

机械活化和静压对水镁石晶体结构的影响

汪月琴^{1,2}, 刘银¹, 张明旭¹, 闵凡飞¹

(1.安徽理工大学材料学院,安徽淮南 232001;2.安徽理工大学力学与光电物理学院,安徽淮南 232001)

摘要:以天然水镁石矿石为原料,采用高能球磨方法制备了水镁石超细粉体.通过X射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)和激光粒度分析(LP)等对水镁石粉体进行了表征,探讨了球磨时间对水镁石平均粒径和晶格结构的影响.采用第一性原理计算方法研究了不同静压对水镁石晶体结构的影响.结果表明:机械外力作用使晶体结构沿[001]方向更易发生畸变;随球磨时间增加,水镁石红外光谱发生蓝移和宽化特征;球磨3 h后,样品平均粒径为3.56 μm .当理论计算中静水压力增加,晶格常数 a 线性减小, c 非线性减小.水镁石体系的带隙随压强增加而增大,主要是Mg 2p导带向高能方向移动所致.基于不同静水压力下水镁石晶体的Mulliken布居和电子密度差分结果,其强共价键(O—H键)键长随静压增加保持不变;当静压增加到10.9 GPa时,H键(H...O'键)发生重排,体系无序程度减小,与实验结果一致.

关键词:水镁石;机械活化;静压;第一性原理

中图分类号: O723+.5; O766+.2 **文献标识码:** A doi: 10.3969/j.issn.0253-2778.2018.07.004

引用格式: 汪月琴,刘银,张明旭,等.机械活化和静压对水镁石晶体结构的影响[J].中国科学技术大学学报,2018,48(7):542-549,599.

WANG Yueqin, LIU Yin, ZHANG Mingxu, et al. Effect of mechanical activation and hydrostatic pressure on the crystal structure of brucite[J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2018,48(7):542-549,599.

Effect of mechanical activation and hydrostatic pressure on the crystal structure of brucite

WANG Yueqin^{1,2}, LIU Yin¹, ZHANG Mingxu¹, MIN Fanfei¹

(1. School of Material Science and Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China;

2. School of Mechanics and optoelectronic Physics, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China)

Abstract: Ultrafine brucite powder was prepared by the high energy ball-milling method with brucite mineral as raw material. The effect of ball-milling time on the lattice structure and the mean particle size was analyzed by X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and laser particle (LP). The mechanism of different hydrostatic pressures on the crystal structure of brucite was studied by the first principles calculation. The experimental results show that the crystal structure is more easily distorted along the [001] direction with the mechanical activation, and that, with longer ball-milling the peaks of IR spectrum in brucite exhibit blue-shift and broadening, and the ultrafine brucite powder

收稿日期: 2017-08-02; **修回日期:** 2018-06-05

基金项目: 国家自然科学基金(51474011),安徽省科技攻关计划项目(1604a0802122),中国博士后基金(2014M550337),安徽理工大学青年教师研究基金(QN201504)资助.

作者简介: 汪月琴(通讯作者),女,1982年生,博士生.研究方向:矿物材料. E-mail: yqwang1025@126.com

with the mean particle size of $3.56 \mu\text{m}$ is obtained after ball-milling for 3 h. The theoretical results show that the lattice constant a decreases linearly and c decreases nonlinearly as the hydrostatic pressure increases. The band gap increases with the increases in pressure, which is mainly due to the conduction band of Mg 2p shifts to the high energy direction. The comparison of Mulliken population and electronic density difference of brucite crystal at 0 GPa and 10.9 GPa shows that the O—H bond is a strong covalent bond and the bond length remains unchanged with the increase in hydrostatic pressure. When the hydrostatic pressure increasing to 10.9 GPa, the H disorder decreases with the H \cdots O' bond rearrangement, which is consistent with the previous experimental results.

Key words: brucite; mechanical activation; hydrostatic pressure; first-principles

0 引言

水镁石又称氢氧镁石,主要化学成分为 $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$,是一种含镁量极高的矿物.天然水镁石成本较低,无烟无毒,在环保领域受到广泛应用,如中和酸性废水、脱除重金属及烟气脱硫等^[2-3].水镁石还具有良好的耐热、耐燃、阻燃、抑烟、抗酸性等性能,可作为高性能无机阻燃剂应用于高分子材料中^[4-5].氢氧化镁颗粒作为阻燃剂添加到高分子材料时,实验发现如添加量过大会使材料的机械性能、抗冲击强度和伸长率显著裂化,因此利用超细氢氧化镁可以大大提高制品的机械和物理性能指标^[6].超细氢氧化镁由于粉体较细,具有较大的比表面积,在表面吸附、催化化学、环境化学、能量存储等方面具有很大的应用价值,也逐渐成为国内外研究的热点^[7-9].随着物质的超细化,其表面的电子结构和晶体结构发生变化,产生了表面效应、小尺寸效应、体积效应和量子效应,使超细粉体与常规颗粒材料相比,具有光、电、声、磁、热、力学、催化等方面许多特殊的性质^[10-12].

