

## CaO-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 体系中一维碱式氯化镁的水热合成与表征

陈雪刚<sup>1</sup>, 吕双双<sup>2</sup>, 张路<sup>1</sup>, 叶瑛<sup>1</sup>, 程继鹏<sup>3</sup>, 殷苏杭<sup>1</sup>

(1. 浙江大学海洋科学与工程学系, 杭州 310027; 2. 浙江省地质矿产研究所, 杭州 310007; 3. 浙江大学材料科学与工程学系, 杭州 310027)

**摘要:** 通过水热反应在 CaO-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 体系中合成了不同结构与形态特征的一维碱式氯化镁 (MHCH), 分析了 MgCl<sub>2</sub> 浓度、CaO 与 MgCl<sub>2</sub> 的摩尔比  $R$  及水热条件对产物的影响. 结果表明, 当 MgCl<sub>2</sub> 浓度  $> 3 \text{ mol/L}$ , 且  $R < 0.5$  时才能得到 MHCH; MHCH 的直径和径长比随 MgCl<sub>2</sub> 浓度和  $R$  的增加而增大. MHCH 的最佳制备条件为  $[\text{MgCl}_2] = 4 \text{ mol/L}$ ,  $R = 0.05$ . MHCH 的结构相与反应温度密切相关, 温度低于  $150^\circ\text{C}$  时, 体系中的产物为相 3 ( $\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ); 温度高于  $150^\circ\text{C}$  时的产物为相 9 ( $\text{Mg}_{10}(\text{OH})_{18}\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ). 常温下体系中首先出现  $\text{Mg}_3(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  和相 5 ( $\text{Mg}_3(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), 经陈化后两者均转化为相 3, 经  $160^\circ\text{C}$  水热反应后相 3 转化为相 9.

**关键词:** CaO-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 体系; 碱式氯化镁; 一维; 水热; 纳米线

中图分类号: TB321

文献标识码: A

## Hydrothermal Synthesis and Characterization of One-dimensional Magnesium Hydroxide Chloride Hydrate in CaO-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O System

CHEN Xue-Gang<sup>1</sup>, LÜ Shuang-Shuang<sup>2</sup>, ZHANG Lu<sup>1</sup>, YE Ying<sup>1</sup>, CHENG Ji-Peng<sup>3</sup>, YIN Su-Hang<sup>1</sup>

(1. Department of Ocean Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China; 2. Zhejiang Institute of Geology & Mineral Resources, Hangzhou 310007, China; 3. Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

**Abstract:** One-dimensional magnesium hydroxide chloride hydrate (MHCH) with different structures and morphologies was prepared in CaO-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system via a hydrothermal method. The effects of MgCl<sub>2</sub> concentration, molar ratio of CaO to MgCl<sub>2</sub> ( $R$ ), and hydrothermal conditions on the structure and morphology of MHCH were investigated. It was found that MHCH could be prepared when the concentration of MgCl<sub>2</sub> was greater than  $3 \text{ mol/L}$  and  $R$  was less than  $0.5$ . Both the diameter and radius-length ratio of MHCH increased with the MgCl<sub>2</sub> concentration and  $R$ , and the optimum conditions of preparing MHCH were  $[\text{MgCl}_2] = 4 \text{ mol/L}$  and  $R = 0.05$ . The phases of MHCH was strongly depended on the reaction temperature, where phase 3 ( $\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) was stable below  $150^\circ\text{C}$  and phase 9 ( $\text{Mg}_{10}(\text{OH})_{18}\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) was formed above  $150^\circ\text{C}$ . In this reaction system at room temperature,  $\text{Mg}_3(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  and phase 5 ( $\text{Mg}_3(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) appeared firstly, they were both transformed to phase 3 after aged for 1 d. Phase 3 could be converted to phase 9 during hydrothermal treatment at  $160^\circ\text{C}$ .

**Key words:** CaO-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system; magnesium hydroxide chloride hydrate; one-dimensional (1D); hydrothermal; nanowire

纳米材料的形态和结构极大地影响着它们的性能, 在合成过程中控制纳米材料的形貌与结构具有决定性的作用<sup>[1-2]</sup>. 其中一维纳米材料如纳米棒、纳米线、纳米管等, 具有特殊的力学、光学、电子和磁学等性能<sup>[3-6]</sup>, 受到了广泛关注; 各种有机或无机的一

维纳米材料如碳纳米管<sup>[4]</sup>、ZnO 纳米棒<sup>[5]</sup>、蛋白质纳米线和金纳米棒等得到了广泛的研究和开发, 并被用作各种新型纳米器件<sup>[3]</sup>.

