

氢氧化镁的结晶习性研究

向 兰* 金永成 金 涌
(清华大学化工系, 北京 100084)

本文用负离子配位多面体模型探讨了 NaOH 水热介质中 $Mg(OH)_2$ 晶体的结晶习性, 提出了 $Mg(OH)_2$ 的水热改性属溶解-结晶机制、生长基元为 $Mg(OH)_6^{4-}$ 八面体的观点。 $Mg(OH)_2$ -NaOH- H_2O 体系高温热力学计算和电阻在线检测结果间接验证了生长基元论点。理论推导表明: $Mg(OH)_6^{4-}$ 八面体的共棱连接方式决定了 $Mg(OH)_2$ 的结晶习性。

关键词: 氢氧化镁 晶体生长 水热改性
分类号: O614.22 TQ138

关于晶体形态学方面的经典理论较多, 如基于晶体内部结构的 Bravais 定律、对 Bravais 定律进行修正的 BFDH 模型、晶体平衡形态比表面能最低的 Gibbs 定律、晶体生长最快的方向是晶体中化学键最强方向的 PBC 理论等。这些模型虽能较好解释一些晶体的理论生长习性和形貌, 但没有考虑外部生长环境(如温度、压力和溶剂)的变化对晶体形貌的影响, 因此很难解释为何同一晶体在不同环境下表现出不同的结晶习性这一现象^[1,2]。

晶体在不同条件下表现出的结晶形态, 不仅是晶体内部结构在三维空间上的反映, 而且受外部生长环境的影响^[3]。仲维卓等根据配位多面体结晶方位与晶体形态的关系提出了负离子配位多面体模型^[4,5]。该模型认为, 在有溶剂存在的晶体生长体系中存在与晶体结构单元一致的生长基元, 生长基元在晶体的各个晶面上具有不同的联接方式, 联接方式之间的稳定性差异决定了相应晶面的生长速率和晶体的结晶形态。以此为基础, 人们采用各种方法检测了溶液/熔体的结构, 证明确实存在晶体生长基元, 且晶体形貌与负离子配位多面体理论预测相一致^[6-8]。

我们的前期研究工作表明^[9,10], 在氢氧化钠水热体系中对不规则状氢氧化镁进行改性时可获得较好效果, 水热改性后产物, 径厚比减小, 沿 c 轴(厚度)方向生长较快, 形貌由不规则片状变为六方片

状, 初步表明水热处理改变了氢氧化镁晶体的生长习性。在此基础上, 本文进一步从负离子配位多面体模型出发, 探讨了氢氧化钠水热介质中氢氧化镁晶体的结晶习性, 并用高温热力学计算及电阻在线检测手段间接证实了生长基元观点。

1 实验方法

1.1 原料

实验所用氢氧化镁原料来自南风化工集团, 系采用硫化钡与氯化镁反应所得^[9]。原料形貌如图 1 所示, 可见大部分呈不规则片状(直径 $0.3 \sim 2.0 \mu\text{m}$), 有少数粒径 $0.2 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 的微粒, 片状物之间大多呈团聚态, 表观平均粒径为 $14.5 \mu\text{m}$ 。

