержаною шляхом апроксимації дифракційного профілю рефлексів (метод Рітвелда-Попа) [14,15]. Уширення дифракційної лінії внаслідок впливу дисперсності досліджуваного матеріалу подавалося лінійною комбінацією сферичних гармонік. Кутова залежність повної ширини лінії на її піввисоті розраховувалася за лоренцівською складовою дифракційного профілю:

$$H_L = 0.360 \cdot S_z \cdot \frac{\lambda}{\pi^2 \cos\Theta}, \text{ де } S_z(\Theta, \varphi) = \sum_{lm\pm} C_{lm\pm} \cdot Y_{lm}^{\pm}(\Theta, \varphi).$$

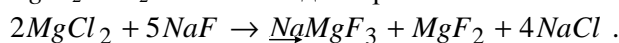
Значення $S_z(\Theta, \varphi)$ визначалося для кожного рефлексу (hkl), що утворюється, коли вузол оберненої ґратки з координатами H, Θ, φ ($H = \sqrt{h^2 + l^2 + k^2}$) потрапляє на поверхню сфери Евальда; $C_{lm\pm}$ – числові коефіцієнти визначалися за Лауе-класом симетрії кристала.

Рентгенографування дослідних зразків матеріалу проводили за допомогою дифрактометра ДРОН-4-0,7 у випромінюванні мідного анода. Фокусування рентгенівських променів здійснювалось за схемою Бреґа-Брентано.

Інфрачервоні спектри (ІЧ-спектри) дослідних зразків $Mg(OH)_2$ реєстрували за допомогою Фур'є-спектрометра Thermo Nicolet. Для цього наважку зразка (4 мг) змішували з KBr у співвідношенні 1:100, подрібнювали у вібраційному млині 10 хвилин. Із приготовленої суміші пресуванням формували прозору пластинку розміром 20×5 мм².

Експериментальні результати та їх обговорення. Під час синтезу $Mg(OH)_2$ як магнійвмісні прекурсори використовували природний кристалогідрат $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (бішофіт) Полтавського родовища та складну синтетичну сіль $NaMgF_3$.

25 % водний розчин бішофіту, крім основної речовини, містив іони калію (0,4 %), натрію (0,3 %) та 0,8 % SO_4^{2-} . За результатами спектрального аналізу кристалогідрату сума інших домішок, а саме – $Fe, Mn, Al, Ti, Cu, Ba, V, Au$ та Ca не перевищувала 10^{-3} %. Сіль $NaMgF_3$ одержували, змішуючи розчини солей $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ та NaF згідно з рівнянням:



Вміст MgF_2 у кристалічному матеріалі $NaMgF_3$ не перевищував 1 %.

Для приготування лужного розчину використовували $NaOH$ кваліфікації «ч».

Умови одержання гідроксиду магнію та морфологічні параметри частинок наведено в табл. 2.

Рентгенограми дослідних зразків 1–4 показано на рис. 2.

Зовнішній вигляд частинок $Mg(OH)_2$ показано на рис. 3, а їх структурні характеристики наведено в табл. 3.

Таблиця 2

Умови одержання та морфологічні параметри частинок $Mg(OH)_2$

№ досліджу (матеріалу)	Концентрація прекурсорів у розчині, мас. %		Температура реакційного середовища, °С	Температура сушіння, °С	Вміст голкоподібних частинок, об. %	Розміри голкоподібних частинок		Розміри пластинчастих частинок	
						<i>l</i> , нм	<i>d</i> , нм	<i>L</i> ,* нм	<i>h</i> ,** нм
1	25 % $MgCl_2$	30 % $NaOH$	20	105	50	60-100	5-8	40-90	4,0
2	12 % $MgCl_2$	15 % $NaOH$	20	105	40	50-100	6-10	40-90	4,0
3	12 % $MgCl_2$	15 % $NaOH$	80	105	80	80-150	8-15	60-150	3,8
4	12 % $NaMgF_3$	15 % $NaOH$	20	105	3	20-30	3-5	20-80	3,6

* – розмір частинок у площині (001) визначений за їх зображеннями, отриманими за допомогою ТЕМ.