碱式氯化镁 (magnesium hydroxide chloride hydrate, MHCH) 是一种成本低、易制备的针状结晶化合

收稿日期: 2009-06-08, 收到修改稿日期: 2009-07-23

基金项目: 国家高技术研究与发展(863)项目(2007AA06Z128)

作者简介: 陈雪刚(1983-), 男, 博士研究生. E-mail: chenxg83@gmail.com

通讯联系人: 叶瑛, 教授. E-mail: gsyeying@zju.edu.cn

物, 其结构通式为  $\text{Mg}_x(\text{OH})_y\text{Cl}_z \cdot m\text{H}_2\text{O}$  ( $2x-y-z=0$ ,  $0 \leq m \leq 6$ ), 最早由 Sorel 在研究  $\text{MgO-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  体系时发现. 在胶结物领域中, MHCH 是 Sorel 水泥 (即氯氧镁水泥) 的主要成分, 与普通的 Portland 水泥相比, Sorel 水泥具有高耐火性、低热传导性、高耐磨性以及优异的机械性能等优点<sup>[7-8]</sup>. 在填充剂领域中, MHCH 可以作为塑料增强剂、耐火材料和热绝缘材料等<sup>[9]</sup>. 更为重要的是, 一维 MHCH 可以作为前驱体制备一维氧化镁或氢氧化镁纳米结构. 例如, 通过 NaOH 处理或溶剂热法可以将一维 MHCH 转化为  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  纳米棒<sup>[10-11]</sup>. 以  $\text{Mg}_{10}(\text{OH})_{18}\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  纳米线为前驱体, 乙二醇为溶剂, 通过溶剂热法可以制备得到  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  纳米管<sup>[12]</sup>. 此外, 通过  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  纳米棒为中间体, 以针状 MHCH 为原料还可以制备氧化镁纳米棒<sup>[13-14]</sup>.

根据制备条件的不同可以得到四种 MHCH 相<sup>[15-18]</sup>: 相 2- $\text{Mg}_3(\text{OH})_4\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 相 3- $\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 相 5- $\text{Mg}_3(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  和 相 9- $\text{Mg}_{10}(\text{OH})_{18}\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . 在  $\text{MgO-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  体系中, 当反应温度超过  $100^\circ\text{C}$  时得到的产物为相 2 或相 9, 而当温度低于  $100^\circ\text{C}$  时的产物为相 3 或相 5<sup>[8,19]</sup>. 在氯化镁过量的条件下相 5 会转化为相 3. MHCH 的晶体结构由沿  $b$  轴无限延伸的“ $\text{MgO}_6$ ”八面体层组成,  $\text{OH}^-$  和  $\text{H}_2\text{O}$  分子提供了八面体交角处的共享氧原子<sup>[20-21]</sup>. 对于 MHCH 在  $\text{MgO-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  体系中的形成机理, 前人提出了几种不同的观点<sup>[16,22-23]</sup>, 普遍认为 MHCH 并不是由  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  和  $\text{MgCl}_2$  直接反应形成的, 而是由三个步骤构成:  $\text{MgO}$  的中和与溶解, 具有不定结构的中间产物的形成, 中间产物与  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{OH}^-$  和  $\text{H}_2\text{O}$  共同转化为 MHCH 结晶相.

过去的研究一般采用  $\text{MgO-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  或  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  体系来制备 MHCH, 前人对这些体系中各种因素对 MHCH 的结构与形貌的影响已作了深入的研究<sup>[24-25]</sup>. 本工作通过水热法在  $\text{CaO-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  体系中合成了一维 MHCH, 研究了  $\text{MgCl}_2$  浓度、 $\text{CaO}$  与  $\text{MgCl}_2$  的摩尔比  $R$  及水热条件对产物的结构与形貌的影响, 并提出了该体系中 MHCH 的形成机理.

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

实验用材料氯化镁 ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 购自江苏省太仓美达试剂厂, 氧化钙 ( $\text{CaO}$ ) 粉末由建德市莲花化工有限公司生产的氢氧化钙在  $700^\circ\text{C}$  条件下煅烧 5h 获得.

### 1.2 MHCH 的制备

常温下将 0.56g  $\text{CaO}$  粉末 (10mmol) 缓慢加入到

50mL 4mol/L 的氯化镁溶液中, 期间不停搅拌. 当反应体系成为均匀悬浮液后, 搅拌停止, 将混合液密封, 在室温下陈化 1d. 而后将所得的白色胶状物倒入 100mL 具有聚四氟乙烯内衬的反应釜中, 密封后在  $160^\circ\text{C}$  下反应 6h. 冷却到室温后取出, 将产物过滤, 用去离子水和无水乙醇充分清洗,  $60^\circ\text{C}$  烘干后得到 MHCH 产物.

### 1.3 表征方法

采用 Rigaku D/max 2550 X 射线衍射仪测定样品的纯度和晶体结构, 用 Cu 靶  $\text{K}\alpha$  衍射 ( $\lambda = 0.15406\text{nm}$ ), 扫描步长为  $0.02^\circ/\text{s}$ , 工作电压和电流分别为 40kV 和 34mA. 用 Hitachi S-4800 场发射扫描电镜和 Philips CM200 透射电镜表征产物的微观形貌, 其工作电压分别为 5.0kV 和 160kV.

