

文章编号: 1000-324X(2007)05-0853-06

## 高温熔剂法制备氧化镁晶须的研究

乃学瑛, 李 洁, 边绍菊, 李 武

(中国科学院 青海盐湖研究所, 西宁 810008)

**摘 要:** 采用  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  为原料、 $\text{KCl}$  为助熔剂, 分段灼烧制备出直径  $1\sim 50\mu\text{m}$ 、长  $50\sim 2000\mu\text{m}$  的  $\text{MgO}$  晶须. 通过对水氯镁石热解的理论分析、以及对灼烧各阶段产物的化学分析, 确定生成晶须的中间产物为无水氯化镁, 然后直接从无水氯化镁制备出  $\text{MgO}$  晶须. 并探讨了  $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{HCl}$  和  $\text{H}_2\text{O}$  浓度的变化对晶须形貌的影响. 提出了  $\text{MgO}$  晶须生长的机制: 即  $\text{MgO}$  分子在容器壁上非均相成核, 晶须生长的初期是以 VLS 机制进行, 在合成的后期, VLS 机制变成 VS 机制.

**关 键 词:** 氧化镁; 晶须; 中间产物; 生长机理

**中图分类号:** O784 **文献标识码:** A

## Magnesia Whiskers Prepared by High-Temperature Solvent Method

NAI Xue-Ying, LI Jie, BIAN Shao-Ju, LI Wu

(Qinghai Insistute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China)

**Abstract:** Magnesia whiskers with a diameter of  $1\sim 50\mu\text{m}$  and a length of  $50\sim 2000\mu\text{m}$  were synthesized *via* calcinations at different stages using  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  as raw materials and  $\text{KCl}$  as flux. Through theoretical analysis of bischofite's pyrolysis and chemical analysis of intermediate products during different sintering stages, anhydrous magnesium chloride was presumed to be the precursor, which was confirmed by the preparation of  $\text{MgO}$  whisker from anhydrous magnesium chloride. Three factors that influence the whiskers morphology were also discussed including  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{HCl}$  and  $\text{H}_2\text{O}$ . During the whisker's growth, heterogeneous nucleation of  $\text{MgO}$  occurs on the container-wall at initial stage, and then  $\text{MgO}$  whiskers are grown through VLS mechanism, finally dominated by VS mechanism.

**Key words:**  $\text{MgO}$ ; whisker; intermediate products; growth mechanism

## 1 引言

氧化镁晶须具有良好的耐热性、绝缘性、热传导性、耐碱性、稳定性和补强特性, 热传导率是氧化铝的三倍. 作为先进复合材料的改性剂日益引人瞩目, 是近几年发展较快的高技术结构新材料<sup>[1,2]</sup>.

合成氧化镁晶须的方法很多, 一般分为蒸着法、化学反应法<sup>[1]</sup>. 化学反应法是制备  $\text{MgO}$  晶须最常用的方法, 分为  $\text{MgO}$  还原法、镁盐水解法、镁盐分解法、以及通过前驱体灼烧制备氧化镁晶须等方法<sup>[3-10]</sup>.

近几年, 国内学者一般采用通过前驱体灼烧制

备氧化镁晶须<sup>[7-11]</sup>, 此法分为前驱体的制备和分段灼烧两个部分, 有的工艺流程较长, 有的需要高温高压, 不适合工业生产. 而日本关于  $\text{MgO}$  晶须的合成与应用已进入商业化阶段, 一般采用镁盐水解法即高温熔剂法制备  $\text{MgO}$  晶须. 本实验既是利用水氯镁石与卤化物在高温下制备氧化镁晶须, 通过理论分析与实验验证, 对合成晶须的中间产物, 晶须形貌的影响因素以及氧化镁晶须的生长机理进行了研究.