1.2 水热实验

实验采用内衬聚四氟乙烯的容积为 80mL 的小

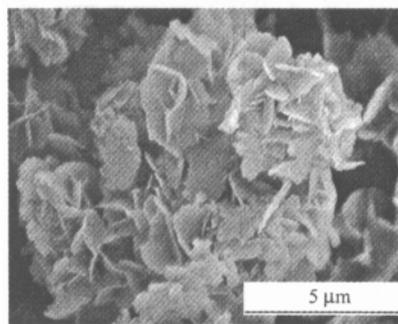


图 1 氢氧化镁原料形貌

Fig. 1 Morphology of the as-received $Mg(OH)_2$

收稿日期: 2003-04-03。收修改稿日期: 2003-06-04。

国家自然科学基金资助项目 (No. 50174532)。

* 通讯联系人。E-mail: xianglan@fotu.org

第一作者: 向 兰, 女, 38 岁, 博士, 副教授; 研究方向: 无机材料的可控制备及表面改性。

型高压釜, 水热釜内置磁力转子, 在磁力搅拌器带动下可快速旋转。采用自动控温仪控制反应温度。

将 3.0g 氢氧化镁及 40mL 一定浓度的氢氧化钠溶液放入聚四氟乙烯容器, 密封后置于高压釜中进行搅拌 (转速 770min^{-1}) 和加热 (升温速度 $6^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$), 温度升至 $140 \sim 200^\circ\text{C}$ 后恒温数小时。反应结束后自然冷却至室温, 过滤、洗涤, 在 105°C 下干燥 16h。

1.3 电阻检测

在聚四氟乙烯容器盖板上设计一个温度插口和两个电极插口, 以在线检测体系温度和电阻。使用碳电极及 1.5V 交流电源 (起稳流作用, 以消除离子定向流动造成的影响) 检测水热体系的电压和电流, 由此算出电阻。

1.4 形貌及粒径分析

用 JSM-6301F 型场发射扫描电镜观测颗粒的形貌。利用拍摄的大量扫描电镜图片直接测试颗粒的一次粒径分布, 对同一样品用于统计测试的颗粒总数不少于 500 个。

2 结果与讨论

2.1 生长基元的理论构型

对 Mg^{2+} 和 OH^- 离子而言, 其鲍林半径分别为 0.065nm 和 0.153nm ^[11], 正、负离子半径比为 0.424, 根据鲍林第一规则, Mg^{2+} 和 OH^- 可形成 $\text{Mg}(\text{OH})_6^{4-}$ 负离子配位八面体结构单元, 其中 Mg^{2+} 居于八面体中心, 6 个 OH^- 位于八面体顶角。根据负离子配位多面体模型, 在溶液中应存在与晶体结构基元一致的生长基元 $\text{Mg}(\text{OH})_6^{4-}$, 生长基元通过不同的连接方式形成有利生长基元团聚体, 促进晶体生长。

2.2 生长基元的实验验证

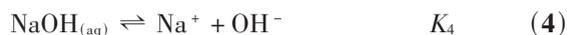
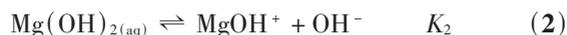
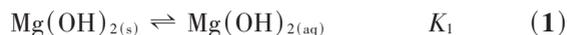
2.2.1 水热环境对 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 形貌的影响

图 2 示出了水热环境对 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 形貌的影响。在纯水介质中制得的水热产物大多呈不规则片状, 与原料比较厚度有所增加, 大部分片状物之间仍呈花瓣状团聚状态 (图 2a); 提高 NaOH 初始浓度或水热温度均可强化改性过程, 促进 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 晶体的生长发育, 形成形貌规则、粒径较为均一的六方片状颗粒 (图 2b ~ e)。

图 3 显示了水热处理时间对 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒径分布的影响。可见随着时间的推移, 小粒径颗粒逐渐减少, 大粒径颗粒所占比例依次增大, 粒径渐呈正态分布。由此推测 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的水热改性过程可能属于溶解 - 结晶机制: 粒径较小的颗粒比表面积较大, 反应活性较高, 因此在水热处理过程中不断溶解, 溶液中的离子形成生长基元 $\text{Mg}(\text{OH})_6^{4-}$ 后再以一定的方式沉积于大颗粒表面, 导致其粒径逐渐长大。

为了解 $\text{Mg}(\text{OH})_{2(\text{saturation})}$ -NaOH- H_2O 体系中平衡组分在水热条件下的变化规律, 采用高温热力学计算软件 HSC^[12]进行了模拟计算。

在 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -NaOH- H_2O 体系中存在如下反应:



不同温度下反应 (1) ~ (5) 的平衡常数结果列于表 1。根据以上数据可算出不同温度及 NaOH 浓度下各组分的平衡浓度分布, 结果列于图 4。计算过程中以浓度代替活度。图 4a 所列数据表明: 溶液中 OH^- 浓度远高于含镁组分 ($\text{Mg}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$ 、

