

文章编号: 0465-7942(2004)03-0073-05

## 用乙二醇为介质制备纳米氧化镁

吴 山 郑兴芳 陈继新 曾海生 关乃佳

(南开大学 新催化料科学研究所,南开大学-天津大学 联合研究院,天津 300071)

**摘要:** 用乙二醇为溶剂,  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  为前驱物盐,  $NaOH$  和  $Na_2CO_3$  水溶液为沉淀剂, 制备纳米  $MgO$  粉体, 对样品进行了 XRD、TEM、SEM 表征. 结果发现, 煅烧前的沉淀物分别为纳米  $Mg(OH)_2$  和  $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$ , 此沉淀物在  $430\text{ }^\circ\text{C}$  和  $530\text{ }^\circ\text{C}$  煅烧 1.5 h, 均得到晶粒较细、比表面积较大的纳米  $MgO$  粉体, 其中最小晶粒尺寸和最大比表面积值分别为  $5.2\text{ nm}$  和  $259.8\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . 由  $Mg(OH)_2$  分解得到的是重质  $MgO$ , 由  $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$  分解得到的是轻质  $MgO$ , 且制得的  $MgO$  均保持了与相应沉淀物相似的形貌.

**关键词:** 氧化镁; 制备; 晶粒大小; 比表面积; 乙二醇

**中图分类号:** O611.62

**文献标识码:** A

### 0 引 言

氧化镁是镁系列化合物在工业中重要的物质, 尤其是纳米氧化镁粉体, 因其独特的体积效应和表面效应, 而具有广泛和重要的应用价值, 如可作为化妆品、油漆、纸张的填充材料<sup>[1]</sup>, 细晶陶瓷材料的烧结助剂和稳定剂<sup>[2]</sup>, 催化剂的载体<sup>[3]</sup>, 催化剂<sup>[4]</sup>等等, 这方面的报道较多. 目前, 制备纳米氧化镁的方法主要有气相沉积法、金属醇盐法和化学沉淀法. 其中气相沉积法对设备及技术的要求比较高, 金属醇盐法所需的原料成本高, 且工艺也比较复杂, 因而两种方法的工业化都有一定难度. 而化学沉淀法因其操作简单、原料易得、生产成本低、产物纯度高优点, 是一种非常有前途、较易于工业化的制备方法. 用化学沉淀法制备纳米氧化镁时, 一般用氨水或尿素作沉淀剂, 反应需要加热, 沉淀剂的用量较大, 有时还需要加入表面活性剂, 或用超声、冷冻等方法来抑制所生产沉淀物的团聚趋势, 而且, 很难得到较大比表面积(超过  $200\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )的纳米氧化镁粉体.

本文首次用乙二醇作介质, 水合硝酸镁为前驱物盐, 直接用氢氧化钠和碳酸钠溶液作沉淀剂, 通过控制煅烧温度的方法, 来控制所生产的纳米氧化镁的平均晶粒尺寸和比表面积, 以期能使化学沉淀法制备纳米氧化镁这一方法更加简便、实用, 并能在获得较小晶粒和较大比表面积方面有进一步的改善.

## 1 实验部分

### 1.1 纳米氧化镁的制备

将两份  $25.6\text{ g } Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  各溶入  $50\text{ mL}$  乙二醇中, 在搅拌下分别向其中加入  $25\text{ mL } NaOH$  和  $Na_2CO_3$  水溶液, 其中  $NaOH$  和  $Na_2CO_3$  的质量分别为  $4.2\text{ g}$  和  $5.4\text{ g}$ , 之后继续搅拌  $5\text{ min}$ , 浆料放置  $5\text{ h}$ . 由  $NaOH$  溶液沉淀所得到的浆料用高速离心的方法进行沉淀物与溶液的分离, 并用去离子水进行多次洗涤, 直至杂质被洗净为止, 沉淀物经抽滤干燥后, 于  $80\text{ }^\circ\text{C}$  干燥过夜, 将所得样品研细, 记为 P-A; 由  $Na_2CO_3$  溶液沉淀所得到的浆料用抽滤方法除去溶液, 用去离子水洗除杂质, 沉淀物经抽滤干燥后, 于  $80\text{ }^\circ\text{C}$  干燥过夜, 记为 P-B. P-A 和 P-B 各自在  $430\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $530\text{ }^\circ\text{C}$  和  $630\text{ }^\circ\text{C}$  煅烧  $1.5\text{ h}$ , 产物分别记为  $MgO-A1$ 、

收稿日期: 2004-03-15

基金项目: 教育部留学回国人员资助项目(外教司留 00247); 教育部南开大学、天津大学科技合作基金资助项目

作者简介: 吴 山(1968-), 男, 黑龙江齐齐哈尔人, 博士研究生.