收稿日期: 2006-09-06, 收到修改稿日期: 2006-12-10

作者简介: 乃学瑛 (1973-), 女, 博士研究生. 通讯联系人: 李 武, 研究员. E-mail: driverlaoli@163.com

## 2 实验

将分析纯  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{KCl}$  以摩尔比 1:1 混合均匀后,放入陶瓷坩埚中,在高温炉中,以  $4^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  的升温速度加热到  $400^\circ\text{C}$  并恒温 1h,接着以同样的加热速度加热到  $900^\circ\text{C}$ ,恒温 4h,自然冷却后,发现在坩埚底部及坩埚壁的表面附着大量须状的产物。

产物通过 SEM(图 1(a))、XRD(图 1(b)) 分析,确定为氧化镁晶须。(采用日本 JEOL 公司生产的 JMS-5610LV 型扫描电子显微镜,荷兰帕纳科公司生产的 X'Pert PRO 型 X-ray 衍射仪 (Cu 靶))。

## 3 中间产物的确定

### 3.1 实验分析

实验所用原料为  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  与  $\text{KCl}$  的混料,由于原料中  $\text{MgCl}_2$  和  $\text{KCl}$  在化学上的结合,减弱了  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  之间的键力,所以原料在空气中加热脱水应该较氯化镁水合物的脱水容易,且水解率低。但是,总的来说,原料的脱水和氯化镁水合物的脱水过程基本相同。

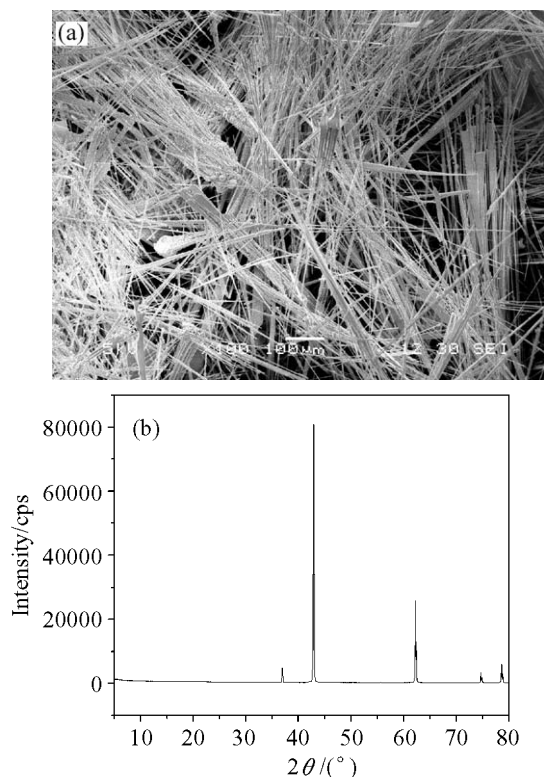


图 1  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  制备  $\text{MgO}$  晶须的形貌 (a) 和 XRD 图谱 (b)

Fig. 1 Morphology (a) and XRD pattern (b) of  $\text{MgO}$  whiskers made from  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

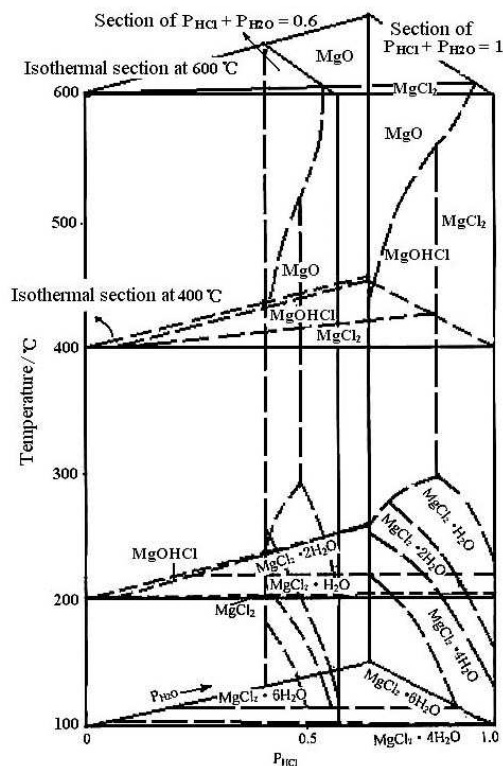


图 2  $\text{HCl-H}_2\text{O}$  气氛下的  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  相图<sup>[13]</sup>

Fig. 2 Phase diagram of  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in  $\text{HCl-H}_2\text{O}$  system<sup>[13]</sup>

由于水氯镁石的脱水与水解,取决于气氛中的  $\text{HCl}$  和  $\text{H}_2\text{O}$  的分压以及温度,因此以  $P_{\text{HCl}}$ 、 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ 、温度  $T(^{\circ}\text{C})$  为坐标绘制立体相图(图 2)<sup>[12,13]</sup>。