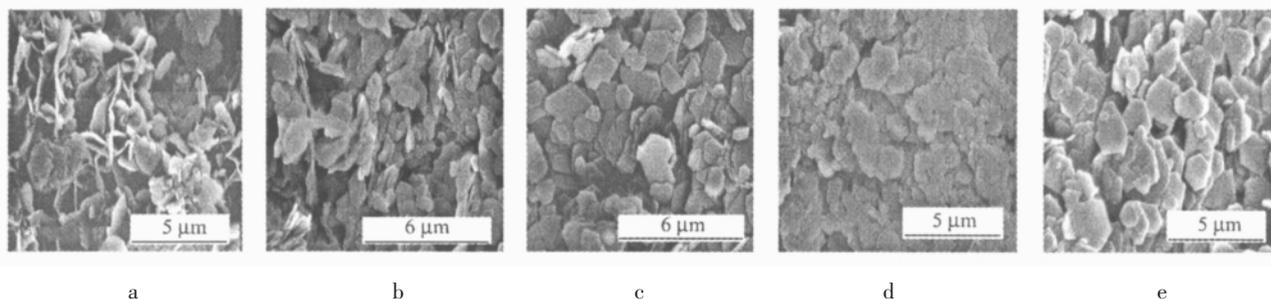


图 2 NaOH 浓度和温度对 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 形貌的影响

Fig. 2 Influence of the NaOH concentration and temperature on the morphology of $\text{Mg}(\text{OH})_2$
 NaOH concentration ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$): a: 0, b: 3.0, c: 5.0, d ~ e: 4.0;
 temperature ($^\circ\text{C}$): a ~ c: 200, d: 140, e: 200; time (min): 240.

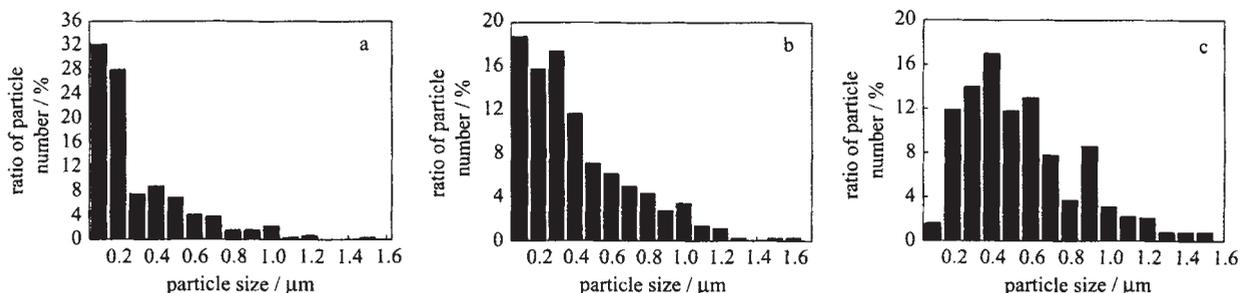


图 3 Mg(OH)₂ 粒径随反应时间的变化

Fig. 3 Variation of the particle sizes of Mg(OH)₂ with the reaction time

time(h): a: 2.0, b: 3.0, c: 4.0; NaOH concentration(mol · L⁻¹): 3.0, temperature(°C): 200.

