

# 滴定过程控制 $Mg(OH)_2$ 晶体粒径和形貌

郑敏珠, 卢晗锋, 刘华彦, 陈银飞

(浙江工业大学化学工程与材料学院, 绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地, 杭州 310014)

**摘要:** 以氯化镁为镁源, 氨水为沉淀剂, 分别采用正向、反向和双向三种滴定过程制备  $Mg(OH)_2$ , 通过监测溶液动态 pH 值变化, 并引入晶体生长驱动力指标  $S$  (镁与氢氧根离子积与容度积的比值取对数) 来定量表示溶液滴定过程中动态过饱和度变化, SEM 和 XRD 表征  $Mg(OH)_2$  的结构和形貌。结果表明, 正向滴定过程合成的  $Mg(OH)_2$  晶粒大小混杂 (100~600 nm), 反向滴定合成的晶粒偏小 (200 nm 左右), 双向滴定合成的晶粒粒径分布集中 (400 nm 左右)。引入的  $S$  值较能准确地描述  $Mg(OH)_2$  成核和晶体生长的规律, 不同的滴定过程有不同的  $S$  值变化规律。联系  $S$  值的变化和晶体粒径的分布, 认为  $S > 0$  时晶体成核占主导,  $S < 0$  时晶体生长占主导。通过动态控制溶液  $S$  值的动态变化, 可以目的性地控制  $Mg(OH)_2$  晶体的结构和形貌。

**关键词:** 氢氧化镁; 滴定过程; 晶体形貌; 粒径

中图分类号: TQ132

文献标识码: A

文章编号: 1000-985X(2008)05-1249-06

## Morphology and Size Control of the $Mg(OH)_2$ Crystals by Different Titration Manner

ZHENG Min-zhu, LU Han-feng, LIU Hua-yan, CHEN Yin-fei

(State key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry Synthesis Technology, College of Chemical Engineering and Material Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

(Received 6 January 2008, accepted 28 April 2008)

**Abstract:** Magnesium hydroxide was prepared by ordinal-titration method, reverse-titration method and double-titration method. pH of the solution was controlled during the titration process, and  $S$  value which point to the growth of  $Mg(OH)_2$  crystal force was used to show the dynamic variation of supersaturation in quantity. The samples were characterized by scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD). The results show that the  $Mg(OH)_2$  by ordinal-titration was made up of the larger particle (600 nm) and smaller (~100nm), while the particle size was decreased to 200 nm by reverse-titration, and centered at 400 nm by double-titration.  $S$  value was obviously different in the three titration processes, and it could be used to describe the growth of  $Mg(OH)_2$  crystal more exactly. Compared the  $S$  value with the particle size distribution of  $Mg(OH)_2$ , it can be inferred that when  $S > 0$ , nucleation is dominant,  $S < 0$ , growth is dominant. Therefore, the morphologies and sizes of  $Mg(OH)_2$  could be controlled by tuning the  $S$  value.

**Key words:**  $Mg(OH)_2$ ; titration process; crystal morphology; particle size

收稿日期: 2008-01-06; 修订日期: 2008-04-28

基金项目: 浙江省科技厅重点资助项目 (No. 2006C21079)

作者简介: 郑敏珠 (1983-), 女, 浙江省人, 硕士。

通讯作者: 陈银飞, 教授。E-mail: yfchen@zjut.edu.cn

# 1 引 言

氢氧化镁具有抑烟、无毒、阻燃、热稳定性高等特点,被认为是较好的无卤、环境友好阻燃剂<sup>[1-11]</sup>。而氢氧化镁的微观晶体形貌决定了其表面物理化学性能,阻燃级氢氧化镁对晶体形貌具有特殊要求<sup>[12-17]</sup>,因此氢氧化镁结构和形貌控制成为制备阻燃型氢氧化镁的关键。L V 等人<sup>[18]</sup>通过调节合成温度和浓度,制备得到针状、片状、棒状纳米氢氧化镁。陈志航<sup>[19]</sup>探讨了不同浓度氯化钠底液在双滴定过程中晶体粒径变化,认为随着氯化钠浓度增加,晶体结构更完整,分散性能提高。向兰<sup>[20]</sup>等人研究了在不同碱液浓度水热条件下,  $Mg(OH)_2$  晶体是小颗粒溶解结晶在大颗粒上的过程,认为增加碱液浓度有利于非极性(001)面的暴露。