通过图 2 可以看出温度在  $600^\circ\text{C}$  以上水氯镁石分解产物为氧化镁与氯化镁,而通过显微镜观察,在  $600^\circ\text{C}$  之前不能生成氧化镁晶须。因此可以推测:  $600^\circ\text{C}$  以后,由熔盐中的无水氯化镁生成氧化镁晶须。

为了进一步研究样品在高温炉中的反应过程,在灼烧的各个阶段取出坩埚,分析样品中各种镁化合物的摩尔含量。

由表 1 可以看出,  $600^\circ\text{C}$  以后随着氯化镁的减少,氧化镁的含量增加,而晶须在  $600^\circ\text{C}$  以后才能够观察到,说明无水氯化镁为生成晶须的中间产物,并且生成晶须的主要温度段在  $900^\circ\text{C}$  恒温段。

### 3.2 实验验证

据推测:在前面实验中  $400^\circ\text{C}$  的脱水段,以及升温速度的控制都是为了得到最大量的无水氯化镁,因此在实验验证中只需控制晶须生长段的条件与前面试验相同。

将无水  $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{KCl}$  以摩尔比 1:1 混合均匀后,放入陶瓷坩埚中,在高温炉中,迅速升温至  $900^\circ\text{C}$ ,保持 4h,自然冷却,生成氧化镁晶须。产物同样通

表 1 在灼烧的各阶段镁化合物的摩尔百分含量  
Table 1 Mole percentage of magnesium compound at different calcination stage

Temperature /°C	MgO /mol%	MgOHCl /mol%	MgCl <sub>2</sub> /mol%	MgCl <sub>2</sub> · nH <sub>2</sub> O /mol%
300	0	0	100(MgCl <sub>2</sub> +MgCl <sub>2</sub> · nH <sub>2</sub> O)	
400	0	2.4	97.6(MgCl <sub>2</sub> +MgCl <sub>2</sub> · nH <sub>2</sub> O)	
400 for 1h	6.5	31.2	62.3	0
500	3.7	38.6	57.7	0
600	32.2	5.1	62.7	0
700	37.7	0	62.3	0
800	55.5	0	44.5	0
900	57.9	0	42.1	0
900 for 4h	99.4	0	0.6	0

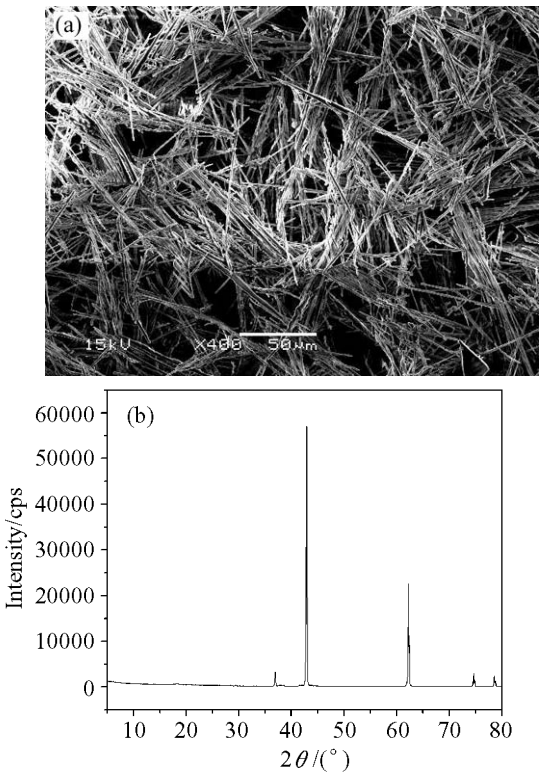


图 3 无水氯化镁制备 MgO 晶须的形貌 (a) 和 XRD 图谱 (b)

Fig. 3 Morphology (a) and XRD pattern (b) of MgO whiskers made from anhydrous magnesium chloride