近几年,实验工作者对水镁石矿物在高压压缩下的结构和性能改变进行了广泛研究,如高压压缩导致晶体结构变化、压致非晶化和压致 OH 频率软化等^[1,13-15].Catti 等^[1]利用中子散射实验发现高压对水镁石矿物内部 H 原子位置和内层成键特性影响较大,在压强增加到 10.9 GPa 时,H 原子位置发生重排,H 键键强加强.Nagai 等^[16]采用角谱分析方法研究了水镁石在 0.6 ~ 18 GPa 的静压下晶体结构的变化,结果发现晶格常数比 c/a 在 9 ~ 12 GPa 左右出现不连续变化;而 Horita 等^[17]利用中子散射实验得到的 c/a 在高压下出现连续变化.在高压实验中, c/a 比值出现不连续是由非偏应力下的择优取向导致.目前,高压研究水镁石矿物的实验文献

报道较多^[17-22],理论研究还鲜见报道^[23-24].Mookherjee 等^[24]采用密度泛函理论研究了高压下水镁石晶体的 H 无序结构,随压强增加,H 原子偏离三重轴越明显;低压下表现为动态 H 无序,压强增加导致 H 键重排达到能量平衡,变成高压静态 H 无序.因此,从理论上进一步研究低压下压强增加对 H 键的成键和电子结构性质的作用显得尤其重要.目前,关于不同压强下水镁石的电子结构性质的理论研究还未见报道.实验研究是从宏观的角度分析颗粒在超细化过程中的晶格畸变,而理论研究可以从微观的角度分析水镁石的晶体结构在外压或外力作用下的作用机制.

本文采用高能球磨法研究了机械活化过程对水镁石晶体粒度和晶体结构的影响,采用第一性原理方法从分子尺度计算其在静水压力(压力均匀施加到物体表面各个部位)作用下晶体结构和尺寸的变化,包括晶体内部的电子转移、成键布居分析及键长键角的变化,讨论了外压对水镁石电子结构性质的影响.

1 实验

1.1 超细粉体制备和表征

实验原料为辽宁宽甸某矿业公司提供的水镁石矿石.其化学组分如表 1 所示.

表 1 水镁石矿石的化学组成

Tab.1 Chemical content of brucite

| 组成 | MgO | CaO | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ |
|--------|-------|------|------------------|--------------------------------|
| 质量分数/% | 64.05 | 1.03 | 1.96 | 0.15 |

水镁石矿石采用颚式破碎机粗碎,得到 1 ~ 10 mm 水镁石颗粒.然后采用 ND6-4L 行星式球磨机细碎.实验采用氧化铝球为研磨介质,按一定料球比和无水酒精一起放入氧化铝球磨罐中,以 250 r/

min 分别球磨 1, 2, 3, 4h. 球磨的粉料在 100°C 干燥 24 h, 并将其研碎过 200 目筛, 得到最终的水镁石超细粉体. 将球磨不同时间后得到的样品分别标记为 XJ-1, XJ-2, XJ-3, XJ-4.

通过岛津 XRD-6000 型 X-射线衍射仪分析样品物相组成, 测试条件: CuK α 靶, 工作电压 40 kV、工作电流 30 mA, 扫描范围 10~90°. 采用岛津 SALD-7101 激光粒度分析仪测定样品粒度分布. 利用德国 BRUKER 公司生产的 Vector33 型 Fourier 变换红外光谱仪测定样品的红外光谱.

1.2 理论模拟计算

采用 Material Studio 8.0 计算模拟软件中的 CASTEP 模块^[25], 运用周期性边界条件, 晶体的波函数采用平面波基组. 计算交换关联相互作用采用广义梯度近似(GGA)下的 PBE 交换关联泛函, 描述电子离子间的相互作用选用超软赝势(USPP). 平面波截止动能为 400 eV, 布里渊区 k 点积分网格取样为 $6 \times 6 \times 5$. 对水镁石晶格常数和离子坐标进行了充分的弛豫, 自洽计算时, 总的收敛精度为 10^{-6} eV, 每个原子的力收敛精度为 10^{-2} eV/Å.

2 结果与讨论

2.1 实验分析与讨论

2.1.1 物相分析

图 1 为不同研磨时间后得到水镁石粉体的 X 射线衍射(XRD)图. 图 1 样品特征衍射峰与标准卡片(JCPDS No. 44-1482)相一致, 表明水镁石矿中氢氧化镁含量高. 由于球磨过程中易引入杂质并引起晶格缺陷, 在图 1 中低衍射角处出现了 4 处强度不同的异常峰, 经查标准 PDF 卡片知, 此峰为水镁

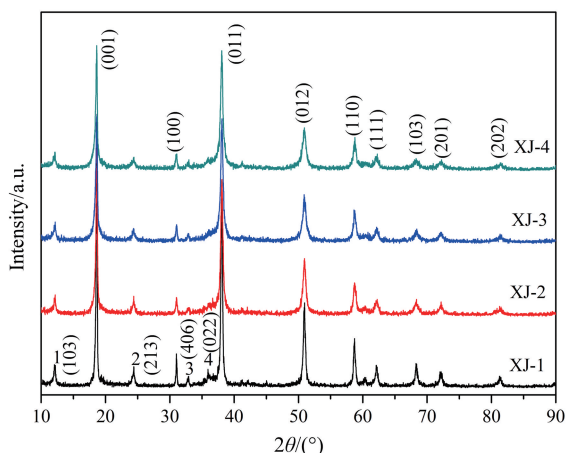


图 1 不同研磨时间后样品的 XRD 衍射图

Fig.1 XRD patterns of samples ball-milled for different time

石中低含量杂质 SiO₂ 的部分特征峰. 杂质峰强度随时间增加逐渐减弱, 考虑杂质含量很低, 对水镁石样品的表征影响很小. 随着球磨时间增加, 样品衍射峰强度大大减弱且出现明显的宽化特征. 球磨 3 h 后, 样品的衍射峰强度趋于稳定.

