

І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин, В.О. Коцюбинський, І.Ю. Костів, У.Я. Джура
**Будова та морфологічні особливості частинок гідроксиду магнію,
одержаного методом осадження**

*Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, e-mail: myrif@rambler.ru, тел: +38 0342 59-60-29*

З'ясовані основні закономірності одержання гідроксиду магнію методом осадження продукту в результаті взаємодії розчинів магнійвмісної солі та NaOH.

У якості магнійвмісних прекурсорів використовувалися природний бішофіт $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ та складна синтетична сіль $NaMgF_3$.

Показано, що швидкий перебіг структуроутворюючих 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 відмивки частинок $Mg(OH)_2$, а також утворення хемосорбованих карбонатних груп місткового типу $-Mg-O-\overset{O}{\parallel}C-O-Mg-$ при висушуванні матеріалу, сприяє скручуванню пластівчастих кристалів у трубки.

Ключові слова: природний бішофіт $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, синтетична сіль $NaMgF_3$, гідроксид магнію, пластинчасті кристали, голковидні частинки, оксид магнію.

Стаття постуила до редакції 05.03.2008; прийнята до друку 15.06.2008.

Вступ

Пріоритетним завданням хімічної нанотехнології в даний час є одержання неорганічних порошкових матеріалів із частинками нанометричного масштабу у вигляді трубок, стержнів, пелюсток, квіток або іншої форми, що володіють особливими фізико-хімічними властивостями і придатні для створення на їх основі нових композиційних матеріалів спеціального призначення [1].

Порошковий гідроксид та оксид магнію знайшли використання при виготовленні жаростійкої кераміки, спеціальних сортів цементу [2,3], у якості гетерогенного каталізатора 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 при температурі вище $300^\circ C$ в результаті

Таблиця 1

Структурні характеристики гідроксиду та оксиду магнію

Найменування параметрів	Назва речовини	
	$Mg(OH)_2$ [7]	MgO [8]
Сингонія кристалу	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

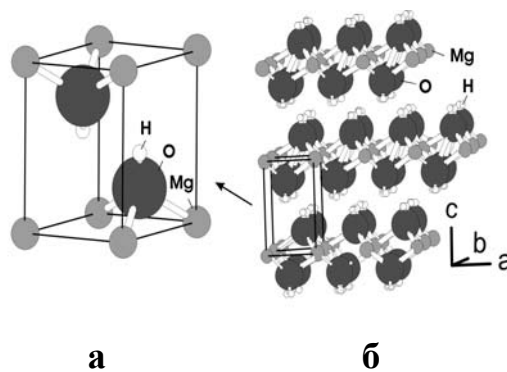


Рис. 1. Кристалічна будова $Mg(OH)_2$: елементарна комірка (а) та структурні шари матеріалу (б).

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.

Гідроксид магнію має шарувату будову. Ромбоєдрична комірка гідроксиду магнію показана 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 при нагріванні $Mg(OH)_2$ здійснюється розшарування кристалу.

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

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

У даний час увага дослідників зосереджена на вивченні процесів одержання частинок $Mg(OH)_2$ при їх осадженні із водних розчинів магнійвмісних прекурсорів [11-13].

Автори [11] в якості вихідної сировини 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 фактором, що визначає форму частинок є температури реакційного середовища. Кристали $Mg(OH)_2$ синтезовані при температурі $2^\circ C$ мали голковидну форму. Довжина голок становила 100 нм, а діаметр – 10 нм.

При температурі реакційного середовища $20^\circ C$ одержувались ламелярні (пластинчасті) кристали діаметром 50 нм і товщиною ~ 10 нм.

Стержневидні частинки довжиною 4000 нм і діаметром 95 нм утворювалися при температурі $10^\circ C$

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 в результаті осадження із суміші водних розчинів природного бішофіту та $NaOH$ при температурі реакційного середовища $20^\circ C$ ($pH = 10,5-11,0$), також мають голковидну форму. Довжина голок 100-200 нм, а їх діаметр 5-13 нм. Причому при термічній дегідратації $Mg(OH)_2$ в температурному інтервалі $325-470^\circ C$ голковидні частинки легко трансформуються в пластинчасті кристали. Це засвідчує, що голковидні частинки, ймовірно, є трубками, що сформувалися шляхом скручування пластинчастих кристалів.