过 SEM(图 3(a))、XRD(图 3(b)) 分析, 确定为氧化镁晶须。

在前后两个实验中, 晶须在坩埚的相同生长位置, 晶须的生长形态相似, 因此通过这个实验可以验证水氯镁石制备氧化镁晶须的中间产物为无水氯化镁。

通过以上理论分析与实验验证可知: 水氯镁石制备氧化镁晶须的中间产物为无水氯化镁, 即混料

中的水氯镁石经过脱水、水解后得到无水氯化镁, 无水氯化镁在 900℃ 高温下与炉膛空气中的微量水份反应, 生成氧化镁晶须。

4 不同形貌的氧化镁晶须的生长

随着生长位置 (如坩埚底部、坩埚壁等) 的不同, 氧化镁晶须的形貌有很大差异。

4.1 形貌观察

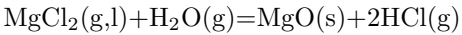
坩埚内底部生长的晶须头大尾细, 根部断面为圆形, 头部为片状, 截面为四方形, 晶须垂直于坩埚底部向上生长, 排列整齐 (见图 4(a)、4(b)). 坩埚内壁生长的晶须形貌呈钉子型, 晶须从根部向上分叉为几根晶须, 头部粘结为整体 (见图 4(c)). 坩埚上边沿生长的晶须与其他部位生长的晶须相比杂质少、晶须量多、长径比高, 截面呈圆形 (见图 4(d)、4(e)). 坩埚外壁晶须大部分为粗细不均的片状晶体, 也有较细的柱状晶体, 比坩埚内壁晶须短 (见图 4(f)).

4.2 晶须形貌的影响因素

晶须在不受外界干扰的条件下符合一般晶体的生长规律, 即晶体的生长习性和晶体形貌是由晶体各面族相对生长速率所决定, 面网密度大的晶面决定晶体的习性, 服从 Bravais 法则. 晶体在理想状态下具有比表面自由能最低的平衡形态, 而实际晶体的形态特征则记录了晶体生长时的物理化学条件。

本实验以高温熔融法制备氧化镁晶须, 温度、时间、催化剂、气氛及其压力等条件将对晶须的直径、长径比及其它形貌产生很大影响. 针对同一坩埚不同位置所生长的晶须, 温度、时间、催化剂差不多相同, 在这里主要考虑气氛及其压力对晶须形貌的影响, 也就是考虑 MgO 浓度 (即过饱和度) 对晶须形貌的影响. 一般来说, 随着过饱和度从低到高的增加, 晶须形貌也从长而细到短而粗然后变为片状晶体, 当过饱和度增大到一定程度, 就形成了 MgO 块晶 [5,14,15].

在本实验中, 通过水氯镁石热分解相图分析及对各温度段混合物的实验分析可知: 生成氧化镁晶须的中间产物为无水氯化镁, 具体反应式为:



由此可以看出, 生成 MgO 晶须的三个关键要素为 MgCl<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 与 HCl, 所以在此主要考虑在坩埚不同位置 MgCl<sub>2</sub> 及其坩埚内外 H<sub>2</sub>O、HCl 浓度的变化对晶须形貌的影响。