## 2 结果与讨论

### 2.1 MHCH 纳米线的合成

图 1 为在  $\text{CaO-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  体系中水热合成产物的典型 XRD 图谱. 该图谱中所有的衍射峰都与单斜晶系  $\text{Mg}_{10}(\text{OH})_{18}\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (相 9) 的特征衍射峰相吻合. 从衍射数据可以计算出其晶胞参数为  $a = 0.811\text{nm}$ ,  $b = 0.314\text{nm}$ ,  $c = 2.263\text{nm}$ ,  $\beta = 102.4^\circ$ , 与相 9 的 JCPDF 卡片 #07-0409 中的数据相吻合. 衍射峰尖锐表明产物 MHCH 结晶良好.

产物的 TEM 照片如图 2 所示. 由图可见 MHCH 的形态为纳米线, 其直径为 70 ~ 120nm, 长约数十微米. 在图中还发现了一些细小的纳米棒, 可能是 MHCH 的晶核. 由于 MHCH 纳米线在高能电子束下会分解, 为了确定单个纳米线的晶体结构而进行的高分辨透射电镜观察 (HRTEM) 和选区电子衍射 (SAED) 表征没有成功.

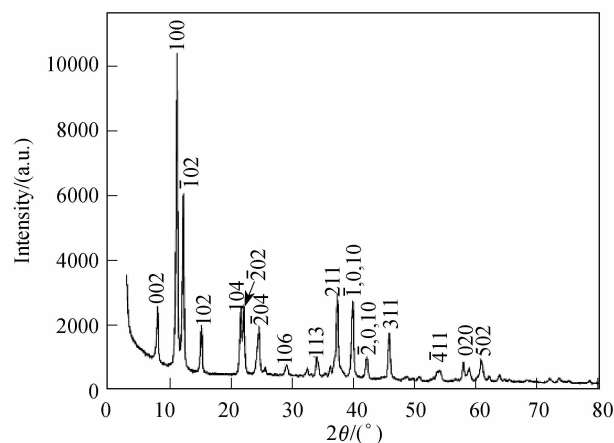


图 1  $\text{CaO-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  体系中制备产物的 XRD 图谱  
Fig. 1 Typical XRD pattern of the sample prepared in the  $\text{CaO-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  system via a hydrothermal process at  $160^\circ\text{C}$  for 6 h, under conditions of  $[\text{MgCl}_2] = 4\text{mol/L}$  and  $n(\text{CaO}) : n(\text{MgCl}_2) = 0.05:1$

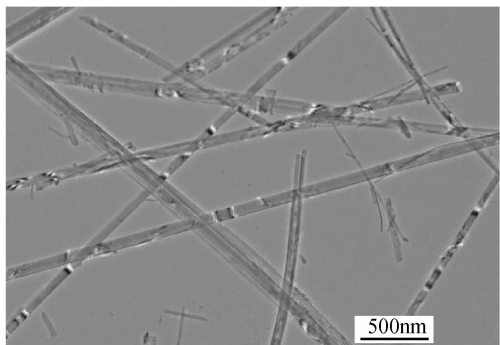
图2 CaO-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 体系中制备样品的 TEM 照片

Fig. 2 TEM image of the sample prepared in the CaO-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system

从上可知,通过水热法在 CaO-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 体系中可以成功地制备 MHCH 纳米线. 为了摸索最佳条件,研究了 MHCH 制备过程中的关键因素,包括氯化镁浓度、CaO 与 MgCl<sub>2</sub> 的摩尔比  $R$  及水热条件等对 MHCH 的结构与形貌的影响.

## 2.2 氯化镁浓度的影响

图3为不同氯化镁浓度下所得产物的 XRD 图谱. 由图可知,当氯化镁浓度  $\leq 3\text{mol/L}$  时,体系中仅存在  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (图3A~C) 相;当氯化镁浓度  $> 4\text{mol/L}$  时,所得产物的 XRD 图谱完全相同,均为纯相的  $\text{Mg}_{10}(\text{OH})_{18}\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (相9)(图3D和E). 这表明由于 CaO 在氯化镁溶液中形成 MHCH 晶核的活性较低, CaO-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 体系合成 MHCH 所需的最低氯化镁浓

度远高于  $\text{MgO-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  体系 ( $1.96\text{mol/L}$ )<sup>[26]</sup>.

图4为不同氯化镁浓度下制备产物的 SEM 照片. 与 XRD 表征相符的是,当氯化镁浓度在  $1 \sim 3\text{mol/L}$  时,产物呈典型的水镁石层状结构(图4(a)~(c));当氯化镁浓度增大到  $5\text{mol/L}$  时,得到  $\phi(40 \sim 160)\text{nm} \times 10\mu\text{m}$  的纳米线(图4(d)). 水镁石层片的厚度与大小随氯化镁浓度的增大而增大,从  $1\text{mol/L}$  时的  $100 \sim 300\text{nm}$  逐渐增大到  $3\text{mol/L}$  时的  $200 \sim 900\text{nm}$ ;而在  $5\text{mol/L}$  氯化镁溶液中制备的 MHCH 的直径也大于  $4\text{mol/L}$  浓度时所得产物的直径. 这是因为根据晶体生长理