MgO-A2、MgO-A3 和 MgO-B1、MgO-B2、MgO-B3.

## 1.2 纳米氧化镁的表征

XRD 测试在 Rigaku D/MAX-2500 型衍射仪上进行, CuK $\alpha$  射线, 管电压为 40 mV, 电流 100 mA, 并用谢乐(Scherrer)公式计算样品的平均晶粒大小. 样品的形貌和颗粒大小的观察在 Philips EM-120 型透射电镜和 HITACHI X-650 型扫描电镜上进行, 所用电压分别为 100 kV 和 20 kV. 比表面积测试所用仪器为 CHEMBET-3000, 高纯液氮为吸附质, 采用  $p/p_0=0.1, 0.204, 0.306$  静态三点法测定.

## 2 结果与讨论

### 2.1 P-A 和 P-B 的表征结果与讨论

图 1 为 P-A 和 P-B 的 XRD 图, 图中衍射峰分别为 Mg(OH) $_2$  和 Mg $_5$ (CO $_3$ ) $_4$ (OH) $_2 \cdot 4H_2O$  特征衍射峰, 由此可以确定 P-A 和 P-B 分别为 Mg(OH) $_2$  和 Mg $_5$ (CO $_3$ ) $_4$ (OH) $_2 \cdot 4H_2O$  晶体. 按 Scherrer 公式计算所得的 Mg(OH) $_2$  和 Mg $_5$ (CO $_3$ ) $_4$ (OH) $_2 \cdot 4H_2O$  两种晶体的平均晶粒尺寸分别为 6.4 nm 和 19.9 nm.

因为乙二醇具有两个羟基, 可以被接枝到新生成的 Mg(OH) $_2$  和 Mg $_5$ (CO $_3$ ) $_4$ (OH) $_2 \cdot 4H_2O$  胶核表面, 其功能类似于 PVA(聚乙烯醇)和 TX-10(聚 4(1' 甲基正庚基)苯基十乙二醇)等表面活性剂<sup>[5]</sup>, 并且体系的粘度较大, 因而能有效地防止胶核的团聚长大, 所以得到的两种沉淀物的晶粒均较小.

图 2 和图 3 分别为 P-A 和 P-B 的 TEM 和 SEM 图. 从 TEM 图可见, 两种沉淀物的晶粒大小与由 Scherrer 公式计算所得的数值基本一致, 而且 Mg $_5$ (CO $_3$ ) $_4$ (OH) $_2 \cdot 4H_2O$  的分散性比 Mg(OH) $_2$  好. 肉眼观察同样是 Mg $_5$ (CO $_3$ ) $_4$ (OH) $_2 \cdot 4H_2O$  非常蓬松, 而 Mg(OH) $_2$  比较密实. 从 SEM 图可见, Mg(OH) $_2$  和 Mg $_5$ (CO $_3$ ) $_4$ (OH) $_2 \cdot 4H_2O$  的纳米晶粒分别团聚成片状和类球状二级结构, 并进一步形成较大的无规则的层状和团状颗粒.