表 2 球磨时间对水镁石粉体晶胞参数的影响

Tab.2 Effect of ball-milling time on lattice constant of brucite

| Sample | Ball-milling time/h | $a/\text{Å}$ | $c/\text{Å}$ | c/a |
|--------|---------------------|--------------|--------------|-------|
| JX-1 | 1 h | 3.1425 | 4.7620 | 1.515 |
| JX-2 | 2 h | 3.1479 | 4.7696 | 1.515 |
| JX-3 | 3 h | 3.1467 | 4.7782 | 1.518 |
| JX-4 | 4 h | 3.1453 | 4.7787 | 1.519 |

通过 Jade 软件计算出不同球磨时间水镁石超细粉体的晶胞参数如表 2 所示. 随球磨时间增加, 超细粉体的晶格常数 c 逐渐增加, 而晶格常数 a 先增加后减小, 水镁石矿沿 c 轴([001]方向)易发生畸变. 晶格常数 c/a 比值随球磨时间增加而增加, 表明机械球磨对水镁石矿有着显著的机械活化效应.

2.1.2 傅里叶变换红外光谱测试分析

图 2 为不同球磨时间水镁石的傅里叶变换红外光谱(FTIR)图谱. 由图 2 可以看出, 超细研磨使水镁石的红外吸收光谱出现蓝移和宽化的特征. Mara 等^[26]报道 Mg(OH)₂ 在波长 2.7 μm ($\sim 3704\text{ cm}^{-1}$) 附近存在强吸收峰^[26]; Hsu 等^[27]用镁盐制备的 Mg(OH)₂ 的红外光谱在 3700 cm^{-1} 附近有强吸收峰^[27], 该峰属于“自由”O—H 振动. 在图 2 中, 3700 cm^{-1} 附近强而尖锐的吸收峰属 O—H 反对称伸缩振动, 与文献^[26-27]结果一致; 3450 cm^{-1} 附近的吸收峰来源于羟基的表面吸附; 1630 cm^{-1} 和 1380 cm^{-1} 的吸收峰则来源于水分子中羟基的伸缩振动模式. $800\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 属 Mg—O 伸缩振动, 可以发现 [MgO₆] 键的伸缩振动吸收峰发生了蓝移, 分别为 445, 459, 463, 465, 467 cm^{-1} . 随着研磨时间的增加, 晶粒减小, 表面原子所占比例增大. 由于表面原子配位不饱和而存在大量悬键, 因此产生的离域电子在表面和体相间重新分配, 从而使键强加强, 引起 [MgO₆] 伸缩振动光谱发生蓝移.

从图 2 的 FTIR 谱图分析可以看出, 在研磨初期, 主要是水镁石颗粒尺寸变化, 晶粒尺寸减小到纳米级. 此时, 晶体的长程有序结构遭到破坏, 导致水镁石吸收光谱发生变化. 随着球磨时间的增加, 水镁石的中等谱带 1050 cm^{-1} 发生分裂, 分裂成两个窄

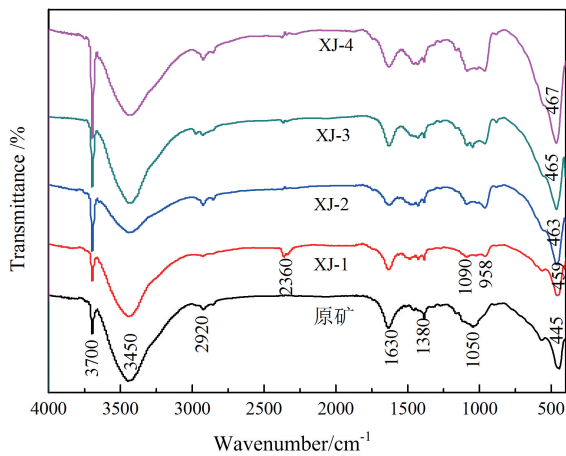


图 2 不同球磨时间水镁石的 FTIR 谱图

Fig.2 FTIR spectra of brucite for different ball-milling time 带,分别为 1090 cm^{-1} 和 958 cm^{-1} . O—H 化学键的断裂和颗粒细化是导致水镁石红外光谱分裂的根本原因.