目前大多研究采用改变静态的初始条件(如合成温度、碱液浓度、镁盐种类等)来控制  $Mg(OH)_2$  晶体结构和形貌<sup>[21]</sup>,对于合成动态过程的研究比较少。实际上碱液和镁盐溶液沉淀生成  $Mg(OH)_2$  过程中,溶液中过饱和度是不断变化的,而  $Mg^{2+}$  和  $OH^-$  离子相对浓度也是不断变化的,这些是直接影响晶体成核和生长速率的关键因素。有必要研究动态合成过程中过饱和度以及  $Mg^{2+}$  和  $OH^-$  相对浓度对  $Mg(OH)_2$  晶体成核和生长的影响。本文采用三种不同的动态的物料滴定方式,并监控滴定过程中 pH 值的变化,通过计算溶液在滴定过程中晶体生长驱动力的指标 S 值,联系溶液中 S 值变化曲线和晶体形貌的关系,探讨了  $Mg(OH)_2$  晶体生长规律。

## 2 实 验

### 2.1 合成过程

正向滴定:配制质量分数为 1.5 mol/L 的氯化镁溶液和 2.85 mol/L 的氨水溶液,水浴 40℃ 恒温,搅拌下以 5.6 ml/min 的速度将氨水滴加到镁盐溶液中,控制滴定终点 pH 值为 9.5,反应结束陈化 1h,过滤洗涤至无氯离子,放入 250 ml 反应釜中 200℃ 水热 4 h,样品冷却,过滤,在 110℃ 下干燥 10 h, 标号:MH-A

双向滴定:配制 1.5 mol/L 镁盐溶液和 5.5 mol/L 氨水溶液,水浴恒温 40℃,搅拌下分别以 2 ml/min 的速度把镁盐和氨水溶液同时滴加至 200 ml 的衬底溶液中(pH=10.3 的氨水溶液),控制滴定终点 pH 值为 9.5,与正向滴定相同的条件下陈化、过滤洗涤、水热、干燥。标号:MH-AB

反向滴定:配制质量分数为 1.5 mol/L 镁盐和 2.85 mol/L 氨水溶液,水浴恒温 40℃,搅拌下以 2 ml/min 速度把镁盐滴加到氨水溶液中,控制滴定终点 pH 值为 9.5,与正向滴定相同的条件下陈化、过滤洗涤、水热、干燥。标号:MH-B

### 2.2 溶液动态晶体生长驱动力 S 值计算

在一定的热力学条件下,溶液的过饱和度可以表示晶体生长的推动力,但是却无法特定地衡量  $Mg^{2+}$  和  $OH^-$  离子各自浓度变化对晶体生长的影响。这里引用 S 值(如式 1)来表示溶液动态过饱和度和  $Mg^{2+}$  和  $OH^-$  离子各自浓度的变化。

$$S = \log \frac{[Mg^{2+}] \cdot [OH^-]}{K_{sp}} \quad (1)$$

式(1)中  $K_{sp}$  取 40℃ 时氢氧化镁浓度积 ( $5.32 \times 10^{12}$ );  $OH^-$  离子浓度直接用所测的动态 pH 值计算,  $Mg^{2+}$  浓度采用瞬间值,也就是某个时间段(1 s),一定体积( $V_t$ )的滴加液(体积量由滴加速度决定)滴加到底液后  $Mg^{2+}$  的浓度。

### 2.3 样品表征

pH 值由上海精密科学仪器有限公司生产的雷磁 pH S-3C 测定;晶体的形貌由日本 Hitachi 的 JSM-6301F 型场发射扫描电镜(加速电压 15 kV)表征(放大倍数分别为 50000, 25000),颗粒尺寸大小分布通过计算 200 颗  $Mg(OH)_2$  粒子进行统计平均;样品的晶相由 Thermo ARL SCINTAG X'TRA 型 X 射线多晶衍射仪(D/max-RB)分析,  $CuK\alpha$  射线(45 kV, 40 mA,  $\lambda = 0.154056$  nm),测试范围 10~85°,扫描速度 0.04 °/s