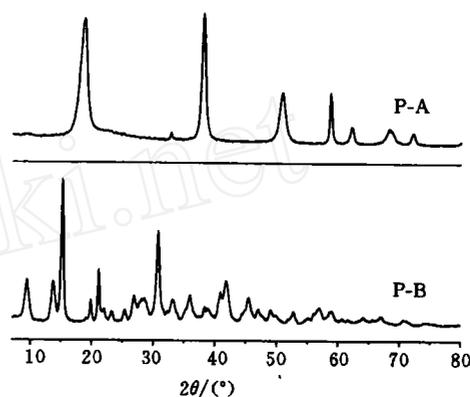


图 1 P-A 和 P-B 的 XRD 图

Fig 1 XRD patterns of P-A and P-B

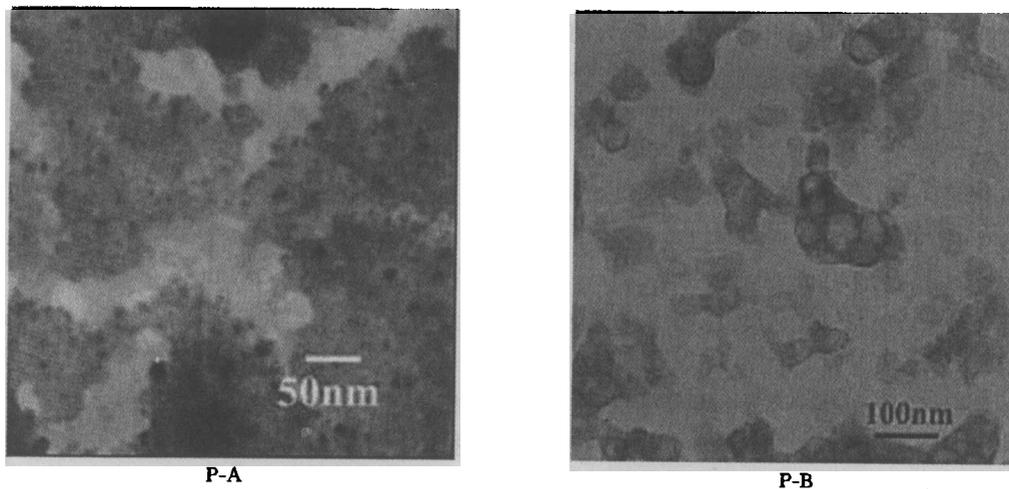


图 2 P-A 和 P-B 的透射电镜图

Fig 2 TEM micrographs of P-A and P-B

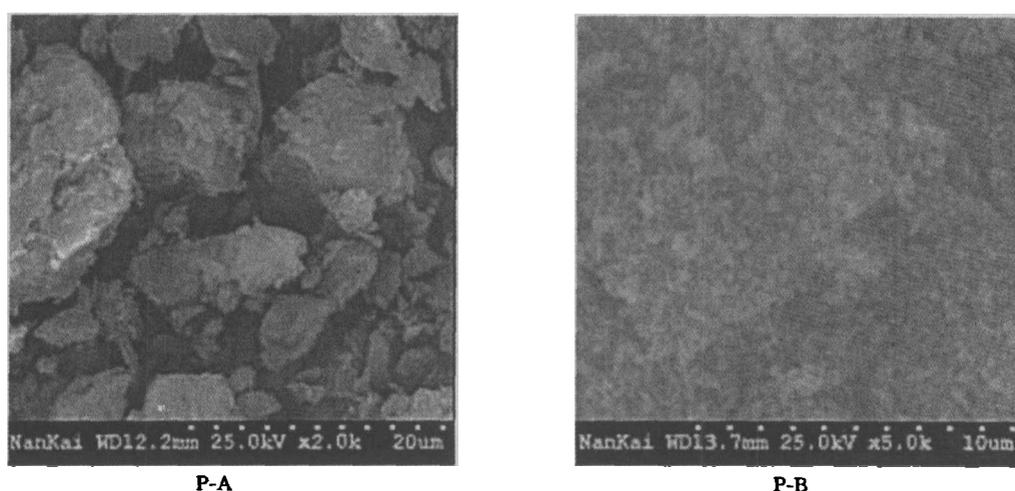


图3 P-A和P-B的扫描电镜图

Fig 3 SEM photographs of P-A and P-B

## 2.2 MgO-A和MgO-B的表征结果与讨论

图4为MgO-A1、MgO-A2、MgO-A3和MgO-B1、MgO-B2、MgO-B3的XRD图,由图可见,它们皆为MgO.不同的沉淀物,其分解温度是不同的.文献报道,相同沉淀物的分解温度又与所用的前驱物盐的种类有关,不同前驱物所得同一种沉淀物往往分解温度也不同<sup>[6,7]</sup>,如TGA测试结果显示,由 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ,  $Mg(CH_3CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 和 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 为前驱物得到的 $Mg(OH)_2$ 的分解温度分别为420℃、310℃和390℃,后二者在低于450℃时即可完全分解为MgO,而前者则需在920℃时才能全部分解成MgO<sup>[6]</sup>.由图4可见,本文用 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 为前驱物所得到的 $Mg(OH)_2$ 和 $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$ 这两种物质均可在430℃以上,1.5h内完全分解成MgO.