2.1.3 样品粒度分析

球磨不同时间的样品进行粒度分布测试,结果见表 3.表中每一纵列表示粒度分析仪所得到的各粒径段百分比分布情况.水镁石粉体样品的粒径分布随着球磨时间的增加呈规律性变化,样品的粒径段主要分布在 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下.在球磨初期,粉体的细化效果明显,颗粒尺寸迅速减小,水镁石粉体的粒度随着球磨时间的增加而减小,样品颗粒的粒径分布范围迅速由宽变窄;但随着球磨时间的增加,粉体粒度逐渐趋于稳定,此时粉体粒径无明显变化.球磨 1 h,较大颗粒经破碎、细化, $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下的颗粒数目迅速增加;球磨 2 h 后,较细颗粒经过再细化, $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下的颗粒数目持续增加, $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上的颗粒数目减小;球磨达 4 h 时,发现粒径段在 $20\sim 30\text{ }\mu\text{m}$

表 3 不同球磨时间水镁石粉体的粒度分布

Tab.3 The size distribution of the brucite powder at different ball-milling time %

| Particle size/ μm | Ball-milling time/h | | | | |
|------------------------------|---------------------|-------|-------|-------|-------|
| | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 0~5 | 47.90 | 51.64 | 60.27 | 64.92 | 68.57 |
| 5~10 | 20.86 | 24.97 | 18.49 | 16.55 | 13.81 |
| 10~20 | 21.97 | 19.20 | 18.16 | 15.98 | 14.58 |
| 20~30 | 6.54 | 3.67 | 2.99 | 2.49 | 2.92 |
| 30~40 | 2.63 | 0.52 | 0.09 | 0.06 | 0.12 |
| 40~50 | 0.09 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| >50 | 0.01 | 0 | 0 | 0 | 0 |

和 $30\sim 40\text{ }\mu\text{m}$ 的大颗粒有增加趋势,这是由于过剩的粉碎力致使生成物中的部分粒子形成比较牢固的凝聚体而产生逆粉碎现象的缘故^[28].

图 3 为不同球磨时间水镁石粉体的中位粒径 D_{50} 和平均粒径 \bar{d} 的变化曲线.从图 3 可见,在球磨过程中,水镁石粉体的中位粒径随球磨时间呈线性关系减小,关系式为 $D_{50} = -0.52t + 5.15$;粉体的中位粒径由 $5.15\text{ }\mu\text{m}$ 减小为 $3.04\text{ }\mu\text{m}$,可见机械球磨可以有效减小水镁石粉体的中位粒径且粉磨效率较高.在球磨初期,平均粒径随球磨时间的增加而急剧减小,说明粉体颗粒分散不均匀且范围较宽;随着球磨时间的增加,粉体颗粒粒径继续被细化,致使其在分散介质(水溶液)中的分散性较好,逐渐趋于均匀分布.球磨 3 h 后,平均粒径几乎保持不变,说明球磨 3 h 即可得最终的超细水镁石粉体,平均粒径为 $3.56\text{ }\mu\text{m}$.

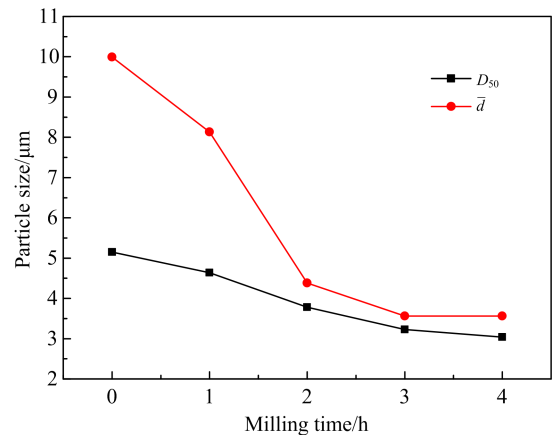


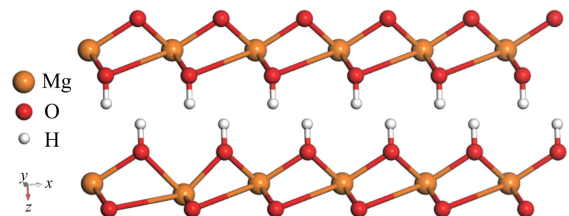
图 3 水镁石粉体的中位粒径和平均粒径与球磨时间的关系

Fig.3 Milling time vs. the median particle size and the mean particle size of brucite powder

2.2 理论计算结果与讨论

2.2.1 晶体结构

水镁石 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 矿物晶体属于三方晶系 (CdI_2 型结构),空间群为 $P\bar{3}m1$,由边缘共享八面体叠层构成, O—H 键沿层堆叠方向(c 轴),如图 4



侧视图:沿 c 轴呈层堆叠状

图 4 水镁石晶体结构

Fig.4 The structure of brucite

所示.理论计算初始晶格常数采用上述球磨实验晶格常数 $a=3.142 \text{ \AA}$, $c=4.762 \text{ \AA}$.每个晶胞含 5 个原子, Mg, O 和 H 原子占据的分数坐标分别为 $(0, 0, 0)$, $(1/3, 2/3, 0.2216)$ 和 $(1/3, 2/3, 0.4303)$.