Оскільки фізико-хімічні процеси, що забезпечують формування частинок гідроксиду магнію під час рідкофазного синтезу недостатньо вивчені, в даній 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 фактори, що спричиняють утворення голковидних частинок.

І. Фізико-хімічні методи дослідження

Морфологію частинок гідроксиду магнію вивчали за їх зображенням, одержаним з допомогою електронного трансмісійного мікроскопа (ТЕМ) - прилад JEM-100 CX II. Прискорююча напруга при його роботі складала 100 кВ.

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

Точність визначення енергії зв'язку остовних електронів становила $\leq 0,1$ еВ.

Товщину пластинчастих кристалів $Mg(OH)_2$ визначали за їх об'ємно усередненою формою

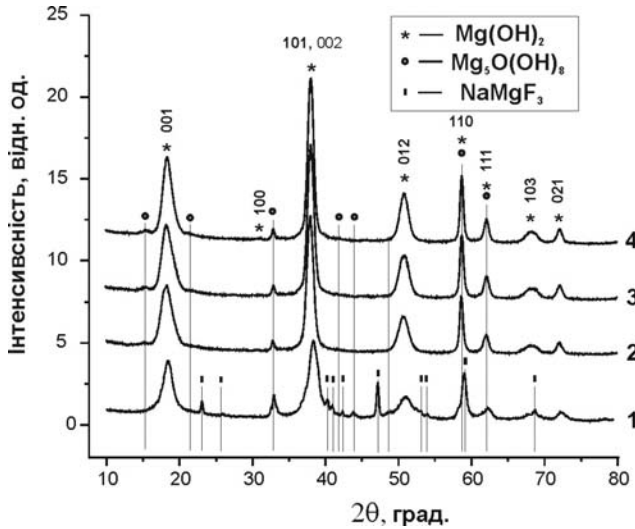


Рис. 2. Рентгенограми дослідних зразків 1-4 одержаних за різних технологічних умов.

одержаною шляхом апроксимації дифракційного профілю рефлексів (метод Рітвелда-Попа) [14,15]. Уширення дифракційної лінії, внаслідок впливу дисперсності досліджуваного матеріалу, представлялося 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 кристалу.

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

Інфрачервоні спектри (ІЧ спектри) дослідних зразків $Mg(OH)_2$ реєстрували з допомогою Фур'є-

Таблиця 2

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

№ дослід (матеріалу)	Концентрація прекурсорів у розчині, мас. %		Температура реакційного середовища, °С	Температура сушки, °С	Вміст голковидних частинок, об. %	Розміри голковидних 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.

Таблиця 3

Структурні характеристики дослідних зразків

№ матеріалу	Фазовий склад матеріалу	Вміст фаз, %	Параметри комірки			
			<i>a</i> = <i>b</i> , Å	$\Delta a = \Delta b$	<i>c</i> , 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