## 3 结果与讨论

### 3.1 氢氧化镁晶体形貌表征

图 1 给出了三种滴定过程所合成的  $Mg(OH)_2$  晶体形貌, 可以看出,  $Mg(OH)_2$  形貌存在较大的差异。正向滴定合成的 MH-A (见图 1A) 呈不规则六方片状, 部分颗粒为椭圆形, 大小颗粒交错分布, 颗粒分散性较好; 双向滴定合成 MH-AB (见图 1B) 片状比较规整, 厚度较薄, 颗粒尺寸分布较均匀; 反向滴定合成 MH-B (见图 1C) 六方片状规则, 颗粒尺寸较为集中, 但出现部分颗粒粘连现象。

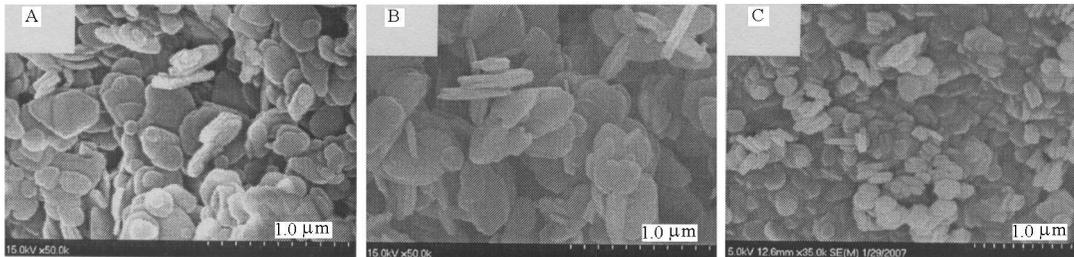


图 1  $Mg(OH)_2$  的 SEM 图

Fig 1 SEM image of  $Mg(OH)_2$ , (A)MH-A; (B)MH-AB; (C)MH-B

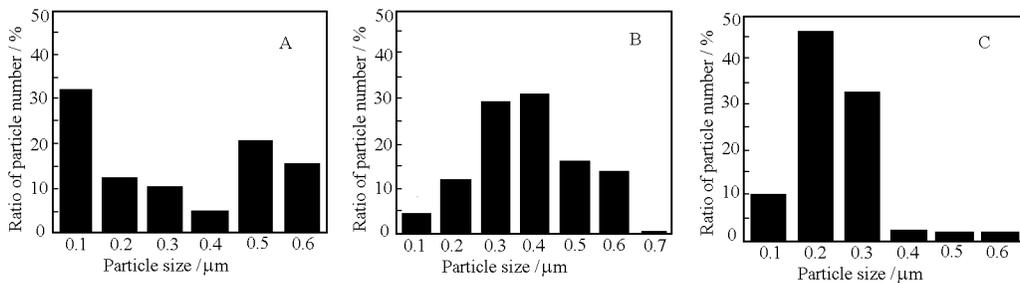


图 2  $Mg(OH)_2$  粒径分布

Fig 2 Distribution of the particale sizes of  $Mg(OH)_2$ , (A)MH-A; (B)MH-AB; (C)MH-B

图 2 给出了三种  $Mg(OH)_2$  样品的粒径分布。MH-A (见图 2A) 粒径分布出现两个极端, 35% 的颗粒集中在 100 nm, 45% 的颗粒主要集中在 500~600 nm。MH-AB (见图 2B) 比 MH-A 粒径分布趋向集中, 小颗粒 (100 nm 左右) 减少, 大颗粒 (大于 500 nm) 也减少, 75% 的颗粒分布在 300~500 nm 之间; MH-B (见图 2C) 粒径最小, 分布最集中 (80% 的颗粒分布在 200~300 nm), 并且厚度有所增加。三种  $Mg(OH)_2$  样品形貌和粒径出现如此大的差异, 可能是由于不同的滴定过程, 溶液阶段性过饱和度不同所造成的。