** – товщина частинок визначена за їх об'ємно усередненою формою, одержаною апроксимацією дифракційного профілю рефлексів на дифрактограмах дослідних зразків.

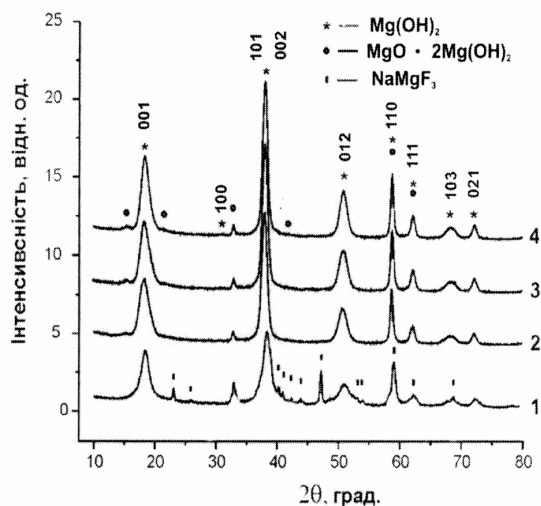


Рис. 2. Рентгенограми дослідних зразків 1–4, одержаних за різних технологічних умов

Виявилося, що у дослідних зразках, одержаних із використанням прекурсора $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, крім основної фази $Mg(OH)_2$, міститься незначна кількість оксид-гідроксиду $MgO \cdot 2Mg(OH)_2$.

Аналізуючи дані, які стосуються впливу концентрації розчинів прекурсорів на структурні параметри кінцевого продукту та морфологію його частинок (досліди 1, 2), можна побачити, що зниження концентрації $MgCl_2$, $NaOH$ відповідно з 25 та 30 % до 12 і 15 % не приводить до зміни розмірів частинок і їх структурних параметрів.

Відчутний вплив на аналітичні показники матеріалу проявляється за збільшення температури реакційного середовища з 20 до 80 °С (дослід 3). Зазначені умови синтезу сприяють зростанню розмірів частинок, а також збільшенню кількості голкоподібних частинок. Характерно, що саме розміри пластинчастих частинок збільшуються тільки за рахунок зростання площі поверхні, що належить кристалографічним граням (001). При цьому товщина частинок не зростає. Частка голкоподібних частинок у цьому матеріалі становить 80 %.



Рис. 3. Фотографічні зображення частинок $Mg(OH)_2$ дослідних зразків 2(а), 3(б) та 4(в)

Таблиця 3

Структурні характеристики дослідних зразків

№ матеріалу	Фазовий склад матеріалу	Вміст фаз, %	Параметри комірки			
			a = b, Å	Δa = Δb	c, Å	Δc
1	$Mg(OH)_2$	98,9	3,1452	0,00032	4,7845	0,00098
	$MgO \cdot 2Mg(OH)_2$	1,1	3,1096	0,00582	23,1782	0,10352
2	$Mg(OH)_2$	99,3	3,1453	0,00011	4,7850	0,00059
	$MgO \cdot 2Mg(OH)_2$	0,7	3,1092	0,00931	23,1880	0,1699
3	$Mg(OH)_2$	99,4	3,1441	0,0003	4,7854	0,00094
	$MgO \cdot 2Mg(OH)_2$	0,6	3,1029	0,00736	23,3659	0,14213
4	$Mg(OH)_2$	85,5	3,1153	0,00032	4,7568	0,00123
	$NaMgF_3$	14,5	5,3869	0,002	5,4972	0,00143

Можна побачити, що параметри комірки **a** та **c** гідроксиду магнію дослідного зразка 3 відповідно дорівнюють 3,1441 та 4,7854 Å. Значення параметра комірки **a** є більшим на 0,037 %, а параметра **c** меншим на 0,01 % порівняно з параметрами комірки дослідного зразка 2.

Найбільший вплив на морфологічні та структурні характеристики частинок $Mg(OH)_2$ спостерігається за заміни магнійвмісного прекурсора $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ на $NaMgF_3$ (дослід 4).

