ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 10, № 4 (2009) С. 848-856

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 10, № 4 (2009) P. 848-856

УДК 546.46:546.27:551.464 621.315.592

ISSN 1729-4428

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

# Одержання наночастинок MgO шляхом термічної деструкції $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$

*Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника,*
*вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, e-mail: myrif@rambler.ru*

Термічна деструкція $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$, яка супроводжується дегідратацією та дегідроксилюванням матеріалу і наступною його декарбонізацією при нагріванні до температури 560 ˚С приводить до конверсії гідромагнезиту в оксид магнію.

З'ясовано, що малі частинки MgO із розміром 2-5 нм, які утворюються в температурному інтервалі 370-540 ˚С за неповної декарбонізації прекурсора, активно адсорбують молекули води із повітряної атмосфери, гідроксилюються і частково трансформуються в $Mg(OH)_2$.

Екзотермічний ефект, що реєструється на диференціально-термічній залежності при температурі 502 ˚С, обумовлений коалесценцією та кристалізацією малих частинок MgO.

Частинки оксиду магнію одержані в результаті повної декарбонізації прекурсора при нагріванні його до температури 530-560 ˚С, мають кубічну форму. Їх розміри складають 20-35 нм.

Термопарова обробка в автоклаві частинок оксиду магнію супроводжується їх перетворенням в $Mg(OH)_2$.

Сорбція частинками гідроксиду магнію із атмосферного повітря $CO_2$ або із водного дисперсійного середовища $H_2CO_3$ сприяє формуванню на поверхні частинок плівкового покриття, яке за хімічним складом тотожнє $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$.

Виявлено, що малі частинки $Mg(OH)_2$, одержані шляхом неповної декарбонізації гідромагнезиту та наступної автоклавної гідратації утвореного оксиду магнію, активно хемосорбують із водного середовища $H_2CO_3$ і відновлюють кристалічну структуру $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$.

Виявлене явище, пов'язане із реконструюванням кристалічної структури гідромагнезиту в результаті сорбції малими частинками гідроксиду магнію карбонатної кислоти, можна використовувати для очистки повітря від вуглекислого газу.

**Ключові слова:** гідромагнезит, оксид магнію, гідроксид магнію, дериватографічний аналіз, термічна деструкція, рентгеноструктурний аналіз, ІЧ спектроскопія.

*Стаття поступила до редакції 05.06.2009; прийнята до друку 15.09.2009.*

## Вступ

Пошук ефективних способів одержання неорганічних порошкових оксидних матеріалів із частинками нанометричного масштабу та дослідження їх нових функціональних можливостей є пріоритетним напрямком науки у найближче десятиріччя [1].

Оксид магнію (периклаз) широко використовується для виготовлення жаростійкої кераміки, спеціальних сортів цементу [2,3]. Основна перевага периклазової кераміки пов'язана з її корозійною стійкістю при контакті з розплавленними металами. У тиглях із MgO успішно плавлять Fe, Zn, Al, Sn, Cu, а також рідкоземельні метали, при цьому після плавки ступінь чистоти металів не змінюється.

Значне дифузне відбивання периклазу електромагнітних променів обумовлює його використання для виготовлення квантранів твердотільних лазерів [4].

Дисперсний оксид магнію знаходить застосування в якості каталізатора при синтезі органічних речовин [5].

Нові властивості малих частинок MgO можуть бути пов'язані в першу чергу із розмірним ефектом, який обумовлює структурні зміни в матеріалі. Це в свою чергу сприяє утворенню активних центрів на поверхні частинок щодо сорбції молекул води, гідроксильних, карбоксильних та карбонатних груп.

Відомі методи одержання оксиду магнію базуються на окисленні металічного магнію, дегідратації $Mg(OH)_2$ та термічній деструкції гідрокарбонатів магнію [6-8].

Останній метод є найбільш перспективним щодо

вдосконалення та одержання нанодисперсного продукту.

Розробка нових технологій одержання дисперсного оксиду магнію з частинками нанометричного масштабу та поглиблене вивчення фізико-хімічних властивостей малих частинок повинні розширити використання MgO в інших галузях науки та промисловості.

У системі $MgO - CO_2 - H_2O$ ряд магнійгідрокарбонатних фаз можуть бути використані в якості прекурсора для одержання нанодисперсного MgO.

За даними [9] у результаті гідротермальної деструкції несквігоніту $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ утворюються магнійгідрокарбонатні фази, які відрізняються за вмістом структурної води

$$5\,[\,MgCO_3 \cdot 3H_2O\,] \rightarrow Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot nH_2O + \\ + CO_2 + [15-(n+1)]H_2O, \quad (1)$$

де n = 4, 5, 6, 8 або 11.

Серед зазначених фаз найбільше вивчена кристалічна будова гідромагнезиту $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$. Гідротермальна конверсія $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ у гідромагнезит при температурі 200 ˚C і тиску 35 кг · см$^{-2}$ завершується вже на 10 хвилині [10].

У процесі конверсії матеріалу парціальний тиск пари води в автоклаві складав 17,4 кг · см$^{-2}$, а $CO_2$ – 17,6 кг · см$^{-2}$.

Синтетичний гідромагнезит може бути отриманий також методом селективного осадження, змішуючи в еквімолярному співвідношенні $Mg(NO_3)_2$, і 100% $HCO_3^-$ при температурі 45 ˚C [11].

Хоча автори [11] досліджували термічну деструкцію гідромагнезиту, однак вони не ставили за мету вивчення кристалічної будови та морфології одержаних дисперсних матеріалів.