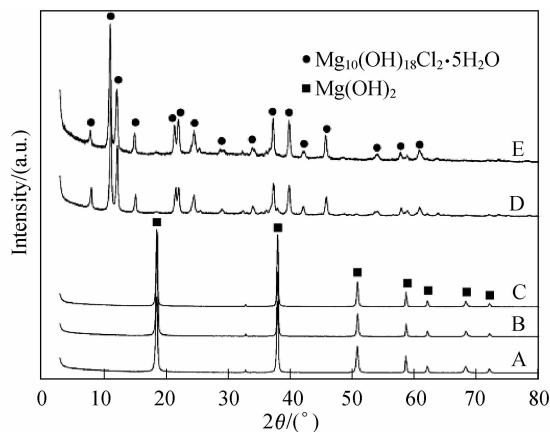


图3 不同氯化镁浓度下制备产物的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of the samples prepared with different  $\text{MgCl}_2$  concentrations

(A)  $1\text{mol/L}$ ; (B)  $2\text{mol/L}$ ; (C)  $3\text{mol/L}$ ; (D)  $4\text{mol/L}$ ; (E)  $5\text{mol/L}$

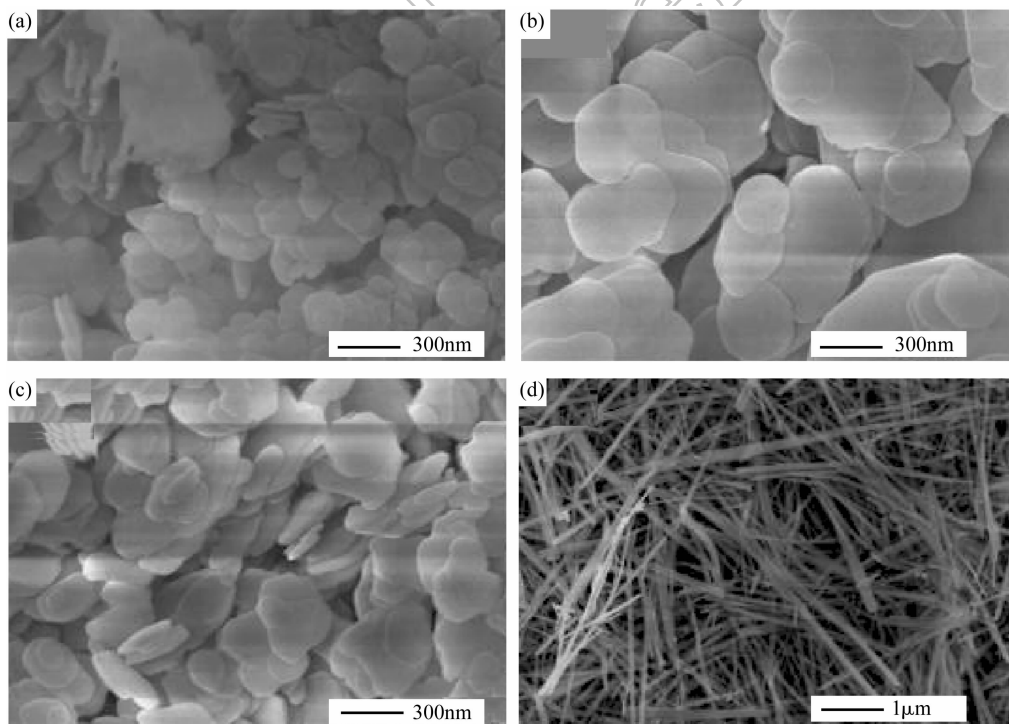


图4 不同氯化镁浓度下制备产物的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of the samples prepared with different  $\text{MgCl}_2$  concentrations

(A)  $1\text{mol/L}$ ; (B)  $2\text{mol/L}$ ; (C)  $3\text{mol/L}$ ; (D)  $5\text{mol/L}$

论, 在过饱和条件下晶体成核和生长会持续进行; 因而较高的氯化镁浓度, 即较高的过饱和条件将形成较大的晶体. 因此, 制备 MHCH 纳米线的最佳氯化镁浓度为 4 mol/L.