Структурні параметри комірки **a** та **c** частинок $Mg(OH)_2$ зразка 4 відповідно становлять 3,1153 та 4,7568 Å. Ці значення є на 0,9 та 0,6 % меншими порівняно із значеннями параметрів комірки зразка 3. Характерною особливістю цього порошкового матеріалу є те, що майже усі частинки мають пластинчасту форму. Їх діаметр становить 20–80 нм, а товщина – ~ 3,6 нм. Вказані розміри є меншими порівняно з розмірами частинок інших дослідних зразків.

Зменшення параметрів комірки $Mg(OH)_2$ дослідних зразків пов'язане насамперед із утворенням вакансій в аніонній підгратці гідроксиду магнію під час рідкофазного синтезу.

Низька розчинність $NaMgF_3$ у водному середовищі, що становить усього 0,4 % [16] за температури води 20 °С, фактично уповільнює дозування магнійвмісного прекурсора. Однак, ми вважаємо, що якраз хімічний склад $NaMgF_3$ обумовлює велику швидкість перебігу процесу формування кристалічного $Mg(OH)_2$, тому постачання OH у зону взаємодії реагентів може бути обмежене власне дифузією кисеньвмісного компонента.

Характерно, що під час нагрівання гідроксиду магнію зі швидкістю 7,5 град · хв⁻¹ внаслідок дегідратації в температурному інтервалі 325–470 °С $Mg(OH)_2$ перетворюється в MgO . Фазовий перехід у зазначеному температурному інтервалі не супроводжується синхронною зміною габітусу кристала. Навіть за температури 600 °С частинки MgO залишаються пластинчастими. Формування кубічного габітусу частинок MgO завершується за температури 900 °С [12]. Сам процес фазового переходу має топохімічний характер. У тонких пелюсткових частинках під час фазового переходу створюються умови для формування нестехіометричної за хімічним складом оксидної фази Mg_4O_3 .

Фазовий склад та структурні характеристики матеріалу після нагрівання за різних температур наведено в табл. 4.

Інфрачервоні спектри дослідних зразків $Mg(OH)_2$ показано на рис. 4.

Таблиця 4

Фазовий склад та структурні характеристики матеріалу після прожарювання $Mg(OH)_2$ за різних температур [12]

Температура прожарювання матеріалу, °С	Фазовий склад матеріалу	Структурні характеристики матеріалу	
		параметри комірки, Å	довжина зв'язку Mg-O, Å
20	$Mg(OH)_2$	a = 3,144 c = 4,678	2,1518
440	$Mg(OH)_2$	a = 3,182 c = 4,856	2,1938
	MgO	a = 4,2314	2,1157
	Mg_4O_3	a = 4,026	2,013
600	MgO	a = 4,2294	2,1147
900	MgO	a = 4,2225	2,1112

Наведені ІЧ-спектри дають корисну інформацію щодо групових коливань атомів на поверхні та в об'ємі частинок $Mg(OH)_2$.

У спектрах дослідних матеріалів реєструються середні за інтенсивністю смуги з максимумами за 1425–1429 та 1487–1491 см⁻¹, що належать виродженим асиметричним коливанням зв'язку C – O карбоксильного $[HCO_3]^-$ та карбонатного $[CO_3]^{2-}$ іонів хемосорбованих на поверхні гідроксиду магнію.

Вільний карбонатний іон $[CO_3]^{2-}$ в ІЧ-спектрі має три активні коливні моди [17]: $\nu_3(E)$ – вироджені асиметричні коливання зв'язку C – O з максимумом при 1415 см⁻¹; $\nu_2(A_2')$ – симетричні позাপлощинні деформаційні коливання карбонатного іона при 879 см⁻¹ та $\nu_4(E)$ – вироджені площинні деформаційні коливання карбонатного іона при 680 см⁻¹.