Тому в нашій роботі ставилось завдання дослідити структурну конверсію гідромагнезиту в MgO при його нагріванні і з'ясувати взаємозв'язок між кристалічною будовою, морфологією частинок проміжних фаз та кінцевого продукту і ступеня дегідратації та декарбонізації прекурсора.

## I. Методи діагностики дослідних матерілів

Для визначення структурних характеристик дослідних зразків рентгенографування матеріалів проводили з допомогою дифрактометра ДРОН-4-0,7 у Cu$K\alpha$ випромінюванні та з використанням Ni-фільтру в геометрії відбивання. Фокусування рентгенівських променів здійснювалось за схемою Брега-Брентано.

Розрахунок розмірів областей когерентного розсіювання в досліджуваних матеріалах проводили за методом Рітвелда [12] із застосуванням програмного пакету WinPLOTR/ FullProf [13].

Слід відзначити, що уширення дифракційної лінії рентгенограми, внаслідок впливу дисперсності досліджуваного зразка, представлялося лінійною комбінацією сферичних гармонік. Кутова залежність повної ширини лінії на її піввисоті розраховувалася за лоренцівською складовою дифракційного профілю

$$H_L = 0.360 \cdot S_z \cdot \frac{\lambda}{\pi^2 \cos\Theta},$$

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 гратки з координатами $H,\Theta,\varphi$ ($H = \sqrt{h^2 + l^2 + k^2}$) потрапляє на поверхню сфери Евальда; $C_{lm\pm}$ – числові коефіцієнти визначалися за Лауе-класом симетрії кристалу.

Усереднений за об'ємом розмір областей когерентного розсіювання рентгенівського випромінювання (ОКР) дослідних матеріалів у напрямку, перпендикулярному до групи площин із індексами (hkl), визначали за рівнянням Шеррера [14]:

$\langle d \rangle = \frac{0.9\lambda}{\beta_S \cos\theta}$, де $\beta_S$ – інтегральна ширина дифракційного рефлексу, уширення якого зумовлене впливом дисперсності зразка; $\lambda$ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання; $\Theta$ – кут між дифрагованим і падаючим променями.

При моделюванні мікроструктури матеріалу в якості еталона використано рентгенограму кухонної солі NaCl кваліфікації «чда». Сіль перед рентгенографуванням прожарювали при температурі 300 ˚C впродовж 3 годин. Прожарювання NaCl здійснювалось з метою релаксації мікронапруг у кристалах. Для апроксимації дифракційних профілів еталону використовувалася функції Лоренца.

Інфрачервоні спектри (ІЧ спектри) дослідних зразків реєстрували з 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 х 5 мм$^2$.

Морфологічні особливості частинок дослідних зразків вивчали за їх зображенням, одержаним з допомогою трансмісійного електронного мікроскопа, прилад JEM-100 CX II фірми JEOL. Прискорююча напруга при роботі мікроскопа складала 100 кВ. Електронна мікроскопія здійснювалась в режимах мікродифракції та яскравого поля.

Термічну дегідратацію дослідних зразків вивчали методом дериватографії (дериватограф Q-1500D, фірма «МОМ», Угорщина) при швидкості нагріву 4 град · хв$^{-1}$.

Прожарювання дослідних зразків здійснювали в електричній муфельній печі SNOL 7,2 / 1100. Жаростійкими контейнерами при відпалі порошкоподібного матеріалу служили пробірки, виготовлені з кварцового скла.

## II. Результати дослідження та їх обговорення

У наших дослідженнях використовували синтетичний гідромагнезит, який одержаний в промислових умовах. Кристалічна комірка гідромагнезиту належить до монклінної сингонії. Просторова група симетрії комірки $P12_1/c1$. Параметри комірки становили a = 10,12957±0,00065 Å; b = 8,94982±0,00057 Å та c = 8.38947±0,00040 Å; β = 114,51012 ˚.

Структурні характеристики інших магній гідрокарбонатних фаз у системі $MgO - CO_2 - H_2O$ приведені в таблиці 1.

Рітвелдівський аналіз результатів дифрактометичних досліджень матеріалів дозволив розрахувати міжатомні відстані у комірках гідромагнезиту та інших гідрокарбонатах магнію.

З'ясувалось, що структурні октаедри $MgO_6$ у комірці $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$ є несиметричними.

Відстані від атому Mg до атомів кисню у вершинах спотвореного октаедра $MgO_6$ комірки гідромагнезиту складають 2,0576; 2,0529; 2,0751; 2,0983; 2,1339; 2,1723 Å (середній показник – 2,0984 Å).

Для порівняння зазначені відстані в одному із двох спотворених октаедрів комірки артиніту $Mg_2CO_3(OH)_2 \cdot 3H_2O$ рівні 2,019; 2,044; 2,044; 2,071; 2,177; 2,177 Å. Середнє значення із наведених даних становить 2,088 Å.

Єдиний октаедр $MgO_6$ у комірці несквегоніту $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ за геометричною формою є також несиметричним. Розраховані відстані Mg–O у ньому мають такі значення: 2,016; 2,023; 2,074; 2,104; 2,113; 2,148 Å (середнє значення 2,080 Å).