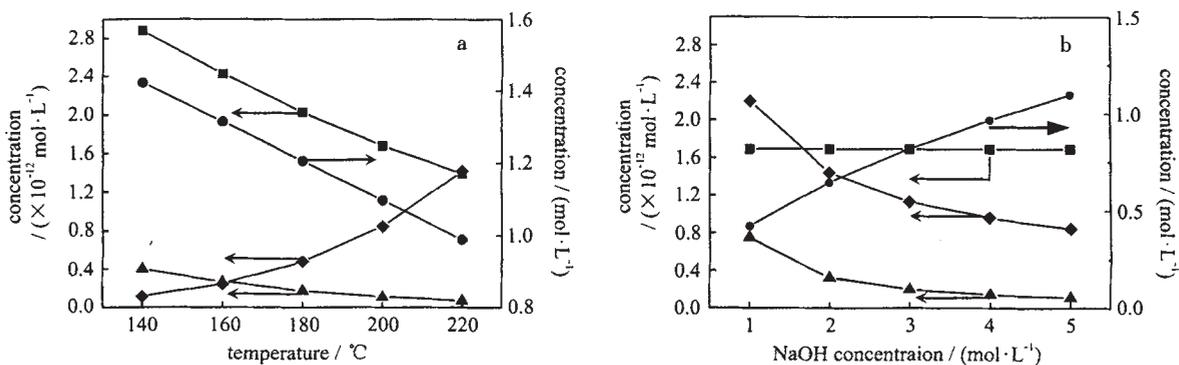


图 4 平衡组分浓度随温度和 NaOH 浓度的变化规律

Fig. 4 Variation of the equilibrium concentrations of the soluble species with temperature (a) and the NaOH concentration (b)

a: NaOH concentration (mol · L⁻¹): 5.0; b: temperature(°C): 200; ■: Mg(OH)_{2(aq)}, ●: OH⁻, ◆: MgOH⁺, ▲: Mg²⁺

表 1 不同温度下反应(1)~(5)的平衡常数^[12]

Table 1 Equilibrium Constants for Reaction (1) ~ (5) at Different Temperatures

T/°C	K ₁	K ₂	K ₃	K ₄	K ₅
140	2.88 × 10 ⁻¹²	5.71 × 10 ⁻²	4.93	5.66 × 10 ⁻¹	1.77 × 10 ⁻¹²
160	2.43 × 10 ⁻¹²	1.33 × 10 ⁻¹	1.44	4.69 × 10 ⁻¹	2.66 × 10 ⁻¹²
180	2.03 × 10 ⁻¹²	2.82 × 10 ⁻¹	4.43 × 10 ⁻¹	3.83 × 10 ⁻¹	3.66 × 10 ⁻¹²
200	1.685 × 10 ⁻¹²	5.52 × 10 ⁻¹	1.44 × 10 ⁻¹	3.08 × 10 ⁻¹	4.64 × 10 ⁻¹²
220	1.39 × 10 ⁻¹²	1.01	4.87 × 10 ⁻²	2.44 × 10 ⁻¹	5.48 × 10 ⁻¹²

MgOH⁺、Mg²⁺) 浓度, 大量的 OH⁻ 可能有利于 Mg(OH)₂ 的水热改性。温度由 140°C 逐渐升至 220°C 时, Mg(OH)_{2(aq)}、Mg²⁺ 及 OH⁻ 浓度均有所下降, 而 MgOH⁺ 浓度急剧上升 (由 1.16 × 10⁻¹⁸ mol · L⁻¹ 增至 1.42 × 10⁻¹² mol · L⁻¹), 由此推测高温下 Mg(OH)₂ 水热改性效果较好的原因可能与 MgOH⁺ 浓度的急剧上升有关。由图 4b 可知: NaOH 浓度由 1.0 mol · L⁻¹ 提高至 5.0 mol · L⁻¹ 时, MgOH⁺ 浓度下降 1 倍左右而 OH⁻ 浓度逐步上升, 此时水热改性效果的改善可能应主要归因于 OH⁻ 的增加。