### 3.2 氢氧化镁晶相结构

图 3 为  $Mg(OH)_2$  的 XRD 谱图, 可以看出, 三种  $Mg$

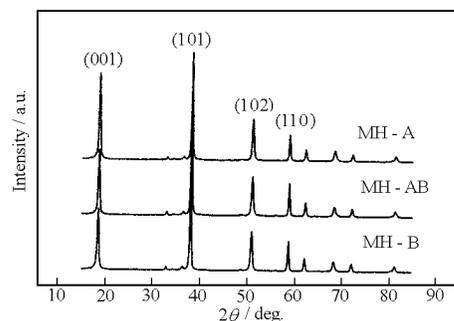


图 3  $Mg(OH)_2$  的 XRD 图

Fig 3 XRD of  $Mg(OH)_2$

(OH)<sub>2</sub> 样品的谱图与标准谱图 JCPDS(07-0239)基本一致。由表 1 可知,以 (001)面计算的平均晶粒尺寸在 21 nm 左右,以 (101)面尺寸计算的平均晶粒尺寸在 24 nm 左右,三种样品的晶粒尺寸没有明显的区别。但通过比较 (001)面与 (101)面峰强的比值,发现 MH-A 的  $I_{001}/I_{101}$  (比值为 0.8098)明显要大于 MH-AB(0.5746)和 MH-B (0.5625)。根据文献 [22], Mg(OH)<sub>2</sub> 的 (001)面的极性较弱, (101)面的极性较强。由此可知,相比较于 MH-AB 和 MH-B, MH-A 的非极性面要暴露得更多,晶体分散性也更好,与 SEM 图结果一致。

表 1 Mg(OH)<sub>2</sub> 特征峰强及 X 射线半峰宽

Table 1 The intensity and half widths of XRD peaks of Mg(OH)<sub>2</sub>

Samples	$I_{001}/I_{101}$	Half widths of the (001) peak (nm)	Half widths of the (101) peak (nm)
MH-A	0.8098	21.7562	24.7196
MH-AB	0.5746	21.6330	24.7560
MH-B	0.5625	21.1913	24.5789

### 3.3 Mg(OH)<sub>2</sub> 动态晶体生长模型的讨论

结晶包括成核和晶体生长两个过程,它既是热力学相变过程,同时又涉及晶体生长动力学。在成核的相变过程中,需要一定的相变驱动力,过饱和度是溶液中生成纳米晶的相变驱动力。与此同时,在一定的温度条件下,过饱和度和溶液中离子相对浓度同样是影响晶体生长和形貌(即不同晶面生长速度)的重要因素。在不同的阶段控制不同的过饱和度和离子浓度,可以协调各阶段的成核和长大速度,使成核和长大过程得到一定程度的分开。引入晶体生长驱动力  $S$  值来定量的表示溶液过饱和度和溶液离子相对浓度。

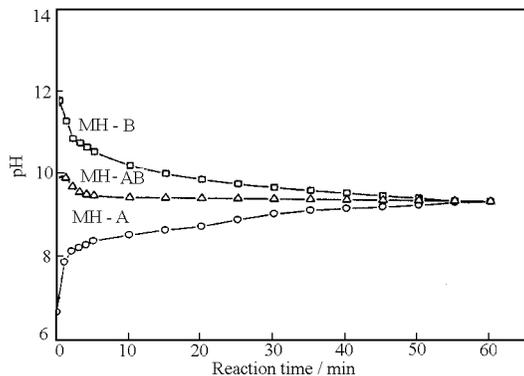


图 4 不同滴定过程 pH 值的动态变化

Fig 4 Variation of pH in different titration process

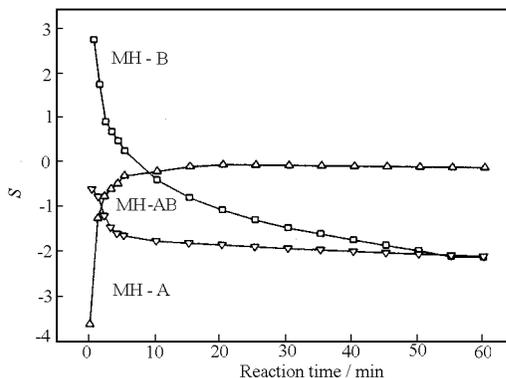


图 5 不同滴定过程 S 值变化

Fig 5 Variation of S in different titration process

图 4 为不同滴定过程中溶液 pH 值变化。正向滴定、双向滴定、反向滴定过程的初始 pH 值分别为 11.80、10.28 和 6.67, 滴定 60 min 后, 控制最后的 pH 值为 9.5。通过溶液 pH 值和瞬间  $Mg^{2+}$  浓度计算各个阶段晶体生长驱动力指数  $S$  (如图 5 示), 由图可知, 三种滴定方式  $S$  值的变化过程与 pH 值的变化是不同的。正向滴定过程  $S$  值反应初期变化较快, 5 min 之内从起始 -3.6 便增加到 0, 其后  $S$  值保持在 0 左右; 双向滴定过程  $S$  值缓慢下降 (从 -0.58 下降至 -2.0); 反向滴定过程  $S$  值从 2.8 开始一直下降, 60 min 后下降至 -2.0。