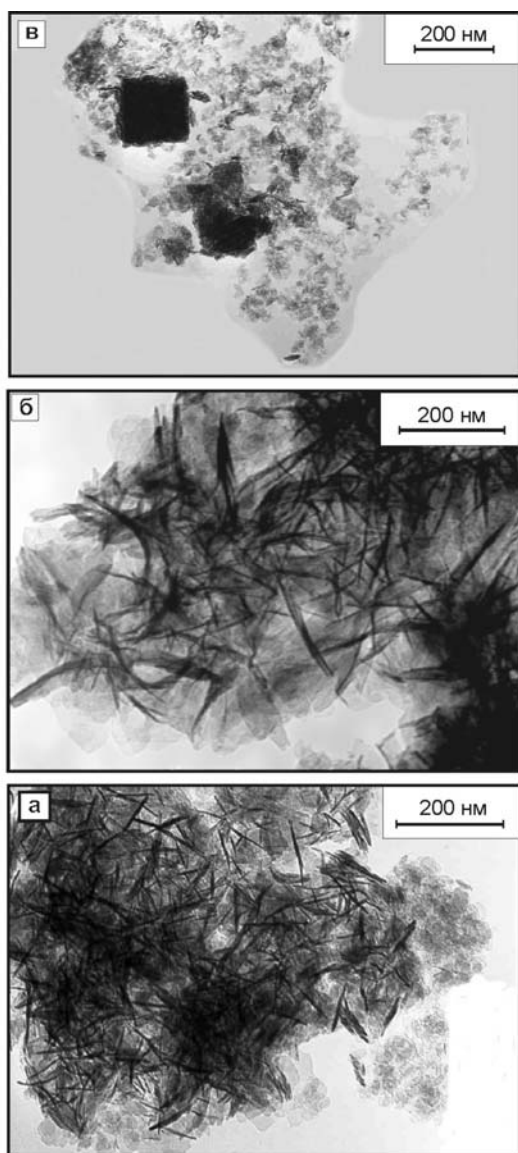


Рис. 3. Фотографічні зображення частинок $Mg(OH)_2$ дослідних зразків 2(а), 3(б) та 4(в).

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 $20 \times 5 \text{ мм}^2$.

II. Експериментальні результати та їх обговорення

При синтезі $Mg(OH)_2$ у якості магнійвмісних прекурсорів 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, B, Au та Ca не перевищувала 10^{-3} %.

Сіль $NaMgF_3$ одержували, змішуючи розчини

солей $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ та NaF згідно рівняння:



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

Для приготування лужного розчину використовували NaOH кваліфікації «ч».

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

Рентгенограми дослідних зразків 1-4 приведені на рис. 2.

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

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 бачити, 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 при збільшенні температури реакційного середовища з $20^\circ C$ до $80^\circ C$ (дослід 3). Зазначені умови синтезу сприяють зростанню розмірів частинок, а також збільшенню кількості голковидних частинок. Характерно, що саме розміри пластинчастих частинок збільшуються тільки за рахунок зростання площі поверхні, що належить кристалографічним граням (101). При цьому товщина частинок не зростає. Доля голковидних частинок у даному матеріалі становить 80 %.

Можна бачити, що параметри комірки а та с гідроксиду магнію дослідного зразка 3 відповідно рівні $3,1441 \text{ \AA}$ та $4,7854 \text{ \AA}$. Значення параметра комірки а є більшим на 0,037 %, а параметра с меншим на 0,01 % у порівнянні з параметрами комірки дослідного зразка 2.

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

Структурні параметри комірки а та с частинок $Mg(OH)_2$ зразка 4 відповідно становлять $3,1153 \text{ \AA}$ та $4,7568 \text{ \AA}$. Ці значення є на 0,9 % та 0,6 % меншими у порівнянні із значеннями параметрів комірки зразка 3. Характерною особливістю даного порошкового матеріалу є те, що майже всі частинки мають пластинчасту форму. Їх діаметр складає 20-80 нм, а товщина – $\sim 3,6$ нм. Вказані розміри є меншими у порівнянні з розмірами частинок інших дослідних зразків.

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

Низька розчинність $NaMgF_3$ у водному середовищі, що складає всього 0,4 % [16] при

температурі води 20 °С, фактично уповільнює дозування магнійвмісного прекурсор. Однак, ми вважаємо, що якраз хімічний склад NaMgF_3 обумовлює велику швидкість перебігу процесу формування кристалічного $\text{Mg}(\text{OH})_2$, тому постачання OH^- у зону взаємодії реагентів може бути обмежене власне дифузійною кисеньвмісного компонента.

Характерно, що при нагріванні гідроксиду магнію зі швидкістю $7,5 \text{ град} \cdot \text{хв}^{-1}$ у результаті дегідратації в температурному інтервалі 325-470 °С $\text{Mg}(\text{OH})_2$ перетворюється в MgO . Фазовий перехід у зазначеному температурному інтервалі не супроводжується синхронною зміною габітусу кристалу. Навіть при температурі 600 °С частинки MgO залишаються пластинчастими. Формування кубічного габітусу частинок MgO завершується при температурі 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 при різних температурах наведені в табл. 4.