从晶体生长基元角度考虑, 增加 OH⁻ 或 MgOH⁺

浓度均有利于生长基元 Mg(OH)₆⁴⁻ 的形成, 强化 Mg(OH)₂ 的水热改性。

2. 2. 2 NaOH-Mg(OH)₂-H₂O 体系电阻变化

不同浓度的 NaOH 溶液在水热处理前后的电阻变化示于表 2。由于 OH⁻ 比 Na⁺ 的极限电迁移率高 3 倍左右^[13], 故 NaOH 溶液的导电能力主要取决于 OH⁻。随着 NaOH 浓度的提高, 溶液中 Na⁺ 及 OH⁻ 浓度增大, 致使溶液导电能力提高, 电阻变小; 与同浓度 (3.0 mol · L⁻¹) 氢氧化钠标准溶液比较, 含有 7.5% (m/v) Mg(OH)₂ 的 NaOH 悬浮液具有较大的电阻值, 说明 Mg(OH)₂ 颗粒易于吸附溶液中的 OH⁻, 导致主要导电离子 OH⁻ 量减少, 电阻值增大; 水热改性后 NaOH 悬浮液电阻值有所下降, 这可能与水热处理后 Mg(OH)₂ 颗粒结晶性得到改善, 对 OH⁻ 离子吸附能力降低有关。

NaOH 溶液 (3.0 mol · L⁻¹) 和悬浮液 (3 mol · L⁻¹ NaOH + 7.5% (m/v) Mg(OH)₂) 的电阻值随温度及时间的变化规律示于图 5。对 NaOH 溶液而言, 其电阻随温度的提高而增大, 这是因为随着温度的提高,

表 2 溶液的电阻变化

Table 2 Resistance of NaOH Solutions

NaOH concentration / (mol · L ⁻¹)	1.0	2.0	3.0	3.0 ^a	3.0 ^b	4.0	5.0	6.0
resistance / Ω	4.81	3.93	3.99	4.41	3.97	3.49	3.65	3.68

NaOH slurry containing 7.5% (*m/v*) Mg(OH)₂, a: before hydrothermal treatment,

b: after hydrothermal treatment at 200°C for 240min.