Наведені середні значення відстані $Mg-O$ у магнієвмісних сполуках в ряді $MgCO_3 \cdot 3H_2O$, $Mg_2CO_3(OH)_2 \cdot 3H_2O$; $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$; $Mg(OH)_2$ зростають і становлять 2,080; 2,088; 2,098 та 2,1625 Å. Відповідно довжина $O-H$ зв'язку у групуваннях $-MgOH$ матеріалів даного ряду повинна зростати у зворотньому напрямку.

Підтвержують даний висновок значення частоти валентних коливань ОН груп, які для наведених матеріалів відповідно становлять 3568; 3610; 3658 [21] та 3699 $см^{-1}$ [22].

Аналізуючи термогравіметричні (ТГ), диференціально-термогравіметричні (ДТГ) та диференціальнотермічні (ДТА) залежності (рис. 1),

**Таблиця 1**

Структурні характеристики магнійгідрокарбонатних фаз у системі $MgO - CO_2 - H_2O$

| № матеріалу | Найменування матеріалу | Хімічна формула | Сингонія | Просторова група симетрії | Параметри елементарної комірки, Å | Рентгенівська густина, $г \cdot см^{-3}$ | Посилання |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | магнезит | $MgCO_3$ | ромбоедрична | R-3cH | a=b=4,635; c=15,023; γ=120,00° | 2,99 | [15] |
| 2 | несквігоніт | $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ | моноклінна-бета | $P12_1/n1$ | a = 7,705; b = 5,367; c = 12,121; β = 90,45° | 1,75 | [16] |
| 3 | лансфордіт | $MgCO_3 \cdot 5H_2O$ | моноклінна-бета | $P12_1/c1$ | a = 7,364; b = 7,632; c = 12,488; β = 101,75° | 1,69 | [17] |
| 4 | дашковаіт | $Mg(HCO_2)_2 \cdot 2H_2O$ | моноклінна-бета | $P12_1/c1$ | a = 8,692; b = 7,182; c = 9,392; β = 97,65° | 1,72 | [18] |
| 5 | артініт | $Mg_2CO_3(OH)_2 \cdot 3H_2O$ | моноклінна-бета | C12/m1 | a = 16,560; b = 3,153; c = 6,2310; β = 99,100° | 2,03 | [19] |
| 6 | гідромагнезит | $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$ | моноклінна-бета | $P12_1/c1$ | a = 10,105; b = 8,954; c = 8,378; β = 114,44° | 2,29 | [20] |

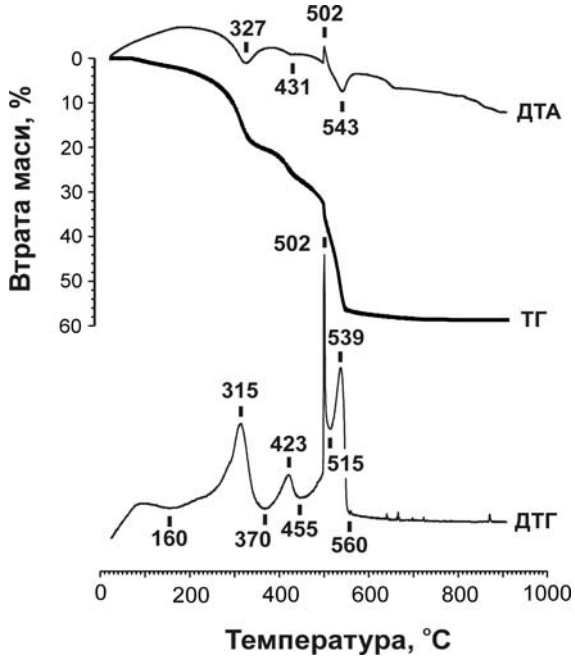



**Рис. 1**. Термогравіметричні (ТГ), диференціально-термогравіметричні (ДТГ) та диференціально-термічні залежності, одержані при нагріванні гідромагнезиту.

одержані в результаті нагрівання $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$, можна дійти висновку, що повна дегідратація та декарбонізація матеріалу приводить до конверсії гідромагнезиту в MgO

$$Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O \rightarrow 5MgO + 4\,CO_2 + 5H_2O \quad (2).$$

Загальна втрата маси за результатами ТГ аналізу становить 57 %.

Розраховане за рівнянням (2) зменшення маси матеріалу в результаті втрати 5 молекул води складає 19,2 %, а 4 молекул $CO_2$ – 37,8 %, що разом складає 57 % і співпадає з експериментально одержаною загальною втратою маси.

Термодесорбція перших двох порцій $CO_2$ рівних за втратою маси матеріалу, що складають в сумі 18,9 %, здійснюється в інтервалі температур 370-455 ˚С та 455-515 ˚С.

Максимальна швидкість втрати маси реєструється при температурі 502 ˚С. Хоча декарбонізація матеріалу являється ендотермічним процесом, однак різке зменшення маси матеріалу при температурі 502 ˚С супроводжується чітко вираженим екзотермічним ефектом. Подальша декарбонізація прекурсора і вилучення 17,4 % $CO_2$ відбувається в температурному інтервалі 515-563 ˚С, а решта 1,5% в інтервалі 563-700 ˚С.

Таким чином, послідовність термодеструкції гідромагнезиту можна описати наступними рівняннями

$$Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O \xrightarrow{160-370^{o}C} 4MgCO_3 + \\ + MgO + 5H_2O \quad (3)$$

$$4MgCO_3 \xrightarrow{370-700^{o}C} 4MgO + 4CO_2 \quad (4)$$

На рисунку 2 приведені рентгенограми гідромагнезиту та проміжних фаз, що утворюються при різних температурах прожарювання вихідного матеріалу.