在正向滴定中, 起始  $Mg^{2+}$  浓度高,  $OH^-$  离子浓度低, 所计算得到的  $S$  值较小, 在初始阶段,  $Mg(OH)_2$  成核数量较少, 晶体生长占主导, 易生成大粒径的颗粒。而在滴定过程中  $S$  值上升, 成核速率增加, 导致生成小颗粒, 因此从 SEM 图观察到大小颗粒夹杂的氢氧化镁晶粒。在双向滴定中, 起始  $Mg^{2+}$  和  $OH^-$  离子浓度相似, 溶液  $S$  值变化不大, 晶体成核和生长速率维持恒定, 生成的颗粒粒径较大且分布较为集中。而在反向滴定过程中, 起始  $Mg^{2+}$  浓度小,  $OH^-$  离子浓度大, 溶液  $S$  值较大, 生成大量小晶核, 随着  $S$  值的减小, 前期生成的大量小晶核成为后期晶体生长的品种, 因此生成的颗粒粒径小且非常集中。图 6 表示了三种滴定过程  $Mg(OH)_2$  晶体的生长过程。联系  $S$  值的变化和晶体粒径的分布, 我们认为, 当  $S > 0$  时晶体成核占主导,  $S < 0$  时晶体

生长占主导。

### 3.4 初始碱液对晶体形貌的影响

上文讨论了三种滴定方式  $Mg(OH)_2$  成核和生长的规律, 为验证这个规律, 同时考察了静态初始碱液浓度变化对  $Mg(OH)_2$  生长的影响。图 7 分别给出了反向滴定过程中, 相同镁盐浓度, 氨水浓度分别为 3 mol/L, 1.5 mol/L, 0.75 mol/L (体积维持不变) 合成  $Mg(OH)_2$  的 SEM 图。发现随着碱液浓度不断的减小, 生成颗粒六方片状变得规整。图 8 统计了不同的碱液浓度合成的  $Mg(OH)_2$  粒径分布图, 随着碱液浓度减小, 出现了颗粒增大的趋势, 在  $C_{MgCl_2} / C_{NH_3 \cdot H_2O}$  比为 1、2、4 时, 粒径分布分别集中在 100~200 nm、200~300 nm、300~400 nm。这是由于在反向滴定过程中, 碱液浓度的降低, 相对  $Mg^{2+}$  离子浓度增加, 晶体生长驱动力  $S$  也随之变小, 有利于晶体的生长, 从而使得晶体粒径变大, 达到  $Mg(OH)_2$  晶粒可控的目标。