### 2.3 CaO 与 $\text{MgCl}_2$ 摩尔比 $R$ 的影响

$\text{MgO}$  与  $\text{MgCl}_2$  的摩尔比  $R$  决定了  $\text{MgO-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  体系中 MHCH 的产物相. 在  $\text{CaO-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  体系中, 实验考察了  $\text{CaO}$  与  $\text{MgCl}_2$  的摩尔比  $R$  对产物的结构与形貌的影响. 图 5 为不同摩尔比  $R$  条件下制备产物的 XRD 图谱. 当  $R$  为 0.025 时, 体系中没有固体产物产生; 当  $R$  在 0.075 ~ 0.2 之间时, 体系中仅出现  $\text{Mg}_{10}(\text{OH})_{18}\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (相 9) (图 5(A ~ C)). 而当  $R$  增大到 0.5 时 (图 5D), 产物中出现了  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  和  $\text{Mg}_3(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (相 5). 当  $R$  增大到 1.0 时, MHCH 相消失, 产物为完好结晶的  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  相 (图 5E). 这表明  $\text{CaO}$  与  $\text{MgCl}_2$  的摩尔比  $R$  对 MHCH 在  $\text{CaO-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  体系中的形成具有重要影响. 当  $\text{CaO}$  加入到氯化镁溶液中时, 呈弱碱性的  $\text{CaO}$  及其水化物  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  与呈弱酸性的氯化镁溶液反应生成  $\text{CaCl}_2$ , 体系中的  $\text{OH}^-$  离子浓度也随之上升, 从而促进了氯化镁的水解并逐步形成 MHCH, 这与  $\text{MgO}$  在氯化镁溶液中的功能是相似的<sup>[16]</sup>. 当  $\text{CaO}$  用量过低时 (如  $R = 0.025$ ),  $\text{OH}^-$  离子浓度有限, 体系中没有固体产物产生; 而当  $\text{CaO}$  过量时, 体系 pH 值过高, 氯化镁水解过度, 从而形成水合物相  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . 因此, 较低的摩尔比  $R$  有利于 MHCH 形成, 而当  $R$  大于 0.5 时, 体系中将出现  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  杂质相.

不同摩尔比  $R$  下制备产物的 SEM 照片如图 6 所示. 当  $R$  在 0.075 ~ 0.2 之间时, 所得产物都表现为一维 MHCH 的形貌特征 (图 6(a) ~ (c)), 其长径比随

$R$  的增大而减小. 其中 MHCH 的长度从  $R$  为 0.075 时的约  $4\mu\text{m}$  下降到  $R$  为 0.1 时的约  $2.5\mu\text{m}$  和  $R$  为 0.2 时的约  $1.3\mu\text{m}$ , 而其直径基本维持在 80 nm 左右. 这是因为随着摩尔比  $R$  的增大, 体系中产生的晶核的数量也将增多, 每个晶核的生长空间受到了限制从而降低了产物的长度. 当  $R$  继续增大到 0.5 时, 所得产物为 MHCH 晶须和氢氧化钠块晶的混合物, 这与 XRD 结果相符. 当  $R$  为 1.0 时, 产物中一维的 MHCH 消失, 只出现直径为 350 nm ~  $1\mu\text{m}$  的  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  层状结构 (图 6(e)). 因此, 要制备得到长径比大、纯度高的 MHCH 纳米线,  $R$  应该控制在 0.025 ~ 0.075 之间.

### 2.4 水热条件的影响

水热温度和时间是影响一维 MHCH 结构与形貌的重要因素, 图 7 为不同水热条件下所得产物的 XRD 图谱. 结果表明水热温度决定了 MHCH 的产物

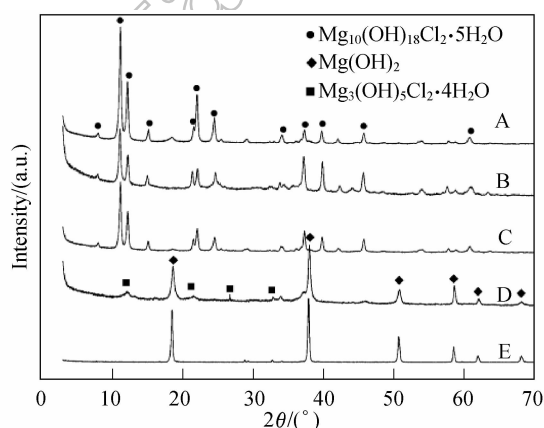


图 5 不同摩尔比  $R$  条件下制备产物的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of the samples prepared with different molar ratios of  $\text{CaO}$  to  $\text{MgCl}_2$