Таблиця 4
Фазовий склад та структурні характеристики матеріалу після прожарювання $\text{Mg}(\text{OH})_2$ при різних температурах [12]

Температура прожарювання матеріалу, °С	Фазовий склад матеріалу	Структурні характеристики матеріалу	
		Параметри комірки, Å	Довжина зв'язку Mg-O, Å
20	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	a = 3,144 c = 4,678	2,1518
440	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	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

Інфрачервоні спектри дослідних зразків $\text{Mg}(\text{OH})_2$ показані на рис. 4.

Приведені ІЧ спектри дають корисну інформацію щодо групових коливань атомів на поверхні та в об'ємі частинок $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

У спектрах дослідних матеріалів реєструються середні за інтенсивністю смуги з максимумами при $1425\text{-}1429 \text{ см}^{-1}$ та $1487\text{-}1491 \text{ см}^{-1}$, що належать виродженим асиметричним коливанням зв'язку С–О карбоксильного $[\text{HCO}_3]^-$ та карбонатного $[\text{CO}_3]^{2-}$ іонів хемосорбованих на поверхні гідроксиду магнію.

Вільний карбонатний іон $[\text{CO}_3]^{2-}$ в ІЧ спектрі має три активні коливні моди [17]: $\nu_3(\text{E})$ – вироджені

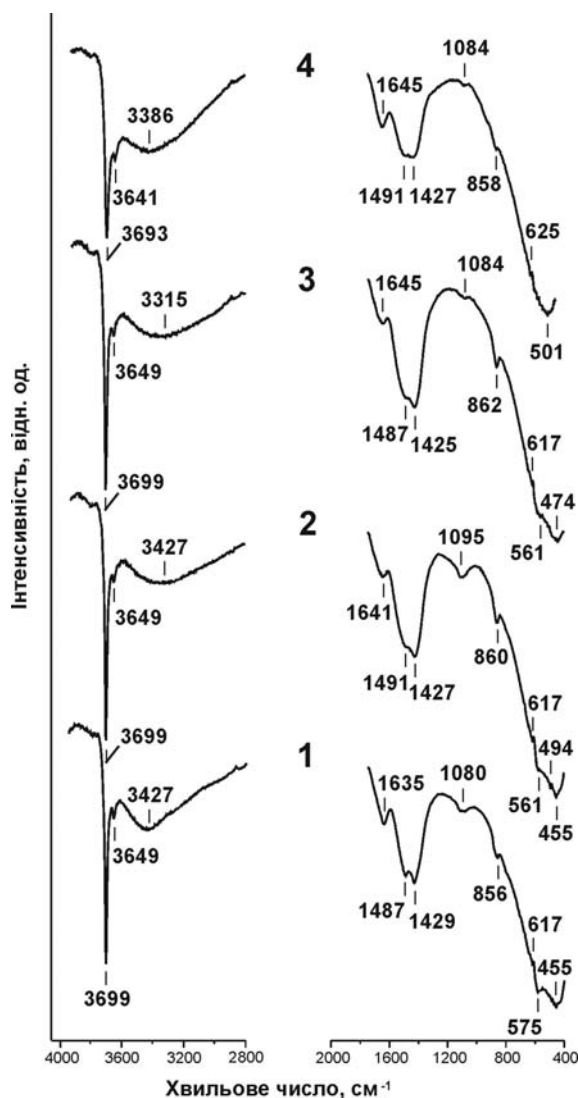


Рис. 4. ІЧ спектри $\text{Mg}(\text{OH})_2$, одержаного за різних технологічних умов у дослідях 1-4.

асиметричні коливання зв'язку С–О з максимумом при 1415 см^{-1} ; $\nu_2(\text{A}_2')$ – симетричні позাপлощинні деформаційні коливання карбонатного іона при 879 см^{-1} та $\nu_4(\text{E})$ – вироджені площинні деформаційні коливання карбонатного іона при 680 см^{-1} .