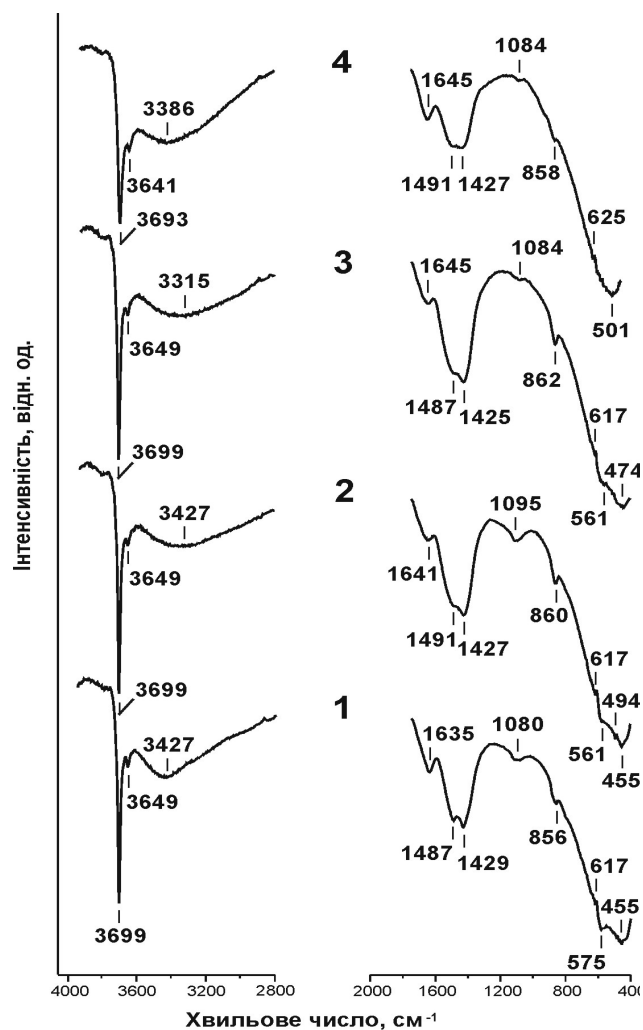


Рис. 4. ІЧ-спектри $Mg(OH)_2$, одержаного за різних технологічних умов у дослідях 1–4

У спектрі комбінаційного розсіювання світла активною є коливна мода $\nu_1(A_1')$, що належить симетричним коливанням зв'язку $C-O$ при 1063 см^{-1} .

Оскільки симетрія карбонатного іона в хемосорбованому стані знижується, вироджені моди ν_3 та ν_4 розщеплюються, тому коливання зв'язку $C-O$ стають чутливими в ІЧ-спектрах. Цим коливанням належить смуга при $1080\text{--}1095\text{ см}^{-1}$.

Симетричні позаплощинні деформаційні коливання хемосорбованого іона $[CO_3]^{2-}$ реєструються при $856\text{--}860\text{ см}^{-1}$.

Проаналізуємо причини, що обумовлюють хемосорбцію іонів $[HCO_3]^-$ та $[CO_3]^{2-}$ на поверхні частинок $Mg(OH)_2$.

Гідроксид магнію та оксид магнію належить до речовин, що проявляють основні властивості, тому вони активно адсорбують кислі молекули CO_2 [17, 18].

Енергія адсорбції Люїсових кислот, а саме – молекул CO_2 , SO_2 та SO_3 на поверхні грані (001) MgO , становить відповідно $-8,4$; $-62,7$ та $-209\text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ [18]. За іншими даними [17] диференціальна теплота адсорбції $100\text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1}$ молекул CO_2 на поверхні MgO за температури $40\text{ }^\circ\text{C}$ дорівнює $25\text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Адсорбція карбонатної кислоти H_2CO_3 на поверхні частинок здійснюється із водного середовища під час відмивання синтезованого матеріалу. Утворення хемосорбованого карбоксильного та карбонатного покриття на поверхні частинок $Mg(OH)_2$ відбувається під час висушування порошкового матеріалу.