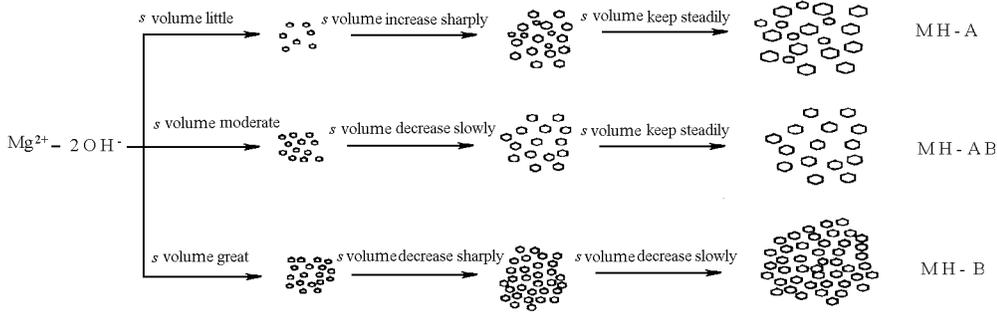


图 6  $Mg(OH)_2$  晶体的动态生长机理示意图

Fig 6 Schematic drawing of growing mechanism of  $Mg(OH)_2$

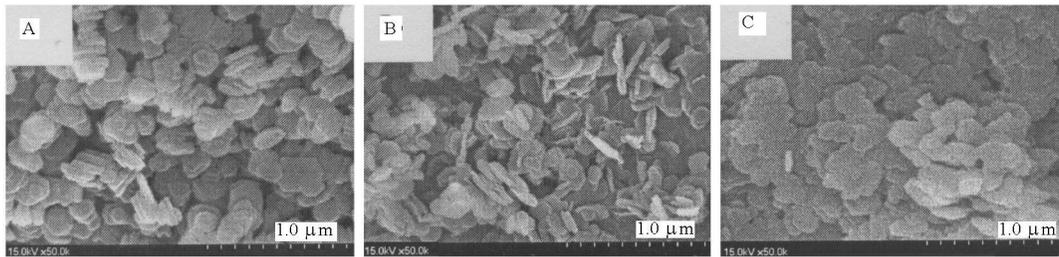


图 7 不同  $C_{MgCl_2} / C_{NH_3 \cdot H_2O}$  的  $Mg(OH)_2$  SEM 图

Fig 7 SEM image of  $Mg(OH)_2$  in different  $C_{MgCl_2} / C_{NH_3 \cdot H_2O}$ , (A)  $C_{MgCl_2} / C_{NH_3 \cdot H_2O} = 1/1$ ;

(B)  $C_{MgCl_2} / C_{NH_3 \cdot H_2O} = 2/1$ ; (C)  $C_{MgCl_2} / C_{NH_3 \cdot H_2O} = 4/1$

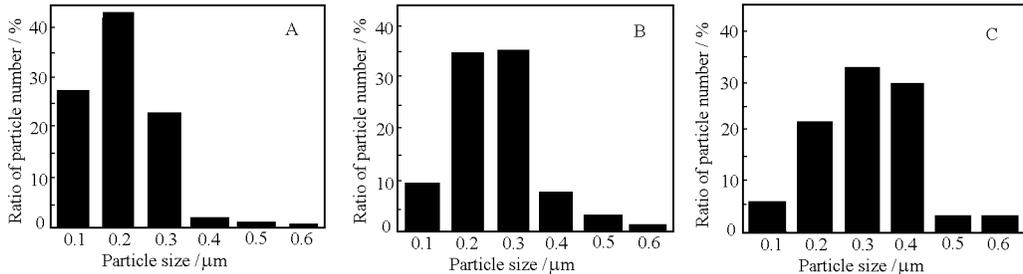


图 8 不同  $C_{MgCl_2} / C_{NH_3 \cdot H_2O}$  合成  $Mg(OH)_2$  的粒径分布

Fig 8 Variation of the particule sizes of  $Mg(OH)_2$  in different  $C_{MgCl_2} / C_{NH_3 \cdot H_2O}$ ,

(A)  $C_{MgCl_2} / C_{NH_3 \cdot H_2O} = 1/1$ ; (B)  $C_{MgCl_2} / C_{NH_3 \cdot H_2O} = 2/1$ ; (C)  $C_{MgCl_2} / C_{NH_3 \cdot H_2O} = 4/1$

## 4 结 论

采用正向、反向和双向的滴定过程可以合成具有不同结构和形貌的氢氧化镁,引入的晶体生长驱动力指标  $S$  值可以较好地解释三种滴加过程中  $Mg(OH)_2$  晶体的成核和生长规律,当溶液中  $S$  值越小,晶体生长速度越大;当  $S$  值越大,溶液中晶体成核速度越大。通过控制溶液  $S$  值的动态变化,可以目的性地控制  $Mg(OH)_2$  晶体的结构和形貌,合成出适合不同高分子材料的  $Mg(OH)_2$  阻燃剂。