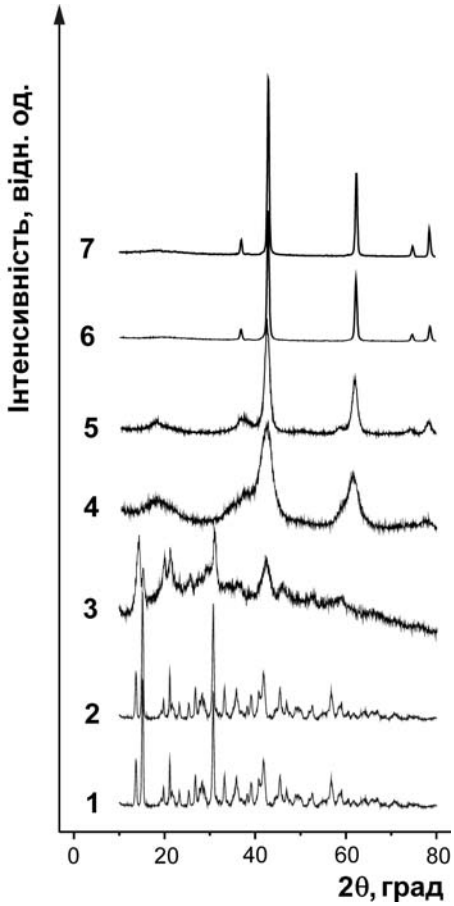



**Рис. 2**. Рентгенограми гідромагнезиту (1) та матеріалів, одержаних в результаті його нагрівання до температури 300 ˚С (2), 450 ˚С (3), 490 ˚С (4), 530 ˚С (5), 560 ˚С (6) та 600 ˚С (7).

Рентгенофазовий аналіз дослідного зразка, одержаного шляхом нагрівання зі швидкістю 4 град $\cdot$ хв$^{-1}$ гідромагнезиту до температури 300 ˚С показав, що часткова дегідратація матеріалу за таких умов не впливає на його кристалічну будову.

Рентгенограма прожареного зразка ідентична рентгенограмі вихідного матеріалу.

Однак нагрів гідромагнезиту до температури 450 ˚С аморфізує матеріал. На рентгенограмі матеріалу спостерігається зростання дифузного розсіювання. Більшість рефлексів гідромагнезиту зникають, а найінтенсивніші рефлекси змінюють свою інтенсивність. Крім цього реєструється слабокристалічна фаза MgO.

Структурні характеристики частинок оксиду магнію, одержаного при різних температурах деструкції гідромагнезиту, приведені в таблиці 2.

Зростання температури нагріву до 490 ˚С суттєво змінює фазовий склад матеріалу. На рентгенограмі матеріалу домінують уширені рефлекси MgO і

**Таблиця 2**

Структурні характеристики частинок оксиду магнію, одержаного при різних температурах деструкції гідромагнезиту

| № зразка | Температура нагріву гідромагнезиту, ˚С | Вміст гідроксидної фази в MgO, % | Розмір частинок, нм | Форма частинок | Параметри комірки, Å | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | MgO | $Mg(OH)_2$ |
| 1 | 490 | MgO – 87; $Mg(OH)_2$ – 13 | 2÷3 | сферична | a = 4,2598±0,0006 | a = 3,149; c = 4,752 |
| 2 | 530 | MgO – 80; $Mg(OH)_2$ – 20 | 5 | сферична | a = 4,2363±0,0002 | a = 3,149; c = 4,752 |
| 3 | 560 | MgO – 100 | 20 | кубічна | a = 4,2236±0,0001 | - |
| 4 | 600 | MgO – 100 | 35 | кубічна | a = 4,2199±0,0001 | - |

реєструється присутність невеликої кількості $Mg(OH)_2$.

Комп'ютерне моделювання, проведене із використанням дифрактометричних даних, показало, що утворені частинки мають сферичну форму і їх розміри складають 2-3 нм.

У температурному інтервалі 160-370 ˚С здійснюється дегідратація та дегідроксилювання матеріалу.

При цьому втрата маси матеріалу становить 19 %. Максимальна швидкість втрати води реєструється при температурі 315 ˚С. На кривій ДТА дегідратаційний процес проявляється ендотермічним ефектом.

Наступний етап деструкції магнезиту супроводжується декарбонізацією матеріалу в температурному інтервалі 370-700 ˚С.

Адсорбція малими частинками оксиду магнію молекул води із повітря за нормальних умов приводить до їх гідратації і утворення 13 % $Mg(OH)_2$.

Нагрів гідромагнезиту до температури 520 ˚С сприяє більш повній кристалізації частинок MgO.

При цьому форма частинок залишається сферичною, однак їх розміри збільшуються до ~ 5 нм. Вміст $Mg(OH)_2$ по відношенню до основної фази зростає до 20 %.

Екзотермічний ефект при температурі 502 ˚С на кривій ДТА можна пояснити якраз вивільненням аморфізованими частинками внутрішньої енергії внаслідок їх коалесценції і кристалізації.