Відомо, що молекули вуглекислого газу добре абсорбуються із повітря водою. За даними [19] в атмосфері повітря міститься $\sim 0,3$ об. % CO_2 . Із водою вуглекислий газ утворює карбонатну кислоту H_2CO_3 , яка легко дисоціює:



Під час висушування гідроксильні групи $Mg(OH)_2$ реагують із H_2CO_3 , утворюючи хемосорбовані групування, що показано на рис. 5.

Для того, щоб переконатися в можливості утворення хемосорбованих карбонатних груп місткового типу, достатньо визначити довжину містка $O-C-O$ і порівняти її з параметром комірки кристала $Mg(OH)_2$. Довжина вказаного містка становить $\sim 3,10$ Å, оскільки іонні радіуси O^{2-} і C^{4+} відповідно дорівнюють 1,4 та 0,15 Å [20]. Довжина містка на 0,045 Å є меншою за параметр a комірки дослідних зразків 1–3 (табл. 3). Параметр комірки a у цьому випадку відповідає відстані між двома найближчими атомами кисню на поверхні грані (001) кристала $Mg(OH)_2$.

Зазначена різниця між довжиною містка $O-C-O$ та відстанню між найближчими атомами кисню поверхні кристала є причиною викривлення плоскої поверхні пластинчастого кристала (рис. 5) і його скручування у трубки.

На внутрішній поверхні скрученого кристала переважно містяться хемосорбовані карбонатні групи, а на зовнішній – карбоксильні групи. Про наявність хемосорбованих карбонатних груп свідчить присутність в ІЧ-спектрах дослідних зразків смуги 3649 см^{-1} , яка належить валентним коливанням зв'язку $O-H$ в $[HCO_3^-]$ [21].

Згідно з нашим уявленням, пластинчасті кристали $Mg(OH)_2$ не повинні скручуватися в трубки у разі меншої або однакової відстані між атомами кисню на поверхні кристала порівняно з довжиною містка $O-C-O$.

Дійсно, у матеріалі 4 істотно менші значення параметра a не забезпечують напружений стан хемосорбованим групам $-Mg-O-\overset{O}{\parallel}{C}-O-Mg-$. Фактично 97 об. % цього матеріалу мають пластинчасту форму.

Валентним та деформаційним коливанням зв'язку $O-H$ гідроксильних груп $Mg(OH)_2$ належать смуги з максимумами відповідно при 3699 та $1635-1645\text{ см}^{-1}$.

Зменшення параметра a комірки дослідного зразка 4 обумовлює зниження частоти коливань структурних гідроксилів до 3693 см^{-1} (рис. 4, спектр 4).

Широка смуга $3000-3600\text{ см}^{-1}$ у спектрі дослідних зразків $Mg(OH)_2$ характерна для кристалогідратів солей магнію, більшості гідроксидів і гідратованих оксидів металів [22–24]. Вона пов'язана з коливаннями OH груп і сорбованих молекул води, між якими реалізуються різні в енергетичному відношенні водневі зв'язки.

Коливання зв'язку $Mg-O$ у спектрах MgO та $Mg(OH)_2$ реєструються в частотному інтервалі $650-400\text{ см}^{-1}$ [12]. У спектрі порошкового гідроксиду магнію характерними є смуги при $625-617$ та $575-561\text{ см}^{-1}$.

У гідроксиді магнію іон кисню знаходиться в оточенні трьох іонів магнію і одного іона водню, утворюючи координаційний тетраедр $[HOMg_3]$, а іон магнію оточений шістьма іонами кисню $[OMg_6]$.

Для кубічної сингонії MgO характерними є координаційні октаедри $[OMg_6]$ та $[MgO_6]$.

На рис. 6 показано РЕ спектри електронних станів $Mg\ 2p$ та $O\ 1s$ у дослідних зразках $Mg(OH)_2$ та MgO .

Спектри зазначених електронних рівнів елементів графоаналітичним методом розділені на парціальні складові, що відповідають електронним рівням атомів магнію та кисню у різних координаційних конфігураціях із атомами, що їх оточують.