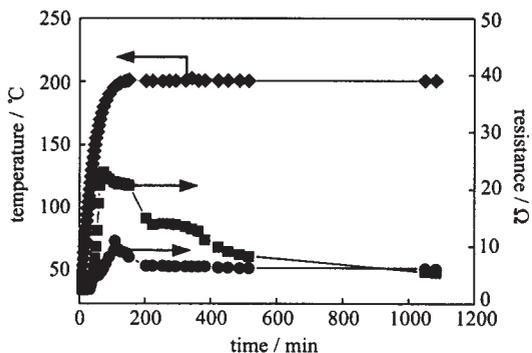


图 5 电阻随时间与温度的变化规律

Fig. 5 Variation of resistance with time and temperature

- : resistance of NaOH solution
- : resistance of NaOH slurry
- ◆: temperature

NaOH 的离解常数降低^[12], 溶液中 OH⁻ 及 Na⁺ 量减少, 电阻增大; 温度恒定为 200°C 后溶液电阻变化不大。

对含有 Mg(OH)₂ 颗粒的 NaOH 悬浮液而言, 温

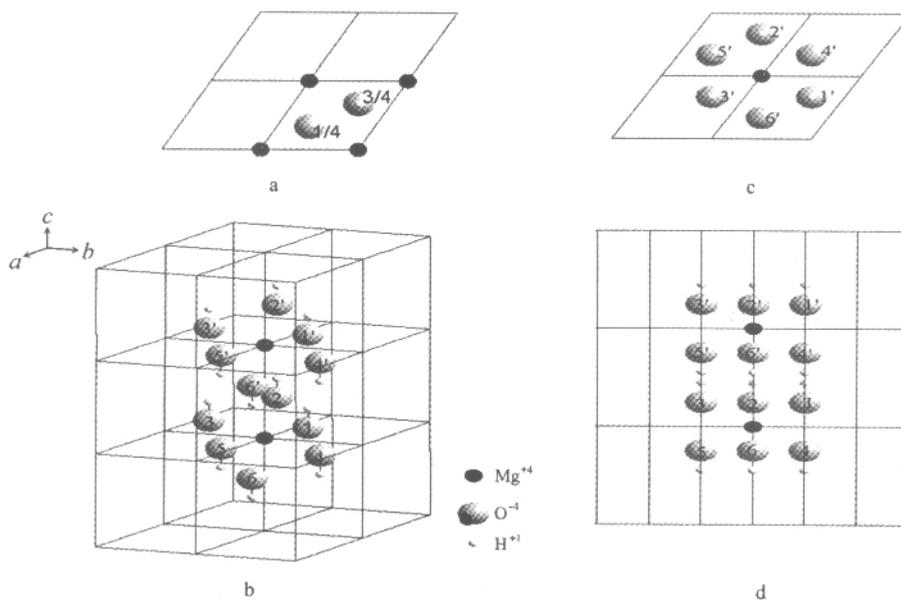
度由室温逐渐升至 100°C 左右时, 溶液电阻急剧增大, 其电阻值明显高于 NaOH 标准溶液的电阻, 对此现象的合理解释是: 由于粒子热运动的强化, 高温高压溶液中 OH⁻ 的减少可能与含镁组分如 Mg(OH)_{2(aq)}、MgOH⁺ 及 Mg²⁺ 形成电迁移率小于 OH⁻ 的离子团(如 Mg(OH)₆⁴⁻ 生长基元)有关。180°C 后悬浮液电阻随时间延长而逐渐降低, 该现象可解释如下: 温度升高或时间延长均有利于形成结晶性较好的氢氧化镁晶体, 降低对溶液中 OH⁻ 的吸附能力, 导致电阻变小。600min 以后溶液电阻趋于稳定, 体系基本达到平衡。

上述结果表明, NaOH 水热介质中 OH⁻ 可能参与了生长基元的形成过程, 生长基元的合理形式为 Mg(OH)₆⁴⁻ 配位多面体。

2.3 Mg(OH)₂ 晶体的形貌学研究

2.3.1 Mg(OH)₂ 晶体结构基元

Mg(OH)₂ 晶体属六方晶系, 其空间群为 D_{3d}³-P₃m1, 具有层状结构, 可用六方晶胞加以描述, 晶体

图 6 Mg(OH)₂ 的结构Fig. 6 Structure of Mg(OH)₂ crystal

- a: crystal cell of Mg(OH)₂, b: space model of Mg(OH)₆⁴⁻ octahedron,
c: projection of Mg(OH)₆⁴⁻ on (0001) plane, d: projection of Mg(OH)₆⁴⁻ on (10 $\bar{1}$ 0) plane.

结构见图 6。图 6a 表明: 每个晶胞有一个 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 菱形的顶角由 Mg^{2+} 离子占据, OH^- 离子位于 Mg^{2+} 离子构成的平面两侧。 Mg^{2+} 周围有 6 个 OH^- 构成 $\text{Mg}(\text{OH})_6^{4-}$ 八面体结构单元, 其中 3 个 OH^- (1'2'3' 或 123) 位于中心 Mg^{2+} 所在平面的上部, 另外 3 个 (4'5'6' 或 456) 位于下部, 其立体分布见图 6b; $\text{Mg}(\text{OH})_6^{4-}$ 八面体在 (0001) 面上的投影为图 6c, 可见负离子配位八面体具有 $\bar{3}$ 轴对称性, 为结构单元; $\text{Mg}(\text{OH})_6^{4-}$ 八面体在 (10 $\bar{1}$ 0) 面上的投影见图 5d, 上下两个 OH^- 离子层呈平行态, 晶体中 $\text{Mg}(\text{OH})_6^{4-}$ 八面体呈分层分布, 在 $c(0001)$ 面上可沿晶轴 a_1 、 a_2 、 a_3 移动, 滑移后上下两层仍保持六方结构特征。