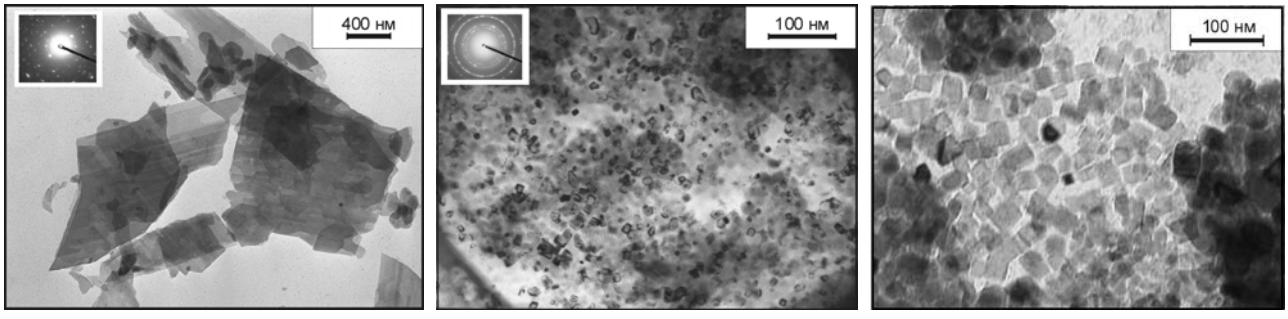
Повна декарбонізація гідромагнезиту в результаті його нагріву до температури 540 ˚С та 600 ˚С забезпечує утворення єдиної фази в порошковому матеріалі, а саме оксиду магнію. Морфологія частинок MgO, сформованих за даних умов, змінюється. Частинки набувають кубічної форми. Їх розміри відповідно становлять 20 нм та 35 нм.

Відсутність фази $Mg(OH)_2$ у прожареному матеріалі засвідчує інертність утворення частинок MgO щодо їх гідратації.

Зображення частинок гідромагнезиту та оксиду магнію, отримані з допомогою трансмісійного електронного мікроскопу, показані на рисунку 3.

За результатами наших досліджень валентні коливання ОН груп в ІЧ спектрі $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$ реєструється при 3649 $см^{-1}$.

Коливання зв'язку ОН молекул структурної води проявляються двома інтенсивними смугами при 3512 $см^{-1}$ та 3446$см^{-1}$ (рис. 4, спектр 1). Адсорбованій воді на поверхні частинок гідро магнезиту належить широка смуга з максимумом при 3012 $см^{-1}$.




**1** **2** **3**

**Рис. 3.** Зображення частинок гідромагнезиту (1) та MgO, одержаних у результаті термодеструкції гідромагнезиту при температурі 560 ˚С (2) та 600 ˚С (3).

Деформаційним коливанням молекул води відповідає смуга при 1651 $см^{-1}$.

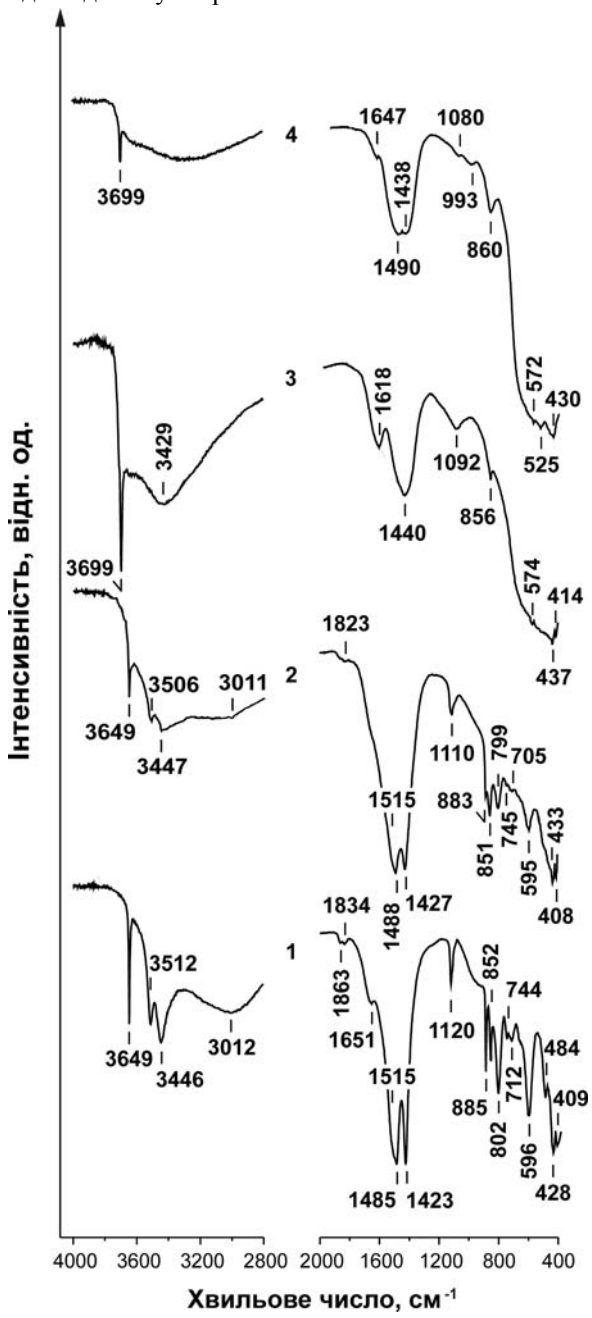



**Рис. 4**. ІЧ спектри гідромагнезиту (1) та матеріалів, одержаних в результаті його нагрівання до температури 300 ˚С (2), 530 ˚С (3) та 560 ˚С (4).

У спектрі гідромагнезиту інтенсивні смуги 1515 $см^{-1}$, 1485 $см^{-1}$ та 1423 $см^{-1}$ належать виродженим асиметричним коливанням карбонатного іона $[CO_3]^{2-}$ [21,23].