У спектрі комбінаційного розсіювання світла активною є коливна мода $\nu_1(\text{A}_1')$, що належить симетричним коливанням зв'язку С–О при 1063 см^{-1} .

Так як симетрія карбонатного іона в хемосорбованому стані знижується, вироджені моди ν_3 та ν_4 розщеплюються, тому коливання зв'язку С–О стають чутливими в ІЧ спектрах. Даним коливанням належить смуга при $1080\text{-}1095 \text{ см}^{-1}$.

Симетричні позাপлощинні деформаційні коливання хемосорбованого іону $[\text{CO}_3]^{2-}$ реєструються при $856\text{-}860 \text{ см}^{-1}$.

Проаналізуємо причини, що обумовлюють хемосорбцію іонів $[\text{HCO}_3]^-$ та $[\text{CO}_3]^{2-}$ на поверхні частинок $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

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 складає відповідно - 8,4; - 62,7 та - 209 кДж · моль⁻¹ [18]. За іншими даними [17] диференціальна теплота адсорбції 100 мкмоль · г⁻¹ молекул CO_2 на поверхні MgO при температурі 40 °С рівна 25 кДж · моль⁻¹.

Адсорбція карбонатної кислоти H_2CO_3 на поверхні частинок здійснюється із водного середовища під час відмивки синтезованого матеріалу. Утворення хемосорбованого карбоксильного та карбонатного покриття на поверхні частинок $\text{Mg}(\text{OH})_2$ відбувається при висушуванні порошкового матеріалу.

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



Під час висушування гідроксильні групи $\text{Mg}(\text{OH})_2$ реагують із H_2CO_3 , утворюючи хемосорбовані групування, що показані на рис. 5.

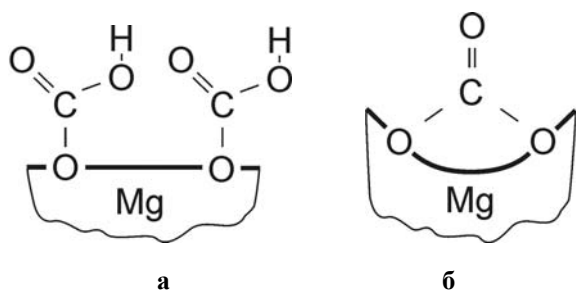


Рис. 5. Хемосорбовані карбоксильні (а) та карбонатні (б) групи на поверхні частинок $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Для того, щоб переконатися в можливості утворення хемосорбованих карбонатних груп місткового типу, достатньо визначити довжину містка $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ і порівняти її з параметром комірки кристалу $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Довжина вказаного містка складає ~ 3,10 Å, так як іонні радіуси O^{2-} і C^{4+} відповідно рівні 1,4 Å 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 даному випадку відповідає відстані між двома найближчими атомами кисню на поверхні грані (001) кристалу $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

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

На внутрішній поверхні скрученого кристалу 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 $\text{O}-\text{H}$ в $[\text{HCO}_3^-]$ [21].

Згідно нашим уявленням, пластинчасті кристали

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ не повинні скручуватися в трубки у випадку меншої або однакової відстані між атомами кисню на поверхні кристалу в порівнянні з довжиною містка $\text{O}-\text{C}-\text{O}$.

Дійсно, у матеріалі 4 суттєво менші значення параметра **a** не забезпечують напружений стан хемосорбованим групам $-\text{Mg}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{Mg}-$.

Фактично 97 об. % даного матеріалу мають пластинчасту форму.

Валентним та деформаційним коливанням зв'язку $\text{O}-\text{H}$ гідроксильних груп $\text{Mg}(\text{OH})_2$ належать смуги з максимумами відповідно при 3699 см⁻¹ та 1635-1645 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 см⁻¹ у спектрі дослідних зразків $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 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 $\text{Mg}-\text{O}$ в спектрах MgO та $\text{Mg}(\text{OH})_2$ реєструються в частотному інтервалі 650-400 см⁻¹ [12]. У спектрі порошкового гідроксиду магнію характерними є смуги при 625-617 см⁻¹ та 575-561 см⁻¹.