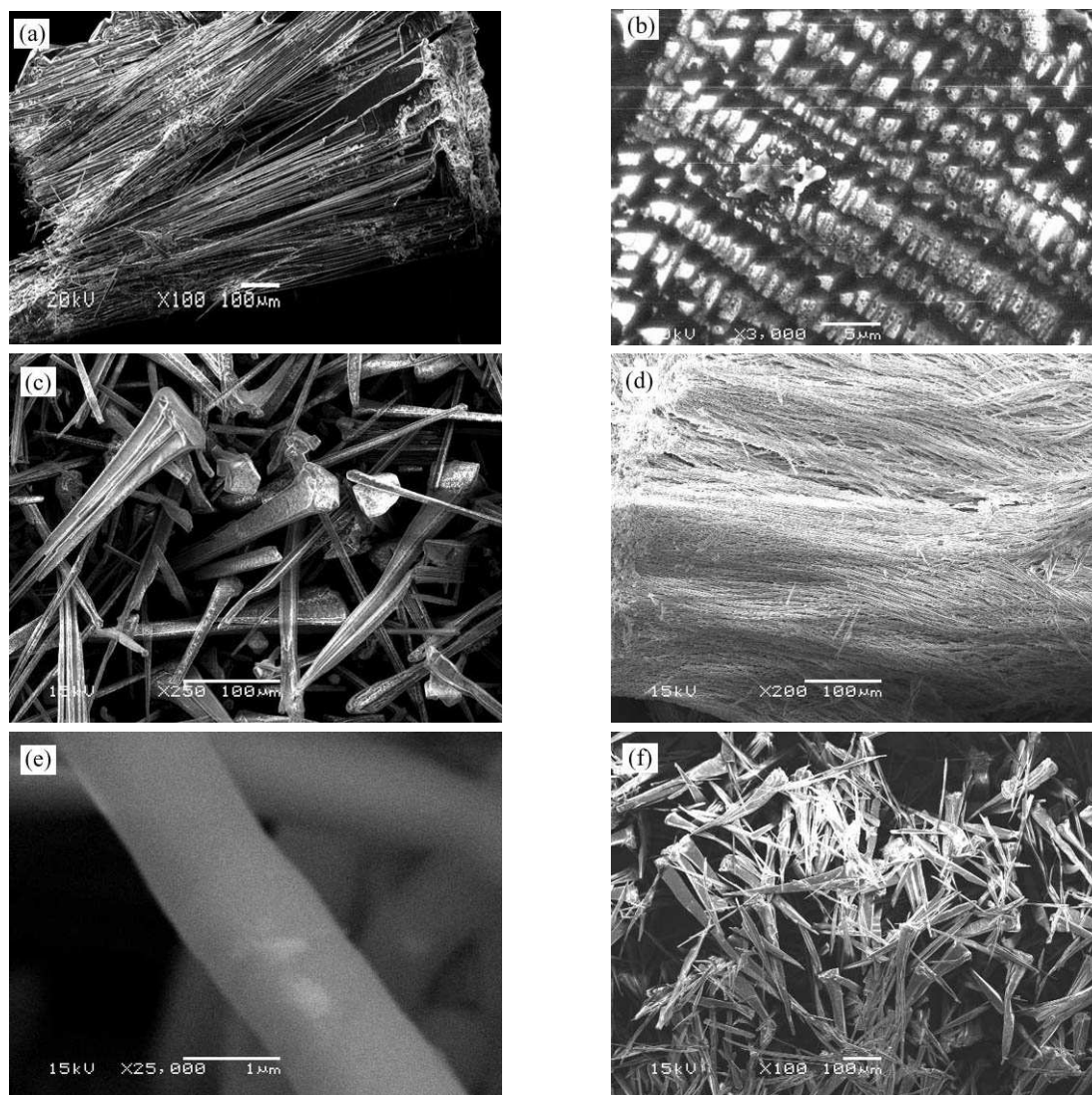


图4 MgO 晶须的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of MgO whiskers

(a) At the bottom of the crucible; (b) Vertically at the bottom of the crucible; (c) On the inner wall of the crucible; (d) On the top edge of crucible; (e) Magnified on the top edge of the crucible; (f) On the outer wall of the crucible

#### 4.2.1 $\text{MgCl}_2$ 浓度的影响

在晶须制备的过程中,一方面,中间产物无水  $\text{MgCl}_2$  在灼烧温度  $750\sim 900^\circ\text{C}$  时蒸发形成气体,在坩埚壁表面形成浓度梯度.另一方面,因为实验中所用的坩埚为去釉的陶瓷坩埚,所以这种坩埚具有多孔通透的特性,高温下,由于毛细管作用熔液顺着坩埚壁向上移动(见图5),由于重力作用,熔液在坩埚壁的附着量也形成梯度.两者变化的方向一致,都是从底部沿坩埚壁向上而减少.晶须在坩埚壁生长过程中,  $\text{MgCl}_2$  的供给一方面来自从坩埚底部熔液蒸发出来的气体,另一方面来自吸附于坩埚壁表面的熔液沿晶须向尖端迁移的液体(见图6).两种供给都随坩埚壁向上而减少,因为  $\text{H}_2\text{O}$  的浓度在坩埚内部大致相同,所生成的  $\text{MgO}$

浓度主要由  $\text{MgCl}_2$  浓度决定,所以  $\text{MgO}$  浓度也随坩埚壁向上而减少,因此比较坩埚内壁与坩埚上沿的晶须形貌是从短而粗变为长而细(见图4(c)、4(d)).