(A) 0.075; (B) 0.1; (C) 0.2; (D) 0.5; (E) 1.0

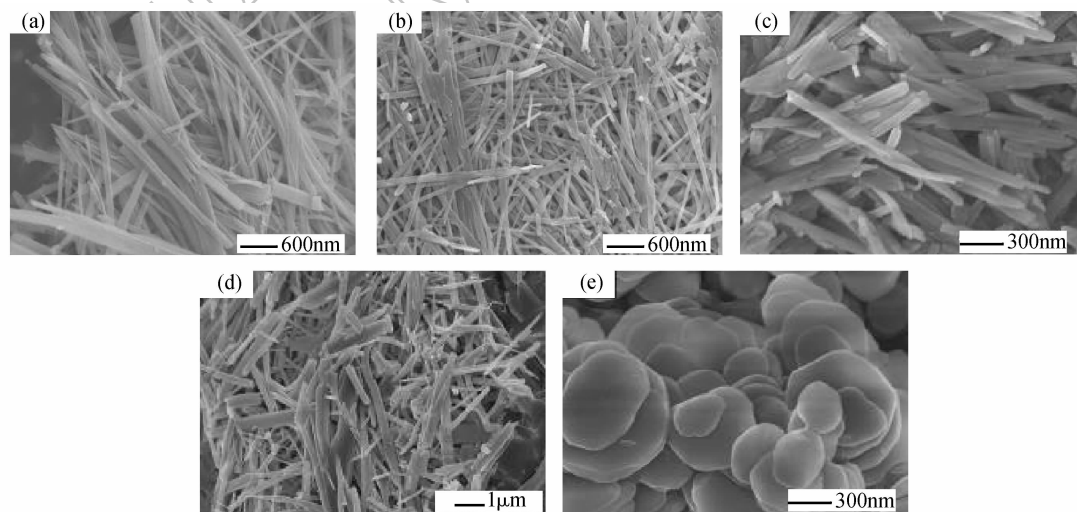


图 6 不同摩尔比  $R$  下制备产物的 SEM 照片

Fig. 6 SEM images of the samples prepared with different molar ratios of  $\text{CaO}$  to  $\text{MgCl}_2$

(a) 0.075; (b) 0.1; (c) 0.2; (d) 0.5; (e) 1.0

相:在较高温下(160 或 200℃),体系中形成  $\text{Mg}_{10}(\text{OH})_{18}\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (相9)(图7(A~D));而当温度下降到 80 或 120℃ 时,所得产物为  $\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (相3),其特征衍射峰((100), (201), (301), (202))非常明显(图7E 和 F). 这一现象与 Ball 和 Cole 在  $\text{MgO-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  体系中的报道相一致<sup>[8-19]</sup>,他们也认为反应温度决定了 MHCH 的相. 在本  $\text{CaO-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  体系中,反应温度低于 150℃ 时获得的 MHCH 为相3,而温度高于 150℃ 时则获得相9.

图8 为不同水热条件下所得产物的 SEM 照片,所有 MHCH 都呈现出一维形态. 然而 MHCH 的直径和排列方式随着水热条件而改变. 在 160℃ 下水热 2h 后所得 MHCH 为直径约 50nm 的无序排列纳米线(图8(b));而当水热时间延长到 12h 后, MHCH 的排列较为有序,其直径也随之增大到 200 nm 左右(图

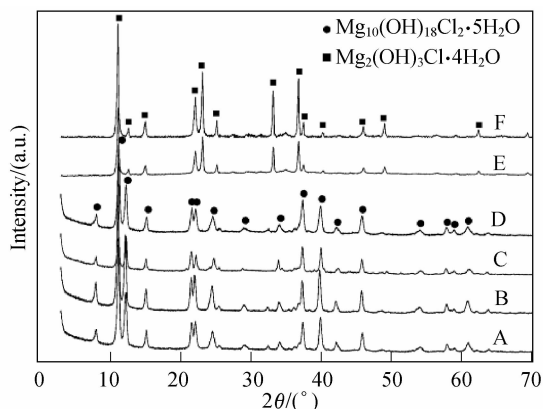


图7 不同水热条件下所得产物的 XRD 图谱

Fig. 7 XRD patterns of the samples prepared under different hydrothermal conditions

(A) 160℃/12h; (B) 160℃/2h; (C) 200℃/6h; (D) 200℃/2h; (E) 80℃/6h; (F) 120℃/6h

8(a)). 相对应的,在 200℃ 下所得产物的直径也从水热 2h 时的约 160nm(图8(d))增大到了水热 6h 时的约 270nm(图8(c)). 这是因为根据 Ostwald 熟化原理,当一相从固体中析出时,一些具有高能的因素会导致大的析出物长大,而小的析出物萎缩;因此较长的水热时间将得到更大和更有序的产物. 另一方面,由于晶体生长速度包括纵向和横向,生长速度将随着反应温度的升高而增大,较高的水热温度将增加产物的直径并使其排列无序化. 例如,与 160℃ 条件下制备的产物(图8(b))相比,200℃ 条件下所得产物(图8(d))的直径是前者的三倍,且排列更加无序化. 同样的, MHCH 的直径从温度为 80℃ 时的约 400nm(图8(e))增大到 120℃ 时的约 550nm(图8(f)). 注意到尽管相3的合成温度更低,由于相3的纵向生长速度要高于相9,相3的直径和径长比反而大于相9.

## 2.5 形成机理

通过调节反应条件,在  $\text{CaO-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  体系中合成不同形貌和结构的一维 MHCH, 研究该体系中产物随陈化时间的演化规律. 如图9所示,在室温下陈化 8h 后,体系中首先出现了  $\text{Mg}_3(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  和相5的混合物,其 SEM 形态为具有不同直径和长度的针状晶体. 当陈化时间延长到 16h 后,体系中的产物由相5和相3组成,而  $\text{Mg}_3(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  消失. 经过 1 d 陈化后,相5逐渐消失,产物中仅出现相3. 这表明在  $\text{CaO-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  体系中, MHCH 的形成由一系列相变过程组成:最初形成的产物是相5和  $\text{Mg}_3(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 在陈化过程中两者均逐渐转化为相3;经过 160℃ 水热处理后,相3进一步转化为如图1和图2所示的相9.