Симетричним коливанням зв'язку C = O у карбонатному іоні відповідає смуга при 1120 $см^{-1}$.

Симетричні позаплощинні деформаційні коливання $[CO_3]^{2-}$ іона проявляються смугами при 885 $см^{-1}$, 852 $см^{-1}$ та 802 $см^{-1}$ [21].

Коливання зв'язку Mg–O в спектрі гідро магнезиту реєструються в інтервалі частот 650-400 $см^{-1}$.

Валентним симетричним коливанням магній-кисневого зв'язку належить смуга при 596 $см^{-1}$, а виродженим деформаційним коливанням зазначеного зв'язку – смуги при 484 $см^{-1}$, 428 $см^{-1}$ та 409 $см^{-1}$.

Часткова дегідратація гідрокарбонату при його нагріванні до температури 300 ˚С проявляється в ІЧ спектрах матеріалу зменшенням інтенсивності смуг при 3649 $см^{-1}$ та 3506 $см^{-1}$, 3447 $см^{-1}$, що належить відповідно гідроксильним групам та молекулам води (рис. 4, спектр 2).

Втрата води кристалогідратом обумовлює також незначне зростання частоти асиметричних коливань (смуга 1515 $см^{-1}$, 1488 $см^{-1}$, 1427 $см^{-1}$) і відповідне зменшення частоти симетричних (смуга 1110 $см^{-1}$) та деформаційних коливань карбонатного іона (смуга 863 $см^{-1}$, 851 $см^{-1}$, 799 $см^{-1}$).

У ІЧ спектрі матеріалу, отриманого в результаті повної дегідратації і неповної декарбонізації гідро магнезиту при його нагріванні до температури 530 $см^{-1}$ (рис. 4, спектр 3), реєструються нові смуги, що належить малим частинкам MgO.

Залишок карбонатних іонів у матеріалі проявляється в ІЧ спектрі однією смугою деформаційних коливань при 856 $см^{-1}$, та однією уширеною смугою асиметричних коливань при 1440 $см^{-1}$, а симетричним коливанням $[CO_3]^{2-}$ іона належить смуга при 1092 $см^{-1}$.

Малі частинки MgO, що утворюються в процесі температурної деструкції гідромагнезиту при контакті з атмосферним повітрям сорбують молекули води та $CO_2$. При нормальних умовах сорбована вода обумовлює гідроксилювання поверхні малих частинок, а молекули $CO_2$ формують на їх поверхні карбонатне покриття. Щоб уберегти малі частинки MgO від гідратації та хемосорбції $CO_2$, необхідні спеціальні умови їх зберігання.

У спектрі оксиду магнію, одержаного в результаті повної дегідратації та декарбонізації гідро магнезиту при нагріванні його до температури 560˚С, смуга коливань ОН груп незначна за інтенсивністю (рис. 4, спектр 4). Це обумовлено тим, що частинки MgO розміром $\geq 20$ нм при нормальних умовах не активні щодо трансформації оксиду магнію в $Mg(OH)_2$. Однак наявність у спектрі середніх за інтенсивністю смуг при 1490 $см^{-1}$, 1438 $см^{-1}$ та 860 $см^{-1}$, засвідчують утворення на поверхні частинок карбонатного покриття.

В умовах термопарової обробки в автоклаві при температурі 120 ˚С частинки оксиду магнію з розміром 20-35 нм впродовж 1 години перетворюються у $Mg(OH)_2$.

Частота валентних коливань ОН зв'язку гідроксиду магнію співпадає з частотою коливань гідроксильних групп на поверхні частинок MgO і складає 3699 $см^{-1}$ (рис. 5, спектр 1).

У роботі [22] наявність зазначеної смуги у спектрі $Mg(OH)_2$, одержанного методом осадження в результаті реакційної взаємодії розчину природного кристалогідрату $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (бішофіт) із розчином NaOH, ми пов'язували із коливаннями ОН груп карбоксильних іонів $[HCO_3]^-$, хемосорбованих на поверхні частинок гідроксиду магнію.

Вказане поглинання може бути також обумовлене присутністю в матеріалі інших домішок,

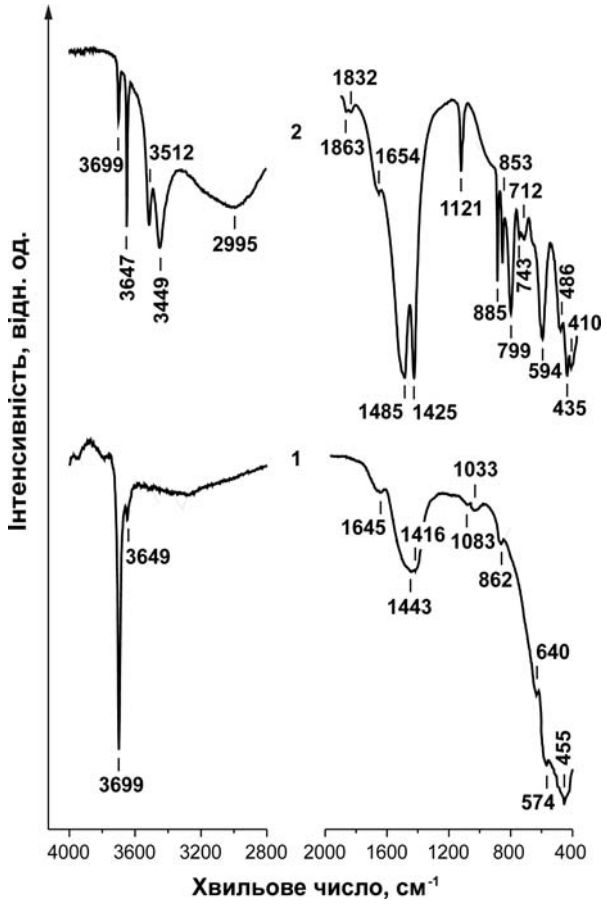



**Рис. 5**. ІЧ спектри $Mg(OH)_2$ (1), отриманого у результаті гідротермальної обробки MgO в автоклаві, та гідромагнезиту (2) реконструйованого в результаті хемосорбції $H_2CO_3$ малими частинками $Mg(OH)_2$.