У гідроксиді магнію іон кисню знаходиться в оточенні трьох іонів магнію і одного іона водню, утворюючи координаційний тетраедр $[\text{НОMg}_3]$, а іон магнію оточений шістьма іонами кисню $[\text{ОMg}_6]$.

Для кубічної сингонії MgO характерними є координаційні октаедри $[\text{ОMg}_6]$ та $[\text{MgO}_6]$.

На рис. 6 показані РЕ спектри електронних станів $\text{Mg } 2p$ та $\text{O } 1s$ у дослідних зразках $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 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 при однаковому ступені окислення елемента позитивне зміщення енергії зв'язку ($E_{\text{зв}}$) остовних електронів зростає із збільшенням електровід'ємності оточуючих атомів [25].

Для атомів кисню електровід'ємність рівна 3,5 і вона є найбільшою у порівнянні з електровід'ємністю йому оточення в $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

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



Таким чином, лінія 531,7 еВ у спектрі $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (рис. 6, спектр а) відповідає $E_{\text{зв}}$ електронів рівня $1s$ атомів кисню у групуванні $[\text{НОMg}_3]$. Інша лінія 529,6 еВ, очевидно, належить енергії $\text{O } 1s$ зв'язку електронів в координаційній конфігурації $[\text{ОMg}_6]$,