Відомо, що за однакового ступеня окислення елемента позитивне зміщення енергії зв'язку ($E_{зв}$) основних електронів зростає із збільшенням електровід'ємності оточуючих атомів [25].

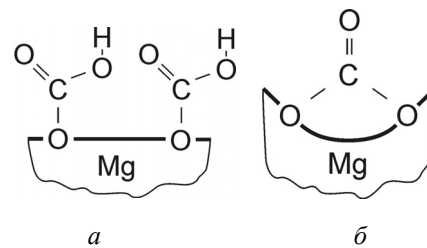


Рис. 5. Хемосорбовані карбоксильні (а) та карбонатні (б) групи на поверхні частинок $Mg(OH)_2$

Для атомів кисню електровід'ємність дорівнює 3,5 і вона є найбільшою порівняно з електровід'ємністю атомів магнію – 1,2 та водню 2,1, які створюють йому оточення в $Mg(OH)_2$.

Якщо побудувати ряд із групувань атомів кисню, магнію та водню за зростанням енергії зв'язку O 1s електронів, враховуючи різницю електровід'ємності оточуючих атомів щодо центрального атома кисню, то він матиме такий вигляд:

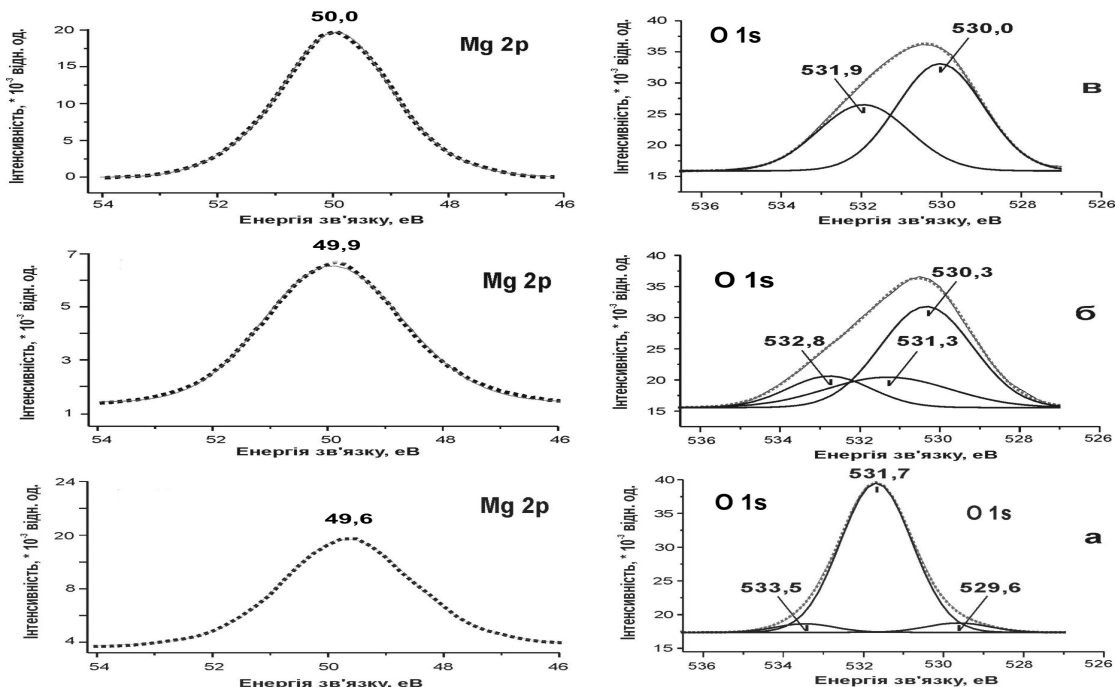
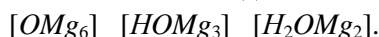


Рис. 6. Рентгеноелектронні спектри $Mg(OH)_2$ (а) та матеріалів після прожарювання $Mg(OH)_2$ за температури 440 °C (б) та 900 °C (в)

Отже, лінія 531,7 eV у спектрі $Mg(OH)_2$ (рис. 6, спектр а) відповідає $E_{зв}$ електронів рівня 1s атомів кисню у групуванні $[HOMg_3]$. Інша лінія 529,6 eV, очевидно, належить енергії зв'язку електронів 1s атомів кисню в координаційній конфігурації $[OMg_6]$, яка характерна для MgO , а наступна лінія 533,5 – енергетичному стану атомів кисню адсорбованої води.