#### 4.2.2 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{HCl}$ 浓度的影响

在晶须生长温度段,水氯镁石的脱水与水解已完成,此时  $\text{H}_2\text{O}$  主要来源于空气中的水分,而  $\text{HCl}$  则来源于反应的产物,比较坩埚内外  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{HCl}$  的浓度,坩埚外的  $\text{H}_2\text{O}$  浓度大,而  $\text{HCl}$  的浓度小,根据反应动力学这有利于  $\text{MgO}$  的形成,也就是所生成的  $\text{MgO}$  的过饱和度较大,从而导致坩埚外壁的  $\text{MgO}$  晶形呈片状(见图4(f)).因为  $\text{HCl}$  在坩埚底部熔盐表面生成,  $\text{HCl}$  在坩埚底部的浓度肯定要大于坩埚内壁,不利于  $\text{MgO}$  的形成,也就是所

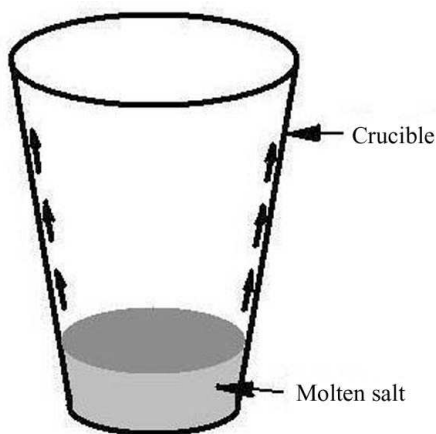


图 5 高温下熔液沿坩埚壁迁移图

Fig. 5 Schematic illustration of the melt moving on crucible-wall

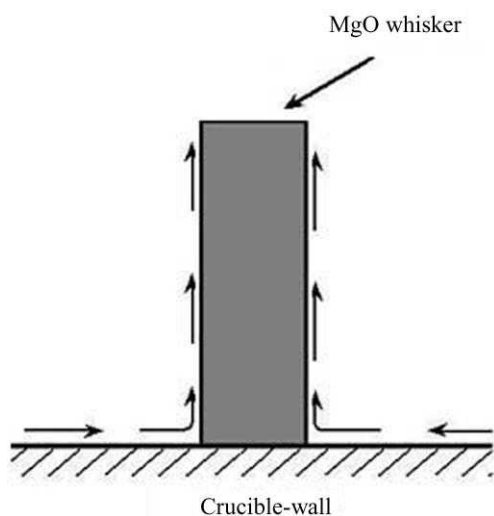


图 6 熔液沿晶须表面迁移图

Fig. 6 Schematic illustration of the melt moving on the whisker surface

生成 MgO 的过饱和度较小, 所以与坩埚内壁相比, 坩埚内部底所生长的晶须长径比较大 (见图 4(a)、4(c)).

## 5 生长机理的探索

按不同机理生长的晶须的形貌往往有所不同, 如按 VLS 机理生长的晶须不仅在晶须的顶部可能保留有小液滴, 而且部分晶须较容易因反应过程中气相组分的沉积速率不同导致液滴中的成份变化而使晶须呈现分支、弯曲等现象; 按 VS 机理生长的晶须其生长过程比较接近于理想状态, 直晶率、表面光洁度均较好<sup>[14]</sup>. 在本实验中, 根据晶须形貌观察, 既有按 VLS 机理生长的特征, 又有按 VS 机理生长的特征. 据推测, 在晶须生长过程中

存在着这两种生长机制.

首先, MgO 分子在坩埚表面非均相成核. 根据晶须头部存在液相小球 (见图 7(a)), 可以推断氧化镁晶须合成的初期是以 VLS 机制进行的. 在此液滴中由于某一瞬间局部区域氧化镁过饱和度的变化, 以及氧化镁晶须的倾斜生长导致的液滴重心偏移, 改变了液固、液气、和气固界面张力, 使得氧化镁晶须的生长方向发生变化, 造成波浪式、交叉式等生长形态的晶须 (见图 7(b)). 大量的观察表明, 有液相小头的 MgO 晶须并不多, 大部分无液相小头 (见图 7(c)、图 4(c)), 这是因为在合成的后期, 随着温度的升高或保温时间的延长, 液滴不断的挥发, VLS 机制变成 VS 机制. 气相直接沉积在