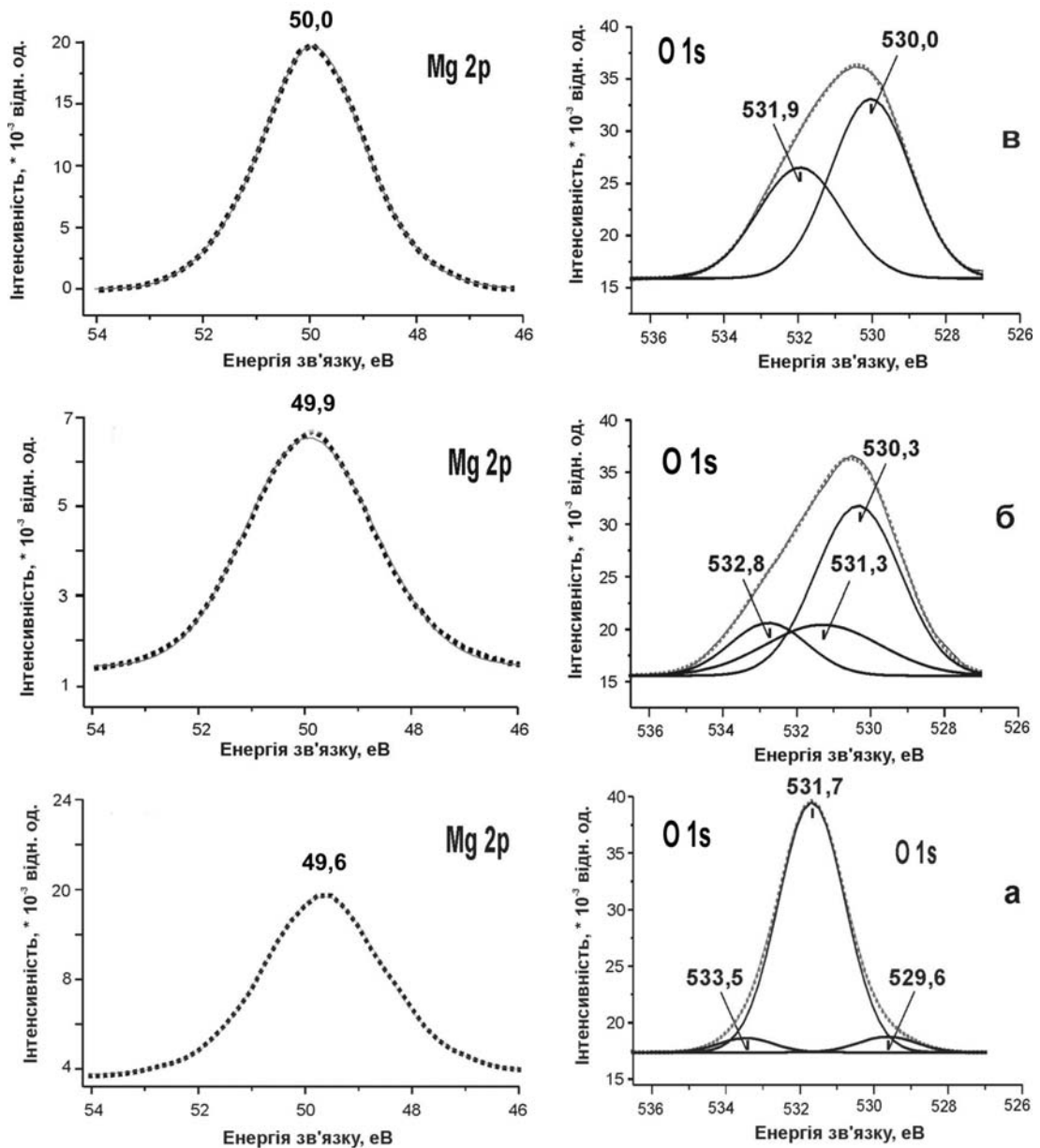


Рис. 6. Рентгеноелектронні спектри Mg(OH)₂ (а) та матеріалів після прожарювання Mg(OH)₂ при температурі 440 °C (б) та 900 °C (в).

яка характерна для MgO, а наступна лінія 533,5 – енергетичному стану атомів кисню адсорбованої води.

Прожарювання кристалічного Mg(OH)₂ при температурі 440 °C приводить до утворення трьохфазного матеріалу, що містить Mg(OH)₂; Mg₄O₃ та MgO (див. табл. 4). У спектрі даного матеріалу лінія 530,3 eV (рис. 6, спектр б) відповідає E_{зв} 1s електронів атомів кисню MgO (координаційне групування [OMg₆]). Менш інтенсивна лінія 532,8 eV належить 1s електронам атомів кисню в особливому координаційному групуванні [OMg₆][□]. 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 □. Тому позитивний зсув зазначеної лінії пов'язаний із дефіцитом атомів кисню (фаза Mg₄O₃),

оскільки довжина зв'язку Mg–O в Mg₄O₃ на 4,8 % зменшена в порівнянні з довжиною зв'язку в фазі MgO (таблиця 4).

У спектрі MgO (рис. 6, спектр в), одержаному відпалом Mg(OH)₂ при температурі 900 °C, лінія 530,0 eV, що відповідає 1s електронам атомів кисню в [OMg₆], від'ємно зміщена на 0,3 eV у порівнянні з лінією O 1s у спектрі оксидних фаз, що сформувалися при температурі 440 °C зразка 3. Даний 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 [OMg₆][□].

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

Енергія 2р електронів магнію в $\text{Mg}(\text{OH})_2$ та MgO (рис. 6, спектри а-в) відповідно складає 49,6; 49,9; 50,0 еВ. Позитивний зсув E_{2p} електронів у даних зразках засвідчує зростання ступеня окиснення атомів магнію.

карбонатної кислоти H_2CO_3 на стадії відмивки частинок $\text{Mg}(\text{OH})_2$, а також утворення хемосорбованих карбонатних груп місткового типу при $-\text{Mg}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{Mg}-$ висушуванні матеріалу, сприяє скручуванню пластинчастих кристалів у трубки.

Висновки

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

З'ясовано, що швидкий перебіг структуроутворюючих 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

Миронюк І.Ф. – доктор хімічних наук, проректор з наукової роботи;

Челядин В.Л. – молодший науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

Коцюбинський В.О. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

Костів І.Ю. – кандидат технічних наук, доцент кафедри органічної і аналітичної хімії;

Джура У.Я. – аспірант кафедри теоретичної і прикладної хімії.