图 5 是不同静水压力下水镁石的理论(GGA)和实验晶胞参数、 c/a 比值和晶胞体积(V)变化曲线.由图 5 可知,静水压力不改变水镁石的晶体结构形状,但随着静水压力的增加,晶格常数 a 和 c 逐渐减小, a 呈线性减小, c 呈非线性减小, c 减小得更明显,与实验结果一致.由此说明水镁石在静水压力的作用下,沿 $[001]$ 方向更易发生畸变,与机械活化实

验结果一致.由图 5 可以看出,晶格常数比值 c/a 随静水压力的增加而减小,在压力增加到 7.4 GPa 后, c/a 的改变不明显,说明水镁石的晶体结构在低压下变形较为明显,在高压下晶体结构逐渐趋于稳定.实验^[1]的 c/a 曲线在压强为 7.8 GPa 时出现不连续变化,而理论得到的 c/a 曲线连续变化.优化的晶胞体积 V 随静压增加迅速减小,由于 GGA 理论计算会高估晶胞体积,因此在低压下晶胞体积与实验值 40.7 \AA^3 吻合得很好.晶胞体积在外加静水压力的作用下急剧减小,高压时接近直线变化,但晶胞结构形状保持不变.

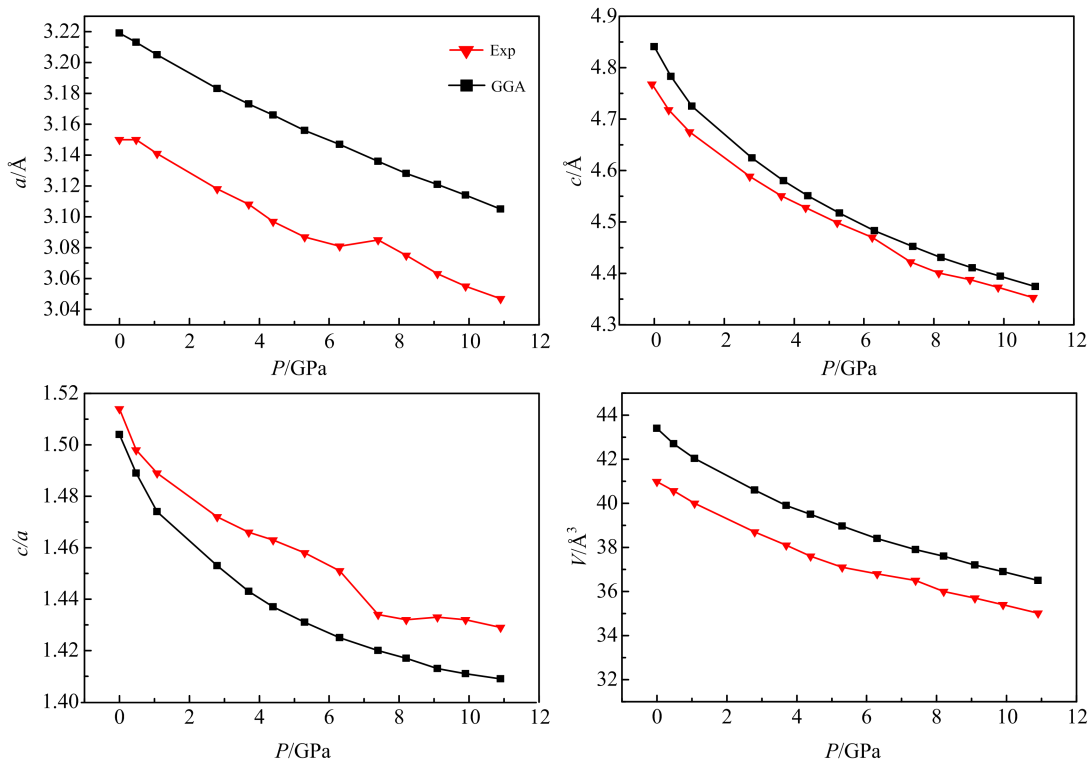


图 5 不同静水压力 P 下水镁石的理论 and 实验晶胞结构参数曲线

Fig.5 The theoretical and experimental lattice parameters of brucite at different hydrostatic pressures

图 6 是不同静水压力下(0~10.9GPa)水镁石晶胞的总能量变化曲线.随着外加压强的增加,水镁石晶胞的能量线性增加,关系式为 $E = 0.233P - 1883.25$.结果表明,外加压强使整个水镁石晶胞体积减小,产生结构畸变和内部缺陷,体系的稳定性降低,导致晶体能量逐渐升高;水镁石晶体的能量受外压影响较大,故外加静压不宜过高.

图 7 给出了不同静压下的总态密度(DOS)分布.由图 7 可知,随着压强增加,价带顶保持不变而导带底整体向高能端方向移动,能带带隙增加.在 0, 3.7, 7.4 和 10.9 GPa 时的直接带隙值分别为 3.86,

4.28, 4.59, 4.81 eV; 当压强从 0 GPa 增加到 10.9 GPa,带隙增加了 0.95 eV.压强为 0 GPa 的带隙 3.86 eV 与 Pishtshev 等^[29]用 GGA 计算的带隙值(3.83 eV)结果相一致,比 Chen 等^[30]用溶剂热法测得的实验值(5.67 eV)低.由于密度泛函理论本身计算带隙的缺陷,其给出的带隙值较实验值低,但在相同计算条件下并不影响电子结构的理论分析.