## 参 考 文 献

- [1] XU W S, ZHANG Y. Research Progress of Novel Inorganic Fire Retarding Agent[J]. Jiangsu Chemical Industry, 2002, **30**(4): 20-22.
- [2] GUO R X. The Development of Fire Retardant[J]. Fine and Applied Chemicals 1999, (15): 13-16.
- [3] Sangcheolk. Flame Retardancy and Smoke Suppression of Magnesium Hydroxide Filled Polyethylene[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics 2003, **41**(9): 936-944.
- [4] Homsby P R, Wang J, Rothon R, et al. Thermal Decomposition Behaviour of Polyamide Fire-retardant Compositions Containing Magnesium Hydroxide Filler[J]. Polymer Degradation and Stability, 1996, (51): 235-249.
- [5] XIANG L, WU H J, JIN Yong. Review of the Preparation Technology of Flame Retardant Type Magnesium Hydroxide[J]. Sea-Lake Salt and Chemical Industry, 2001, **30**(5): 1-4.
- [6] Rothon R N, Homsby P R. Flame Retardant Effect of Magnesium Hydroxide[J]. Polymer Degradation and Stability, 1996, (54): 383-385.
- [7] XIANG L, LIU F, JIN Y C, et al. The Influence of Solution on Hydrothermal Modification of  $Mg(OH)_2$  [J]. Sea-Lake Salt and Chemical Industry, 2002, **31**(4): 24-29.
- [8] LI Z Q, XIANG L, WEI F. Hydrothermal Formation of Magnesium Hydroxide Sulfate Whiskers[J]. Haihuan Sea-Lake Salt and Chemical Industry, 2003, **33**(2): 1-4.
- [9] Ding Y, Zhang G T, Wu H, et al. Nanoscale Magnesium Hydroxide and Magnesium Oxide Powders: Control over Size, Shape, and Structure via Hydrothermal Synthesis[J]. Chem. Mater., 2001, **13**: 435-440.
- [10] YU J C, XU L Z, et al. Synthesis and Characterization of Porous Magnesium Hydroxide and Oxide Nanoplates[J]. Phys. Chem. B, 2004, **108**: 64-70.
- [11] LU J P, QIU L Z, et al. [J]. Nanotechnology, 2004, (15): 1576-1581.
- [12] Venkatesh S, Shrinure Anand S, et al. [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2005, **44**: 5500-5507.
- [13] Henrist C, Mathieu J P, Vogels C, Rulmont A, et al. [J]. Cryst. Growth, 2003, (249): 321-330.
- [14] LI Z Q, WU Q L, XIANG L, et al. Hydrothermal Modification of Flame Retardant  $Mg(OH)_2$  Synthesized via  $NH_3 \cdot H_2O$  Route in a Large-scale Experimental Setup[J]. Sea-Lake Salt and Chemical Industry, **33**(6): 12-15.
- [15] ZHOU Z Z, CAI W Y, ZHU Y H, et al. Crystallography [M]. Zhejiang University Press, 1997.
- [16] ZHENG Y F, YUE L H, JIN D L, et al. The Characteristic of  $Mg(OH)_2$  Crystallite in Hydrothermal Condition[J]. Chin. J. Inorg. Chem., 2003, **19**(6): 636-640.
- [17] JIN Y C, XIANG L, JIN Y. Synthesis of  $Mg(OH)_2$  Particles via Decomposition of Hydrosulfide Compound and Hydrothermal Treatment[J]. Sea-Lake Salt and Chemical Industry, 2002, **31**(1): 1-4.
- [18] LU J P, QIU L Z, QU B J, et al. Controlled Growth of Three Morphological Structures of Magnesium Hydroxide Nanoparticles by Wet Precipitation Method [J]. Cryst. Growth, 2004, **267**(3-4): 676-684.
- [19] CHEN Zhi-Yang, XIANG Lan, ZHANG Yin-Cai, et al. Preparation of Highly Dispersed  $Mg(OH)_2$  Nanoplates via Double Injection hydrothermal Method[J]. Chin. J. Inorg. Chem., 2006, **22**(6): 1062-1066.
- [20] XIANG Lan, JIN Yong-cheng, JIN Yong. Study on the Growth of Magnesium Hydroxide Crystals [J]. Chin. J. Inorg. Chem., 2003, **8**(8): 837-841.
- [21] Li Zhi-Qiang. Preparation of Magnesium Hydroxide Flame Retardant via  $MgCl_2 \cdot NH_3 \cdot H_2O$  Synthesis and Hydrothermal Modification Treatment Methods[J]. Journal of Beijing University Aeronautics and Astronautics, 2006, **6**(6): 662-666.
- [22] WU Hui-Jun, XIANG Lan, JIN Yong-Chen, et al. Preparation of Highly Dispersed  $Mg(OH)_2$  Powders and Influence Factors[J]. J. Inorg. Mater., 2004, **19**(5): 1181-1185.