Прожарювання кристалічного $Mg(OH)_2$ за температури 440 °C приводить до утворення трифазного матеріалу, що містить $Mg(OH)_2$; Mg_4O_3 та MgO (табл. 4). У спектрі цього матеріалу лінія 530,3 eV (рис. 6, спектр б) відповідає $E_{зв}$ 1s електронів атомів кисню MgO (координаційне групування $[OMg_6]$). Менш інтенсивна лінія 532,8 eV належить 1s електронам атомів кисню в особливому координаційному групуванні $[OMg_6]^\square$. Зазначене групування особливе тим, що окремі атоми магнію октаедричного оточення атома кисню мають дефіцит кисню в іншій позиції свого кисневого оточення. Октаедричне групування такого типу позначене знаком \square . Тому позитивний зсув зазначеної лінії пов'язаний із дефіцитом атомів кисню (фаза Mg_4O_3), оскільки довжина зв'язку $Mg - O$ в Mg_4O_3 на 4,8 % зменшена порівняно з довжиною зв'язку в фазі MgO (табл. 4).

У спектрі MgO (рис. 6, спектр в), одержаному відпалом $Mg(OH)_2$ за температури 900 °C, лінія 530,0 eV, що відповідає 1s електронам атомів кисню в $[OMg_6]$, від'ємно зміщена на 0,3 eV порівняно з лінією O 1s у спектрі оксидних фаз, що сформувалися за температури 440 °C зразка 3. Цей зсув обумовлений структурною релаксацією оксиду магнію і викликаний зменшенням ступеня нестехіометричності матеріалу за киснем.

Іншу лінію меншої інтенсивності 531,9 eV у спектрі O 1s ми пов'язуємо з наявністю в MgO координаційних групувань $[OMg_6]^\square$.

Рентгеноелектронний спектр 2p рівня атомів магнію менш чутливий щодо зміни фазового складу та структурних параметрів матеріалу.

Енергія 2р електронів магнію в $Mg(OH)_2$ та MgO (рис. 6, спектри а-в) відповідно становить 49,6; 49,9; 50,0 еВ. Позитивний зсув $E_{зв}$ 2р електронів у цих зразках свідчить про зростання ступеня окислення атомів магнію.

Висновки. З'ясовані основні закономірності одержання гідроксиду магнію методом осадження продукту внаслідок взаємодії розчинів магнійвмісної солі та гідроксиду натрію.

З'ясовано, що швидкий перебіг структуроутворювальних процесів за умов підвищеної температури реакційного середовища або використання реакційно активного прекурсора ($NaMgF_3$) приводить до утворення вакансій у кисневій підґратці матеріалу.

Адсорбція із водного середовища молекул карбонатної кислоти H_2CO_3 на стадії відмивання частинок $Mg(OH)_2$, а також утворення хемосорбованих карбонатних груп місткового типу $-Mg-O-\overset{O}{\parallel}C-O-Mg-$ під час висушування матеріалу сприяє скручуванню пластинчастих кристалів у трубки.