图 8 是 0 GPa 和 10.9 GPa 时水镁石晶体的分波态密度(PDOS)分布.价带主要由 O 2p 轨道贡献,而导带主要由 Mg 2p 轨道贡献,这主要是由 Mg—O 离子键特征决定的.高压 10.9 GPa 时 Mg 和 O 离子

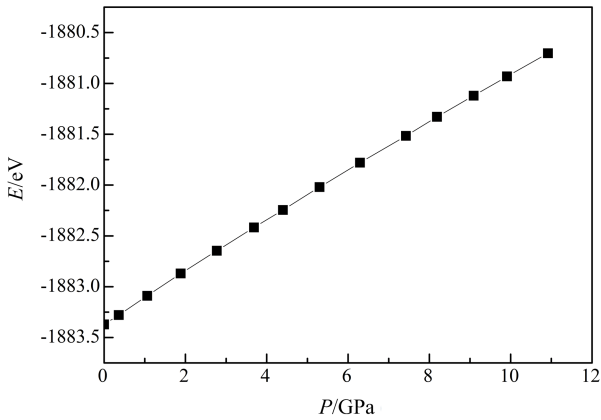


图 6 不同静水压力 P 下水镁石晶胞总能量
Fig.6 Total energy of brucite crystal at different hydrostatic pressures

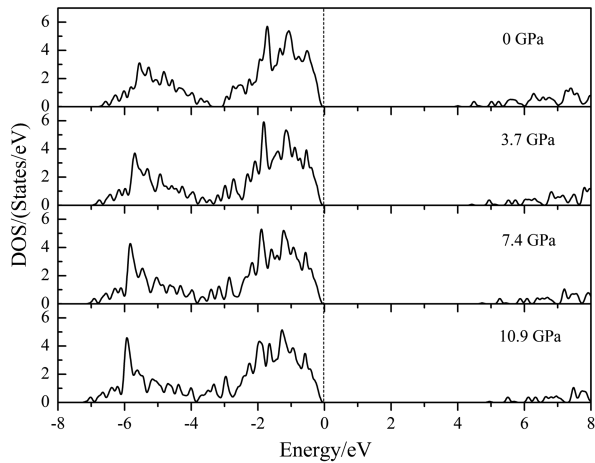


图 7 水镁石晶体在不同静压下的总态密度分布
Fig.7 Total density of states(DOS) for brucite at different hydrostatic pressures

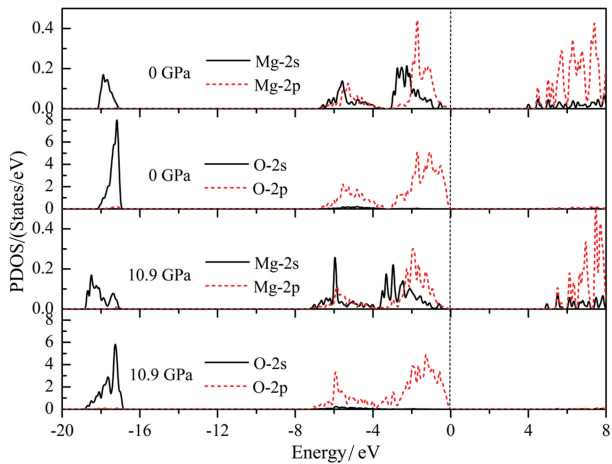


图 8 水镁石晶体在不同静压下的分波态密度分布
Fig.8 Partial density of states (PDOS) for brucite at different hydrostatic pressures

价带的 PDOS 要比 0 GPa 时相应的值小,这是由于加压后晶体内引入新的应变和缺陷导致价态密度减小.加压后,PDOS 的导带峰值间变得更加紧密而出现尖锐的峰.当压强从 0 增加到 10.9 GPa,导带顶的 Mg 2s 和 Mg 2p 整体向高能量方向移动,导致水镁石带隙减小.结果表明,外加静压对 Mg 离子的态密度的影响较大.

2.2.2 晶体 Mulliken 电荷布居分析

表 4 为水镁石晶体在 0 GPa 和 10.9 GPa 静水压力下的 Mulliken 电荷布居.当压强从 0 GPa 增加到 10.9 GPa 时,Mg 原子的净电荷增加,而 O 原子和 H 原子的净电荷减小.由此说明加压的过程中,有电子从 Mg 原子转移到 O 原子和 H 原子,表明 Mg—O 和 Mg—H 间有离子键的特点.Mulliken 电荷布居结果表明:增加静压时,水镁石晶体中电子的转移主要来源于 Mg 原子 p 轨道的贡献,并将绝大部分电子转移给 H 原子的 s 轨道,即 H 原子和 Mg 原子间存在 s-p 轨道的电子转移.

表 4 水镁石晶体在 0 GPa 和 10.9 GPa 时的离子净电荷和 Mulliken 电荷布居

Tab.4 The ion net-charge and mulliken population of brucite crystal at 0 GPa and 10.9 GPa

| Atom | Net | Mulliken population | | | |
|----------|----------|---------------------|------|-------|------|
| | Charge/e | s | p | total | |
| 0 GPa | Mg | 1.48 | 0.42 | 6.10 | 6.52 |
| | O | -1.09 | 1.89 | 5.20 | 7.09 |
| | H | 0.35 | 0.65 | 0.65 | |
| 10.9 GPa | Mg | 1.56 | 0.44 | 6.01 | 6.45 |
| | O | -1.10 | 1.89 | 5.21 | 7.10 |
| | H | 0.32 | 0.68 | — | 0.68 |

表 5 为 0 GPa 和 10.9 GPa 下水镁石晶体内部 H 键的键长、键角和键布居.在 0 GPa 静压时,O—H 键布居为 0.58,说明 O—H 键为强共价键作用.当静压从 0 GPa 增加到 10.9 GPa,O—H 键布居从 0.58 增加到 0.60,共价键作用加强.当静水压力从 0 GPa 增加到 10.9 GPa 时,沿 c 轴方向排列的 O—H 共价键的键长保持不变,键长为 0.976 Å;而 H 键(H...O')的键长缩短了 0.346 Å.结果表明,水镁石晶体在外压的作用下,H 键(H...O')键长缩短,H 键键强加强.当静压为 0 GPa 和 10.9 GPa 时,H 键键角分别为 133.462°和 125.974°,与实验值^[1]非常接近.