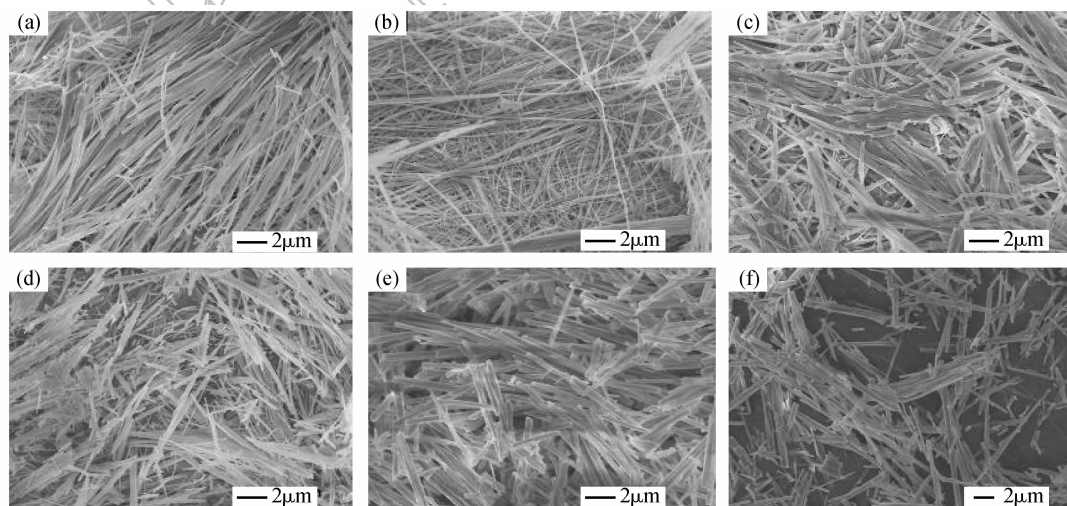


图8 不同水热条件下所得产物的 SEM 照片

Fig. 8 SEM images of the samples prepared under different hydrothermal conditions

(A) 160℃/12h; (B) 160℃/2h; (C) 200℃/6h; (D) 200℃/2h; (E) 80℃/6h; (F) 120℃/6h

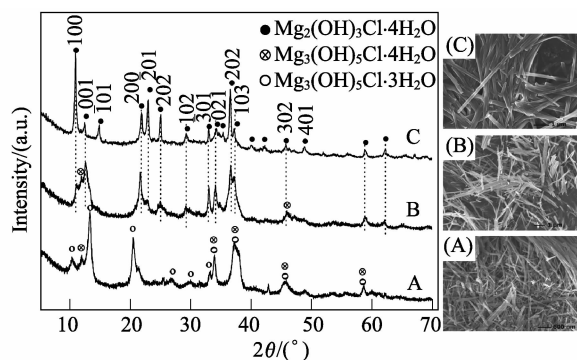


图9 不同陈化时间时  $\text{CaO-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  体系中产物的 XRD 图谱和 SEM 照片

Fig.9 XRD patterns and SEM images of the samples aged at 25°C for different times

(A) 8h; (B) 16h; (C) 24h

### 3 结论

在  $\text{CaO-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  体系中,合成了一维 MHCH, 并研究了氯化镁浓度、 $\text{CaO}$  与  $\text{MgCl}_2$  的摩尔比  $R$ 、水热条件等对 MHCH 结构与形貌的影响. 实验结果表明,只有当氯化镁浓度  $> 3\text{mol/L}$ , 且  $R < 0.5$  时才能得到一维 MHCH, 同一温度下得到的 MHCH 结构一致; 而 MHCH 的长径比随氯化镁浓度和  $R$  的增大而减小. 制备具有高长径比的 MHCH 的最佳条件为  $[\text{MgCl}_2] = 4\text{mol/L}$ ,  $R = 0.05$ . 水热条件不仅影响着 MHCH 的长径比及有序度, 还决定了 MHCH 的合成相: 较低温度 ( $\leq 150^\circ\text{C}$ ) 下合成的产物为相 3 或相 5, 而高温下的产物为相 9. 在 MHCH 的水热合成过程中, 具有相  $5 + \text{Mg}_3(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{相 3} \rightarrow \text{相 9}$  的相变过程.