1. *Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований / Под ред. М.К. Роко, Р.С. Уильямса и П. Аливисатоса; Пер. с англ. – М.: Мир. – 292 с. (2002).* 2. Hui X.U. and Deng X.R.. *Preparation and properties of superfine $Mg(OH)_2$ flame retardant // Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 16(2), pp. 488–492 (2006).* 3. Beaudoin J.J. and Ramachandran V.S. *Strength development in magnesium oxychloride and other cements // Cement and Concrete Research, V. 5, pp. 617–630 (1975).* 4. Hideshi H. *Heterogeneous Basic Catalysis // Chem. Rev., 95, pp. 537–558 (1995).* 5. Джерело електричного струму: Пат. №46973 А (Україна), Н01М4/10, 4/36 / І.І. Григорчак, І.М. Будзуляк, Б.К. Остафійчук, В.Б. Орлецький, І.Ф. Миронюк, Р.В. Ільницький, Р.П. Лісовський (Україна).– №2001010485; Заявлено 23.01.2001; Опубл. 17.06.2002, Бюл. № 6. – 4.129с. 6. Wu H.J, Xiang L., Jin Y.C., Jin Y. *Preparation of highly-dispersed $Mg(OH)_2$ powders and influence factors // Journal of Inorganic Materials, 19(5): 1181–1185, 2004.* 7. Greaves C., Thomas M. *Refinement of the structure of deuterated nickel hydroxide, $Ni(OD)_2$, by powder neutron diffraction and evidence for structural disorder in samples with high surface area // Acta Crystallogr., B42(1), pp. 51-55 (1986).* 8. Smith D.K., Leider H.R. *Low Temperature Thermal Expansion of LiH, MgO and CaO // Journal Applied Crystallography. 1, pp. 246–249 (1968).* 9. Дзисько В.А., Карнаухов А.П., Тарасова Д.В. *Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов. – Новосибирск: Наука, 1978. – 384 с.* 10. Неймарк И.Е. *Синтетические минеральные адсорбенты и носители катализаторов. – К.: Наук. думка, 1982. – 216 с.* 11. Jianping Lv, Longzhen Qiu and Baojun Qu. *Controlled synthesis of magnesium hydroxide nanoparticles with different morphological structures and related properties in flame retardant ethylene-vinyl acetate blends // Nanotechnology 15, pp. 1576–1581 (2004).* 12. Chenglin Yana, Dongfeng Xuea, Longjiang Zoub, Xiaoxing Yana and Wen Wang. *Preparation of magnesium hydroxide nanoflowers // Journal of Crystal Growth, 282(3–4), pp. 448–454 (2005).* 13. Миронюк І.Ф., Поважняк М.О., Челядин В.Л. *Нові аспекти термічної дегідратації гідроксиду магнію // Фізика і хімія твердого тіла. – 2004. – № 5(3) – С. 533–539.* 14. Popa N.C. *The (hkl) Dependence of Diffraction-Line Broadening Caused by Strain and Size for all Laue Groups in Rietveld Refinement // J. Appl. Cryst., 31, pp. 176-180 (1998).* 15. Balzar D., Popa N.C. *Analyzing Microstructure by Rietveld Refinement // The Rigaku Journal, 22, 2005. – pp. 16–25.* 16. Раков Э.Г. *Химия и технология неорганических фторидов. – М.: МХТИ, 1990. – 162 с.* 17. Zhijian Li: *Novel solid base catalysts for Michael additions. Synthesis, Characterization and Application / Dissertation, 127 p. (2005).* 18. *Synthesis, Properties and Applications of Oxide Nanomaterials // Edited by José A. Rodríguez and Marcos Fernández-García. John Wiley & Sons, Inc. Chapter 10-11, pp. 289–323 (2007).* 19. *Химия. Большой энциклопедический словарь / Под ред. И.Л. Кнунянц. – 2-е изд. – X 46: Большая Российская энциклопедия, 1998. – 792 с.* 20. *Очерки кристаллохимии / Пер. с польск.; Под ред. проф. В.А. Фринк-Каменецкого. – Л.: Химия., 1974. – 496 с.* 21. *Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Беллами. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1963. – 590 с.* 22. *Колебательные спектры в неорганической химии / Под ред. Ю.Я. Харитонов. – М.: Наука, 1971. – 351 с.* 23. Чуйко А.А., Горлов Ю.И. *Химия поверхности кремнезема. Строение поверхности, активные центры, механизмы сорбции. – К.: Наук. думка, 1992. – 247 с.* 24. Юхневич Г.В. *Инфракрасная спектроскопия воды. – М.: Наука, 1973. – 208 с.* 25. Нефедов В.И. *Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений: Справочник. – М. Химия, 1984. – 256 с.*