наприклад, гідроксиду кальцію $Ca(OH)_2$. У спектрі $Ca(OH)_2$ коливання гідроксильних груп проявляються поглинанням при 3645 $см^{-1}$ [24].

Однак наявність у спектрі $Mg(OH)_2$ смуг, що належать $[CO_3]^{2-}$ іонам, та точне співпадання частоти слабкої за інтенсивністю смуги при 3649 $см^{-1}$ із частотою ОН груп гідромагнезиту, дозволяє нам стверджувати, що за нормальних умов у результаті сорбції $CO_2$ із атмосфери повітря або $H_2CO_3$ із водного дисперсійного середовища на поверхні частинок гідроксиду магнію формується плівка, яка за хімічним складом тотожна $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$.

Тепер за аналогією доцільно з'ясувати можливість реконструкції структури гідро магнезиту за рахунок хемосорбції $CO_2$ або $H_2CO_3$ малими частинками $Mg(OH)_2$, одержаними в результаті гідротермальної конверсії MgO.

Структурні дослідження гідротермальної конверсії малих частинок оксиду магнію в $Mg(OH)_2$ підтвердили очікуваний результат.

Після гідратації при температурі 120 ˚С впродовж 1 години дослідного зразка 2 (табл. 2), одержаного в процесі неповної декарбонізації гідромагнезиту (співвідношення $MgO : MgCO_3$ становило ~ 4 : 2), одержаний матеріал активно хемосорбував із водного середовища $H_2CO_3$ і відновлював кристалічну структуру $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$.

ІЧ спектр реконструйованого гідромагнезиту показаний на рис. 5, спектр 2. Можна бачити, що частоти основних коливних мод матеріалу співпадають із коливними модами вихідного гідромагнезиту, що використовувся у якості прекурсора для одержання оксиду магнію.

Здатність малих частинок $Mg(OH)_2$ можна використовувати для очистки повітря від $CO_2$.

## Висновки

Термічна деструкція $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$, яка супроводжується дегідратацією та дегідроксилюванням матеріалу і наступною його декарбонізацією при нагріванні до температури 560 ˚С, приводить до конверсії гідромагнезиту в оксид магнію.

Малі частинки MgO із розміром 2-5 нм, що утворюються в температурному інтервалі 370-540 ˚С за неповної декарбонізації прекурсора, активно адсорбують молекули води із повітряної атмосфери, гідроксилюються і частково трансформуються в $Mg(OH)_2$.

Екзотермічний ефект, що реєструється на диференціально-термічній залежності при температурі 502 ˚С, обумовлений коалесценцією та кристалізацією частинок MgO.

Частинки оксиду магнію одержані в результаті повної декарбонізації прекурсора при нагріванні його до температури 530-560 ˚С, мають кубічну форму. Їх розміри складають 20-35 нм.

Термопарова обробка в автоклаві частинок оксиду магнію супроводжується їх перетворенням в $Mg(OH)_2$.

Сорбція частинками гідроксиду магнію із атмосферного повітря $CO_2$ або із водного дисперсійного середовища $H_2CO_3$ сприяє формуванню на поверхні частинок плівкового покриття, яке за хімічним складом тотожнє $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$.

Малі частинки $Mg(OH)_2$, одержані шляхом неповної декарбонізації гідромагнезиту та наступної автоклавної гідратації утвореного оксиду магнію, активно хемосорбують із водного середовища $H_2CO_3$ і відновлюють кристалічну структуру $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$.

Виявлене явище, пов'язане із реконструюванням кристалічної структури гідромагнезиту в результаті сорбції малими частинками гідроксиду магнію карбонатної кислоти, можна використовувати для очискти повітря від вуглекислого газу.