2.3.2 $\text{Mg}(\text{OH})_6^{4-}$ 八面体的结晶方位

根据负离子配位多面体模型, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 晶体中不同晶面的生长速率与生长单元 $\text{Mg}(\text{OH})_6^{4-}$ 八面体在这些面上的连接方式密切相关。 $\text{Mg}(\text{OH})_6^{4-}$ 八面体以顶点、棱和面连接方式形成生长面时, 对应的晶体稳定性依次降低, 生长速度逐渐变小, 这是因为 $\text{Mg}(\text{OH})_6^{4-}$ 八面体以顶点连接时, Mg^{2+} 原子距离相对较大, 斥力较小, 最终生长面由生长速度慢的晶面所包围。图 7 显示了在 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 晶粒中, $\text{Mg}(\text{OH})_6^{4-}$ 八面体的连接情况。

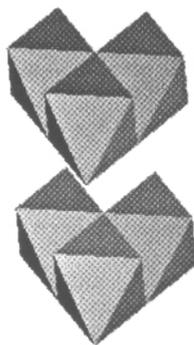


图 7 $\text{Mg}(\text{OH})_6^{4-}$ 八面体的连接

Fig. 7 Connection of $\text{Mg}(\text{OH})_6^{4-}$ octahedrons

图 8 显示 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 晶体中 $\text{Mg}(\text{OH})_6^{4-}$ 八面体结晶方位在 $c(0001)$ 面上的投影。虚线平行四边形表示 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 晶胞在 $c(0001)$ 面上的投影。6 个顶点为 1'-4'-2'-5'-3'-6', 中心原子为 Mg^{2+} 的六边形是 $\text{Mg}(\text{OH})_6^{4-}$ 八面体在 $c(0001)$ 面上的投影。在平行于 (11 $\bar{2}$ 0) 面的方向上, $\text{Mg}(\text{OH})_6^{4-}$ 八面体呈共棱连接方式 (棱为原子 1' 与 6' 之间的线), 生长速度较快; 在平行于 $c(0001)$ 面的方向上, $\text{Mg}(\text{OH})_6^{4-}$ 八面体呈

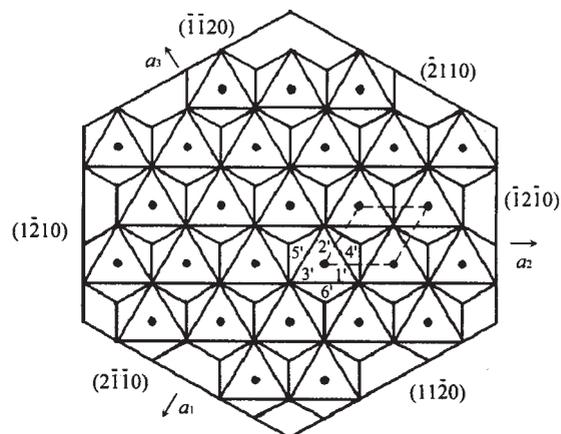


图 8 $\text{Mg}(\text{OH})_6^{4-}$ 八面体在 $c(0001)$ 面上的投影

Fig. 8 Projection of $\text{Mg}(\text{OH})_6^{4-}$ on (0001) plane

面面对应(面 4'5'6' 和 123), 由于氢氧化镁晶体为层状结构, 以面层间方式连接时, Mg^{2+} 之间的距离为 0.477nm, 大于 $\text{Mg}(\text{OH})_6^{4-}$ 八面体以棱连接时的 Mg^{2+} 之间的距离 0.314nm。上述推导与实验结果符合: 氢氧化镁的水热改性产物形貌呈六方片状, 氢氧化镁沿 c 轴(厚度)方向生长较快, 水热改性后产物的径厚比减小。

3 结 论

采用负离子配位多面体模型能较好地解释 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 在 NaOH 水热介质中的结晶习性, 理论推导与实验结果符合。高温热力学计算和电阻在线结果证实: 在 NaOH 水热溶液中进行 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 改性时, OH^- 离子参与了改性过程, 该现象的合理解释是 OH^- 通过与含镁组分结合生成 $\text{Mg}(\text{OH})_6^{4-}$ 八面体生长单元, $\text{Mg}(\text{OH})_6^{4-}$ 的共棱连接方式决定了氢氧化镁的结晶习性。