表 5 水镁石晶体在 0 GPa 和 10.9 GPa 时 H 键的键分布

Tab.5 The bond distribution of H bond for brucite crystal at 0 GPa and 10.9 GPa

| Pressure | Bond | Bond length / Å | | Bond angle / (°) | | Bond population |
|----------|-----------|-----------------|--------------------|------------------|--------------------|-----------------|
| | | GGA | exp ^[1] | GGA | exp ^[1] | |
| 0 Gpa | O—H | 0.976 | 0.958 | | 0.58 | |
| | H···O' | 2.561 | 2.523 | | | |
| | ∠O—H···O' | | 133.462 | 133.895 | | |
| 10.9 Gpa | O—H | 0.976 | 0.915 | | 0.60 | |
| | H···O' | 2.215 | 2.204 | | | |
| | ∠O—H···O' | | 125.974 | 127.120 | | |

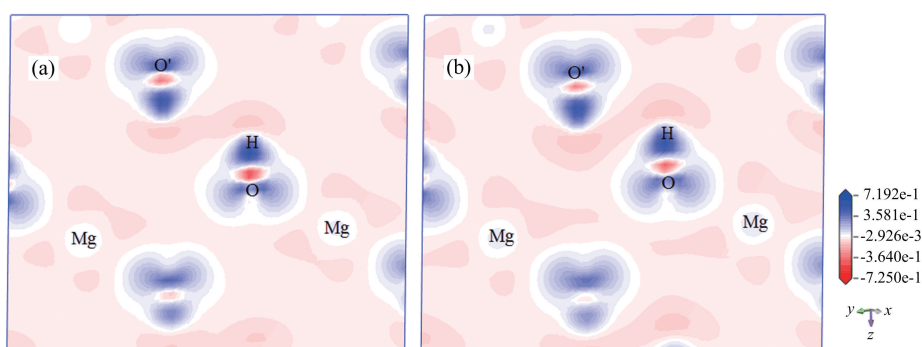


图 9 0 GPa (a) 和 10.9 GPa (b) 静压下水镁石电子密度差分图

Fig.9 The electronic density difference of brucite at 0 GPa and 10.9 GPa hydrostatic pressure

根据体系的差分电子密度图,可以直观地分析加静压后电子密度的变化.图 9 为水镁石晶体在 0 GPa 和 10.9 GPa 时的电子密度差分图.当静压从 0 GPa 增加到 10.9 GPa 后, H 原子周围的电子密度发生聚集, Mg 原子周围电子密度消耗, O 原子周围电子密度变化不大, Mg—H 间电子更加离域化,致使 Mg—H 间的离子键作用加强.静压增加后, O—H 共价键方向不变,而 H 键(H···O')的方向发生改变,说明位于 $(x, 2x, z)$ 位置的 H 原子发生重排,体系的无序程度减小.

3 结论

本文以天然水镁石矿石为原料,采用高能球磨方法制备了水镁石超细粉体.研究了不同球磨时间下机械力对水镁石粉体的晶体结构的影响,并测定了不同球磨时间下超细粉体的粒度分布.采用第一性原理计算方法研究了不同静水压力对水镁石晶体结构的作用机理.结果表明:机械力化学对水镁石晶体结构有着重要的影响.机械外力作用下水镁石粉体的晶体结构沿 c 轴方向更易发生畸变.超细活化作用使水镁石的红外吸收光谱出现蓝移、分裂和宽

化的特征.球磨 3 h 后,得到平均粒径为 $3.56 \mu\text{m}$ 的水镁石超细粉体.基于密度泛函理论研究了不同静水压力对水镁石晶体结构的作用机理,从分子尺度解释了晶体结构和化学键与外压的变化关系.随压强增加,带隙增加,主要是 Mg 2p 导带向高能方向移动所致.电子密度差分结果显示 H 键随静压增加发生重排,理论计算得到的 H 键键角与实验值非常接近.