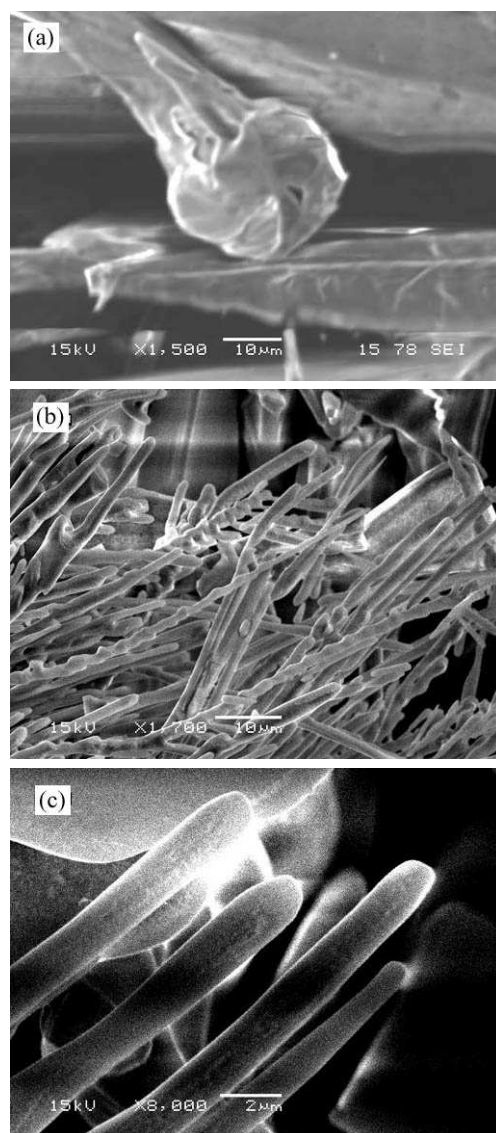


图 7 MgO 晶须的 SEM 照片

Fig. 7 SEM images MgO whiskers

(a) With a spherical particle on a whisker tip; (b) Wave-like and cross MgO whiskers; (c) MgO whiskers without a spherical particle on a whisker tip

氧化镁晶须表面而生成.

## 6 结论

通过以  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  为原料,  $\text{KCl}$  为助熔剂生成了氧化镁晶须. 通过理论分析与实验验证, 水氯镁石制备氧化镁晶须的中间产物为无水氯化镁. 通过研究  $\text{Mg}$  源浓度及气氛的变化, 探讨其对晶须形貌的影响. 根据大量观察氧化镁在容器壁上非均相成核, 氧化镁晶须合成的初期是以 VLS 机制进行, 在合成的后期, VLS 机制变成 VS 机制.

## 参考文献

- [1] 周相廷, 张兴利, 等. 河北师范大学学报(自然科学版), 1997, **3**: 76–82 .
- [2] 李武编著. 无机晶须. 第一版. 北京: 化学工业出版社, 2005. 120–130 .
- [3] Chen Y J, Li J B, Han Y S, *et al* . *Materials Research Bulletin*, 2003, **38** (**3**): 445–452 .
- [4] Chen Y J, Li J B, Han Y S, *et al* . *Journal of Crystal Growth*, 2002, **245** (**1**): 163–170 .
- [5] Hayashi S, Saito H . *Journal of Crystal Growth*, 1974, **24/25**: 345–349 .
- [6] Wolff E G, Coskern T D. *Journal of The American Ceramic Society*, 1965, **48** (**6**): 279–285 .
- [7] Yin Yadong, Zhang Guangtao, Xia Younan . *Advanced Functional Materials*, 2002, **12** (**4**): 293–298 .
- [8] Ma Renzhi, Bando Yoshio . *Chemical Physics Letters*, 2003, **370** (**5**): 770–773 .
- [9] 王万平, 张 懿 (WANG Wan-Ping, *et al*) . 硅酸盐学报 (Journal of the Chinese Ceramic Society), 2002, **30** (**Z1**): 93–95 .
- [10] Wei Zhongqing, Qi Hua, Ma Peihua, *et al* . *Inorganic Chemistry Communications*, 2002, **5**: 147–149 .
- [11] 赵爱东, 申玉双, 翟学良 (ZHAO Ai-Dong, *et al*) . 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20** (**1**): 215–219 .
- [12] 张永键. 镁硅钛, 2001, (**12**): 42–45 .
- [13] 陈新民, 张平民, 叶大陆, 等. 中南矿冶学院学报, 1980, (**1**): 1–7 .
- [14] 袁建君, 方 琪, 刘智恩. 材料科学与工程, 1996, **14** (**4**): 1–7 .
- [15] Xia Younan, Yang Peidong, Sun Yugang, *et al* . *Advanced Materials*, 2003, **15** (**5**): 353–389 .