- [1] *Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований* / Под ред. М.К. Роко, Р.С. Уильямса и П. Аливисатоса. Пер. с англ. Мир, М. 292 с. (2002).
- [2] Hui XU and Xin-rong DENG. Preparation and properties of superfine $\text{Mg}(\text{OH})_2$ flame retardant // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **16**(2), pp. 488-492 (2006).
- [3] J.J. Beaudoin and V.S. Ramachandran. Strength development in magnesium oxychloride and other cements // *Cement and Concrete Research*, V. **5**, pp. 617-630 (1975).
- [4] Н. Hideshi. Heterogeneous Basic Catalysis // *Chem. Rev.*, **95**, pp. 537-558 (1995).
- [5] Джерело електричного струму: Пат. №46973 А (Україна), H01M4/10, 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] HJ Wu, L Xiang, YC Jin, Y Jin. Preparation of highly-dispersed $\text{Mg}(\text{OH})_2$ powders and influence factors // *Journal of Inorganic Materials*, **19**(5): 1181-1185, 2004.
- [7] C. Greaves, M. Thomas. Refinement of the structure of deuterated nickel hydroxide, $\text{Ni}(\text{OD})_2$, by powder neutron diffraction and evidence for structural disorder in samples with high surface area // *Acta Crystallogr.*, **B42**(1), pp. 51-55 (1986).
- [8] D.K. Smith, H.R. Leider. Low Temperature Thermal Expansion of LiH, MgO and CaO // *Journal Applied Crystallography*. **1**, pp. 246-249 (1968).
- [9] В.А. Дзисько, А.П. Карнаузов, Д.В. Тарасова. *Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов*. Наука, Новосибирск 384 с. (1978).
- [10] И.Е. Неймарк. *Синтетические минеральные адсорбенты и носители катализаторов*. Наук. думка, Киев 216 с. (1982).
- [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] І.Ф. Миронюк, М.О. Поважняк, В.Л. Челядин. Нові аспекти термічної дегідратації гідроксиду магнію // *Фізика і хімія твердого тіла*, **5**(3) сс. 533-539 (2004).
- [14] N.C. Popa. 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] D. Balzar, N.C. Popa. Analyzing Microstructure by Rietveld Refinement // *The Rigaku Journal*, **22**, pp. 16-25 (2005).
- [16] Раков Э.Г. *Химия и технология неорганических фторидов*. МХТИ, М. 162 с. (1990).
- [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, 792 с. (1998).

- [20] Очерки кристаллохимии. Пер. с польск. Под ред. проф. Фринк-Каменецкого В.А. Л., Химия. 496 с. (1974).
[21] Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Беллами. Изд-во иностранной литературы, М. 590 с. (1963).
[22] *Колебательные спектры в неорганической химии*. Сб. под ред. Ю.Я. Харитоновой Наука, М. 351 с. (1971).
[23] А.А. Чуйко, Ю.И. Горлов. *Химия поверхности кремнезема. Строение поверхности, активные центры, механизмы сорбции*. Наук. думка, Киев 247 с. (1992).
[24] Г.В. Юхневич. *Инфракрасная спектроскопия воды*. Наука, М. 208 с. (1973).
[25] В.И. Нефедов. *Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. Справочник*. М. Химия, 256 с. (1984).

I.F. Myronyuk, V.L. Chelyadyn, V.O. Kotsyubynsky, I.Yu. Kostiv, U.Ya. Dgura

The Structure and Morphological Special Features of Milk Magnesia Prepared by Precipitated Method

Precarpathion National University named after V. Stefanyk, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine
e-mail: myrif@rambler.ru, phone: +(0342) 59-60-29

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-bearing salt NaOH, were ascertained.

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

$-Mg-O-\overset{O}{\parallel}C-O-Mg-$, while drying them, leads to the twisting of laminar crystals into tubes.

Key words: Natural bischofite $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, synthetic salt $NaMgF_3$, milk magnesia, laminar crystals, needle-shaped particles, magnesia.