参考文献 (References)

- [1] CATTI M, FERRARIS G, HULL S, et al. Static compression and H disorder in brucite, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, to 11 GPa: A powder neutron diffraction study [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1995, 22 (3): 200-206.
- [2] ZHANG M, SONG W Q, CHEN Q L, et al. One pot synthesis of magnetic Ni @ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ core shell nanocomposites as a recyclable removal agent for heavy metal [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(3): 1533-1540.
- [3] XIA S B, SHI H Q, LUO B H. Preparation and study of a new $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -based desulfurization absorbent from alkaline iron slag [J]. *Journal of Wuhan*

- University of Technology, 2006, 28(8): 58-61.
- [4] WANG X S, YE J W, PANG H C, et al. Preparation and application of brucite matrix organic-inorganic composite flame retardant [J]. *Journal of Functional Materials*, 2010, 41(12): 2124-2127.
- [5] LEE K E, MORAD N, TENG T T, et al. Preparation, characterization and application of Mg(OH)₂-PAM inorganic-organic composite polymer in removing reactive dye[J]. *Iranica Journal of Energy & Environment*, 2012, 3: 37-42.
- [6] LIU M, XU J, CHENG B, et al. Synthesis and adsorption performance of Mg(OH)₂ hexagonal nanosheet-graphene oxide composites [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 332: 121-129.
- [7] WEI H J, ZHANG N, ZHAO T, et al. Controlling the microstructure of MFI zeolites with Mg(OH)₂ nanocrystals to improving their catalysis performances [J]. *RSC Advances*, 2014, 5(5): 3642-3647.
- [8] SONG X F, TONG K F, SUN S Y, et al. Preparation and crystallization kinetics of micron-sized Mg(OH)₂ in a mixed suspension mixed product removal crystallizer [J]. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 2013, 7(2): 130-138.
- [9] ZAMENGO M, RYU J, KATO Y. Chemical heat storage of thermal energy from a nuclear reactor by using a magnesium hydroxide/expanded graphite composite material [J]. *Energy Procedia*, 2015, 71: 293-305.
- [10] WU X F, HU G S, WANG BB, et al. Synthesis and characterization of superfine magnesium hydroxide with monodispersity [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2008, 312(2): 457-461.
- [11] DING Y, ZHANG G T, WU H, et al. Nanoscale magnesium hydroxide and magnesium oxide powder; Control oversize shape and structure via hydrothermal synthesis [J]. *Chemistry of Materials*, 2001, 13(2): 435-440.
- [12] NIU Y X, WANG E D, XI X F, et al. Synthesis of superfine Mg(OH)₂ particles by using hydrothermal treatment method [J]. *Acta Minerlogica sinica*, 2010, 30(2): 242-247.
- [13] RAUGEI S, SILVESTRELLI P L, PARRINELLO M. Pressure-induced frustration and disorder in Mg(OH)₂ and Ca(OH)₂ [J]. *Physical Review Letters*, 1999, 83(11): 2222-2225.
- [14] HERMANSSON K, GAJEWSKI G, MITEV P D. Pressure-induced OH frequency down shift in brucite; frequency-distance and frequency-field correlations [J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2008, 117(1): 012018.
- [15] MAINAK M, LARS S. High-pressure proton disorder in brucite [J]. *American Mineralogist*, 2015, 91(1): 127-134.
- [16] NAGAI T, HATTORI T, YAMANAKA T. Compression mechanism of brucite; An investigation by the structure refinement under pressure [J]. *American Mineralogist*, 2000, 85(5/6): 760-764.
- [17] JAYACHANDRAN K P, LIU L G. High pressure elasticity and phase transformation in brucite, Mg(OH)₂ [J]. *Physics & Chemistry of Minerals*, 2006, 33(7): 484-489.
- [18] HORITA J, SANTOS A M, TULK C A, et al. High-pressure neutron diffraction study on H-D isotope effects in brucite [J]. *Physics and Chemistry Minerals*, 2010, 37(10): 741-749.
- [19] DUFFY T S, MEADE C, FEI Y, et al. High-pressure phase transition in brucite, Mg(OH)₂ [J]. *American Mineralogist*, 1995, 80(3/4): 222-230.
- [20] JIANG F, SPEZIALE S, DUFFY T S. Single-crystal elasticity of brucite, Mg(OH)₂, to 15 GPa by Brillouin scattering [J]. *American Mineralogist*, 2006, 91(11/12): 1893-1900.
- [21] HERMANN A, MOOKHERJEE M. High-pressure phase of brucite stable at earth's mantle transition zone and lower mantle conditions. [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2016, 113(49): 13971.
- [22] FUKUI H, OHTAKA O, SUZUKI T, et al. Thermal expansion of Mg(OH)₂ brucite under high pressure and pressure dependence of entropy [J]. *Physics & Chemistry of Minerals*, 2003, 30(9): 511-516.
- [23] ZHANG D Y, YANG P, ZHENG D U, et al. Atomistic simulation of defected magnesium hydroxide as flame retardants [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2015, 25(12): 4080-4088.
- [24] MOOKHERJEE M, STIXRUDE L. High-pressure proton disorder in brucite [J]. *American Mineralogist*, 2006, 91(1): 127-134.
- [25] STEWART J C, MATTHEW D S, CHRIS J P, et al. First principles methods using CASTEP [J]. *Zeitschrift für Kristallographie*, 2005, 220(5/6): 567-570.
- [26] MARA R T, SUTHERLAND G B. The infrared spectrum of brucite Mg(OH)₂ [J]. *Journal of the Optical Society of America*, 1953, 43(11): 1100-1102.
- [27] HSU J P, NACU A. Preparation of submicron-sized Mg(OH)₂ particles through precipitation [J]. *Colloids & Surfaces A: Physicochemical & Engineering Aspects*, 2005, 262: 220-231.