***Миронюк І.Ф.*** – доктор хімічних наук, проректор з наукової роботи;
***Коцюбинський В.О.*** – кандидат фіз-математ. наук, доцент кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;
***Челядин В.Л.*** – молодший науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;
***Костів І.Ю.*** – кандидат технічних наук, доцент кафедри органічної та аналітичної хімії.
***Джура У.Я.*** – інженер кафедри органічної та аналітичної 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 $Mg(OH)_2$ 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] Е.Н. Подденежный, А.А. Бойко, Д.И. Белый, Л.В. Судник. Керамика и нанокомпозиты на основе оксида магния, формируемые методом жидкофазного спекания // *Матеріали Всеукраїнської конференції за участю іноземних вчених «Хімія, фізика та технологія модифікування поверхні*. Київ, 20-22 травня, 2009. С. 239-240.
[5] H. Hideshi. Heterogeneous Basic Catalysis // *Chem. Rev.*, **95**, pp. 537-558 (1995).
[6] В.П. Чалый. *Гидроокиси металов (Закономерности образования, состав, структура и свойства)*. Наукова думка, Киев. 160 с. (1972).
[7] І.Ф. Миронюк, М.О. Поважняк, В.Л. Челядин. Нові аспекти термічної дегідратації гідроксиду магнію // *ФХТТ*, **5**(3) сс. 533-539 (2004).
[8] Mark A. Shand. *The Chemistry and Technology of Magnesia*. Wiley-Interscience. 266 p. (June 12, 2006).
[9] J.H. Canterford, G. Tsambourakis, B. Lambert. Some observations on the properties of dypingite, $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$, and related minerals // *Mineralogical magazine*, **48**(september) pp. 437-442 (1984).
[10] Shin-Ichi Iwai, Y. Sotome, H. Aoki, H. Morikawa. Reactions of magnesium carbonates by direct x-ray diffraction under hydrothermal conditions // Mineralogical Notes, **56**(march-april) pp. 628-629 (1971).
[11] V. Vágvölgyi, R.L. Frost, M. Hales, A. Locke, J. Kristóf, E. Horváth. Controlled rate thermal analysis of hydromagnesite // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **92**(3), pp. 893-897 (2008).
[12] D. Balzar, N.C. Popa. Analyzing Microstructure by Rietveld Refinement // *The Rigaku Journal*, **22**, pp. 16-25 (2005).
[13] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal. WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis Materials Science Forum // *Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7)*, 2000, p.118-123, Ed. R. Delhez and E.J. Mittenmeijer.
[14] H.P. Klug and L.E. Alexander. *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*. 2nd Ed., Wiley, New York, 966p. (1954).
[15] E.N. Maslen, V.A. Strel'tsova. X-ray study of the electron density in magnesite, $MgCO_3$ // *Acta Crystallographica B.*, **49**, pp. 980-984 (1993).
[16] G.W. Stephan, C.H. MacGillavry. The crystal structure of nesquehonite, $MgCO_3(H_2O)_3$ // *Acta Crystallographica B.*, **28**, pp. 1031-1033 (1972).
[17] B.-N. Liu, X.-T.Zhou, X.-S. Cui, J.-G.Tang. Synthesis of Lansfordite $MgCO_3 \cdot 5H_2O$ and its crystal structure investigation // *Science in China. Serie B*, **33**, pp. 1350-1356.
[18] K. Osaki, Y. Nakai, T. Watanabe. The crystal structure of magnesium formate dihydrate and manganous formate dihydrate // *Journal of the Physical Society of Japan*, **19**, pp. 717-723 (1964).
[19] M. Akao, S.I. Iwai. The hydrogen bonding of artinite // *Acta Crystallographica B.*, **33**, pp. 3951-3953 (1977).
[20] M. Akao, S.I. Iwai. The hydrogen bonding of hydromagnesite // *Acta Crystallographica B.*, **33**, pp. 1273-1275 (1977).
[21] W.B. White. Infrared characterization of water and hydroxyl ion in the basic magnesium carbonate minerals // *The american mineralogist*, **56**(january-february), pp. 46-53 (1971).
[22] 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 // *ФХТТ*, **9**(3), pp. 555-563 (2008).
[23] Zhijian Li. *Novel solid base catalysts for Michael additions. Synthesis, Characterization and Application* / Dissertation, 127 p. (2005).

[24] Y. Hase. Computational study of the solid-state vibrations and force field of magnesium and calcium hydroxides // *J. Braz. Chem. Soc.*, **17**(4), pp. 741-745 (2006).

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

# The Preparation of MgO Nanoparticles Under Thermal Destruction $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$

[1]*Precarpathion National University named after V. Stefanyk, 57 Shevchenko vul., Ivano-Frankivsk, 76025, e-mail: myrif@rambler.ru*

Thermal destruction of $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$, which is accompanied by dehydration and dehydroxidation of the material and its subsequent decarbonization when heating up to 560 ˚C, results in conversion of hydromagnesite into magnesium oxide.

It is found out that MgO small particles with the size of 2-5 nm, which are formed in the temperature interval of 370-540 ˚C when the precursor is not completely decarbonized, actively adsorb water molecules from the air atmosphere, are hydroidixed and partly transformed into $Mg(OH)_2$.

The exothermal effect, which is registered at the differential thermal dependence at the temperature of 502 ˚C, is conditioned by coalescence of MgO small particles.

The magnesium oxide particles received as a result of complete decarbonization of the precursor when heating it up to 530-560 ˚C are cubic. Their size is 20-35 nm.

The thermosteam treatment of magnesium oxide particles in the autoclave is accompanied by their transformation into $Mg(OH)_2$.

Formation of film coating on the surface of the particles results from magnesium hydroxide particles sorbing $CO_2$ from the atmospheric air or $H_2CO_3$ from the dispersion medium results. The chemical composition of this coating is the same as that one of $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$.

It is found out that $Mg(OH)_2$ small particles, received from incomplete decarbonization of hydromagnesite and subsequent autoclave hydration of the formed magnesium oxide, actively chemisorb $H_2CO_3$ from the aqueous medium and restore the crystal structure of $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$.

The discovered phenomenon, which is connected with reconstruction of the crystal structure of hydromagnesite caused by magnesium hydroxide sorbing carbonic acid, can be used for air purification from carbonic acid gas.

**Key words:** hydromagnesite, magnesium oxide, magnesium hydroxide, derivation and graphical analysis, thermal destruction, X-ray structure analysis, IR spectroscopy.