### 参考文献:

- [1] Hu J T, Odom T W, Lieber C M. Chemistry and physics in one dimension: synthesis and properties of nanowires and nanotubes. *Acc. Chem. Res.*, 1999, **32**(5): 435-445.
- [2] Holmes J D, Johnston K P, Doty R C, *et al.* Control of thickness and orientation of solution-grown silicon nanowires. *Science*, 2000, **287**(5457): 1471-1473.
- [3] Xia Y N, Yang P D, Sun Y G, *et al.* One-dimensional nanostructures: synthesis, characterization and applications. *Adv. Mater.*, 2003, **15**(5): 353-389.
- [4] Cheng J P, Zhang X B, Luo Z Q, *et al.* Carbon nanotube synthesis and parametric study using  $\text{CaCO}_3$  nanocrystals as catalyst support by CVD. *Mater. Chem. Phys.*, 2006, **95**(1): 5-11.
- [5] Cheng J P, Zhang X B, Tao X Y, *et al.* Fine-tuning the synthesis of ZnO nanostructures by an alcohol thermal process. *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**(21): 10348-10353.
- [6] Cui Y, Wei Q Q, Park H K, *et al.* Nanowire nanosensors for highly sensitive and selective detection of biological and chemical species. *Science*, 2001, **293**(5533): 1289-1292.
- [7] Bensted J, Barnes P. Structure and Performance of Cements. London: Spon Press, 2002.
- [8] Cole W F, Demediuk T. X-ray, thermal, and dehydration studies on magnesium oxychlorides. *Aust. J. Chem.*, 1955, **8**(2): 234-251.
- [9] Hornsby P. Multifunctional Barriers for Flexible Structure. Springer, 2007: 3-22.
- [10] Jeevanandam P, Mulukutla R S, Yang Z, *et al.* Nanocrystals to nanorods: a precursor approach for the synthesis of magnesium hydroxide nanorods from magnesium oxychloride nanorods starting from nanocrystalline magnesium oxide. *Chem. Mater.*, 2007, **19**(22): 5395-5403.
- [11] Fan W L, Sun S X, Song X Y, *et al.* Controlled synthesis of single-crystalline  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  nanotubes and nanorods via a solvothermal process. *J. Solid State Chem.*, 2004, **177**(7): 2329-2338.
- [12] Fan W L, Sun S X, You L P, *et al.* Solvothermal synthesis of  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  nanotubes using  $\text{Mg}_{10}(\text{OH})_{18}\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  nanowires as precursors. *J. Mater. Chem.*, 2003, **13**(12): 3062-3065.
- [13] Wei Q, Lieber C M. Solution-based synthesis of magnesium oxide nanorods. *Nanophase and Nanocomposite Mater.* III, 2000, **581**: 3-7.
- [14] 赵爱东, 申玉双, 翟学良 (ZHAO Ai-Dong, *et al.*). 一种制备氧化镁纤维的方法. 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2008, **20**(1): 215-219.
- [15] Matkovic B, Popovic S, Rogic V, *et al.* Reaction products in magnesium oxychloride cement pastes system  $\text{MgO-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ . *J. Am. Ceram. Soc.*, 1977, **60**(11/12): 504-507.
- [16] Bilinski H, Matkovic B, Mazuranic C, *et al.* The formation of magnesium oxychloride phases in the systems  $\text{MgO-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  and  $\text{NaOH-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ . *J. Am. Ceram. Soc.*, 1984, **67**(4): 266-269.
- [17] Christensen A N, Norby P, Hanson J C. Chemical reactions in the system  $\text{MgO-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  followed by time-resolved synchrotron X-ray powder diffraction. *J. Solid State Chem.*, 1995, **114**(2): 556-559.
- [18] Sorrell C A, Armstrong C R. Reactions and equilibria in magnesium oxychloride cements. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1976, **59**(1/2): 51-54.
- [19] Ball M C. Reactions of compounds occurring in sorel's cements. *Cement. Concrete. Res.*, 1977, **7**: 575-584.
- [20] Wolff P M, Kortlandt D. Crystal structure determination from X-ray powder diffraction pattern of  $\beta\text{-Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ . *Appl. Sci. Res.*, 1954, **3**(1): 400-408.
- [21] Sugimoto K, Dinnebier R E, Schlecht T. Structure determination of  $\text{Mg}_3(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (F5 phase) from laboratory powder diffraction data and its impact on the analysis of problematic magnesia floors. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, 2007, **63**: 805-811.
- [22] Deng D H, Zhang C M. The formation mechanism of the hydrate phases in magnesium oxychloride cement. *Cem. Concr. Res.*, 1999, **29**(9): 1365-1371.
- [23] 张振禹, 戴长禄, 张铨昌, 等 (ZHANG Zhen-Yun, *et al.*). 相 5 和相 3 的形成机理研究. 中国科学 B 辑: 化学 (Science in China Series B; Chemistry), 1991, **34**(12): 1501-1509.
- [24] Fan W L, Song X Y, Sun S X, *et al.* Hydrothermal formation and characterization of magnesium hydroxide chloride hydrate nanowires. *J. Cryst. Growth*, 2007, **305**(1): 167-174.
- [25] 李春忠, 古庆山, 程起林, 等. 针状碱式氯化镁的合成及形态分析. 华东理工大学学报, 2005, **31**(3): 314-318.
- [26] Mazuranic C, Bilinski H, Matkovic B. Reaction products in the system  $\text{MgO-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ . *J. Am. Ceram. Soc.*, 1982, **65**(10): 523-526.