致谢: 本论文工作得到了南风化工集团股份有限公司的资助, 涉及的 FSEM 和 XRD 检测工作得到了清华大学实验室开放基金的资助, 在此谨表谢意。

参 考 文 献

- [1] ZHANG Ke-Cong(张克从), ZHANG Le(张 乐) *Science and Technology of Crystal Growth*(晶体生长科学与技术), Beijing: Science Press, 1997.
- [2] ZHENG Yan-Qing(郑燕青), SHI Er-Wei(施尔畏), LI Wen-Jun(李汶军), WANG Bu-Guo(王步国) *Wuji Huaxue*

- Xuebao (Chinese J. Inorganic Chem.)*, **1999**, **3**(14), 321.
- [3] ZHONG Wei-Zhuo(仲维卓), HUA Su-Kun(华素坤) *Morphological Study on Crystal Growth (晶体生长形态学)*, Beijing: Science Press, **1999**.
- [4] SHI Er-Wei(施尔畏), ZHONG Wei-Zhuo(仲维卓), HUA Su-Kun(华素坤), YUAN Ru-Lin(元如林), WANG Bu-Guo(王步国), XIA Chang-Tai(夏长泰) *Zhongguo Kexue (Science in China, E)*, **1998**, **2**(28), 37.
- [5] ZHONG Wei-Zhuo(仲维卓), LIU Guang-Zhao(刘光照), SHI Er-Wei(施尔畏) *Zhongguo Kexue (Science in China, B)*, **1994**, **4**(24), 349.
- [6] ZHONG Wei-Zhuo(仲维卓), HUA Su-Kun(华素坤) *Rengong Jingti Xuebao (J. Synthetic Crystals)*, **1997**, **26**(3~4), 188.
- [7] ZHONG Wei-Zhuo(仲维卓), HUA Su-Kun(华素坤), TANG Ding-Yuan(唐鼎元), ZHAO Qing-Lan(赵庆兰) *Jiegou Huaxue (Chinese J. Struct. Chem.)*, **1995**, **14**(5~6), 463.
- [8] ZHANG Ke-Cong(张克从), CHEN Li-Fang(陈立舫), WANG Xi-Min(王希敏) *Beijing Gongye Daxue Xuebao (J. Beijing Polytechnic Univ.)*, **1994**, **20**(4), 1.
- [9] JIN Yong-Cheng(金永成), XIANG Lan(向 兰), JIN Yong(金 涌) *Haihuayan Yu Huagong (Sea-Lake Salt and Chem. Ind.)*, **2002**, **31**(1), 1.
- [10] JIN Yong-Cheng(金永成) *Thesis for the Masterate of Tsinghua University*, **2002**.
- [11] YIN Yong-Jia(印永嘉) *Handbook of Chemistry in University (大学化学手册)*, Jinan: Shandong Science and Technology Press, **1985**, p28.
- [12] Outokumpu Research Oy *HSC Chemistry*, Finland, **1993**.
- [13] ZHU Wen-Tao(朱文涛) *Physical Chemistry (2) (物理化学(2))*, Beijing: Tsinghua University Press, **1995**, p8.

Study on the Growth of Magnesium Hydroxide Crystals

XIANG Lan* JIN Yong-Cheng JIN Yong

(Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

The growth of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ crystals in NaOH hydrothermal solution was studied by the theoretic model of anion coordination polyhedra of growth units. The experimental results and the theoretical analysis indicated that the hydrothermal modification of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ was carried out via dissolution-crystallization route and octahedral $\text{Mg}(\text{OH})_6^{4-}$ was the growth units of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ crystals, which was supported further by the thermodynamic calculation results in $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ system at elevated temperature and the variation of electronic resistance of hydrothermal solution. The linkage of octahedral $\text{Mg}(\text{OH})_6^{4-}$ in edge direction produced $\text{Mg}(\text{OH})_2$ crystals with the highest stability, which determined the final morphology of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ crystals.

Keywords: magnesium hydroxide growth of crystals hydrothermal modification