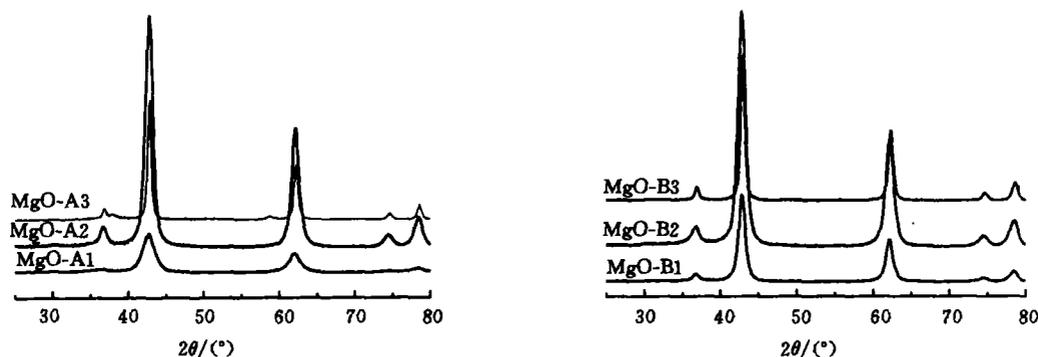


图4 MgO-A和MgO-B的XRD图

Fig 4 XRD patterns of MgO-A and MgO-B

各样品按谢乐(Scherrer)公式计算的平均晶粒尺寸和BET法测得的比表面积值列在表1中.

表1 MgO的平均晶粒尺寸计算值和表面积测量值

Table 1 The values of calculated average crystallite size and measured surface area of the prepared magnesia samples

	MgO-A1	MgO-A2	MgO-A3	MgO-B1	MgO-B2	MgO-B3
晶粒尺寸/nm	5.2	7.4	19.3	7.5	8.9	16.3
比表面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	212.72	148.09		259.80	157.11	

纳米氧化镁的晶粒大小和比表面积与煅烧前沉淀物晶粒的大小和分散性、煅烧温度及煅烧时间等均有关.一般来讲,若沉淀物晶粒小,则所得到的氧化镁的晶粒相对较小,比表面积较大.本文用乙二醇为介质制备得到了较小晶粒的沉淀前驱物,这是能获得如此小的晶粒尺寸(5.2 nm)和较大的比表面积

( $259.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) 纳米氧化镁的一个重要原因. 若煅烧温度低, 则生成的纳米氧化镁的晶粒小, 比表面积相对较大; 煅烧温度高, 则得到的纳米氧化镁的晶粒大, 比表面积相对较小. 表 1 所列结果验证了这一规律. 同时煅烧时间的长短也会对产物的晶粒和比表面积产生影响, 在此不再继续研究.

图 5 为 MgO-A1 和 MgO-B1 的透射电镜图, 由图可见, MgO-B1 与其前驱物 P-B( $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) 一样, 具有很好的分散性, 而 MgO-A1 的分散性远不如 MgO-B1, 但却比其前驱物 P-A( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) 的分散性高很多. 它们的颗粒大小也与计算值基本一致. 根据外观的明显差异, 可知 MgO-B1、MgO-B2、MgO-B3 是轻质的, 而 MgO-A1、MgO-A2、MgO-A3 属重质的. 图 6 为 MgO-A1 和 MgO-B1 的扫描电镜图, 它们的形貌与其各自的前驱物  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  和  $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  的形貌非常相似, 但 MgO-A1 要比  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  疏松了很多. 由于它们晶粒非常小, 所形成的二级结构又是多孔性的, 因而导致了它们具有表 1 所列的大的比表面积.

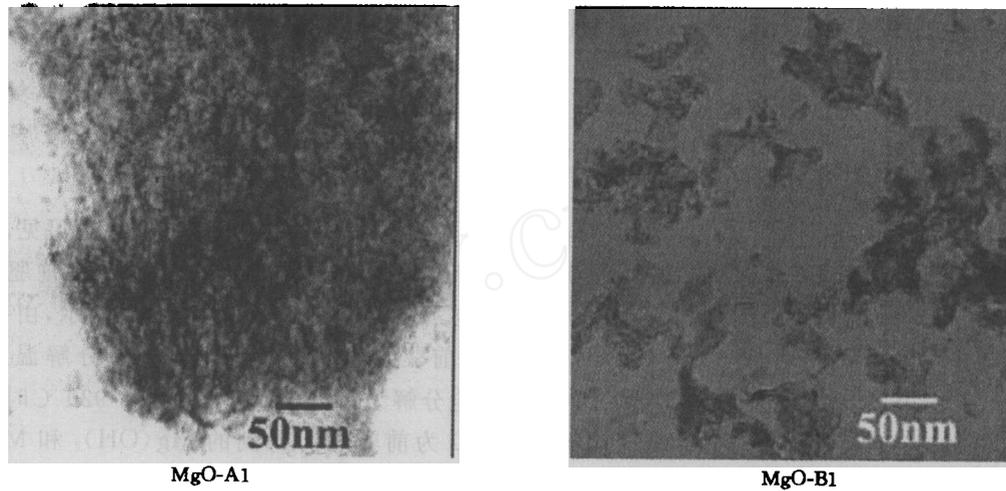


图 5 MgO-A1 和 MgO-B1 的透射电镜图  
Fig 5 TEM micrographs of MgO-A1 and MgO-B1

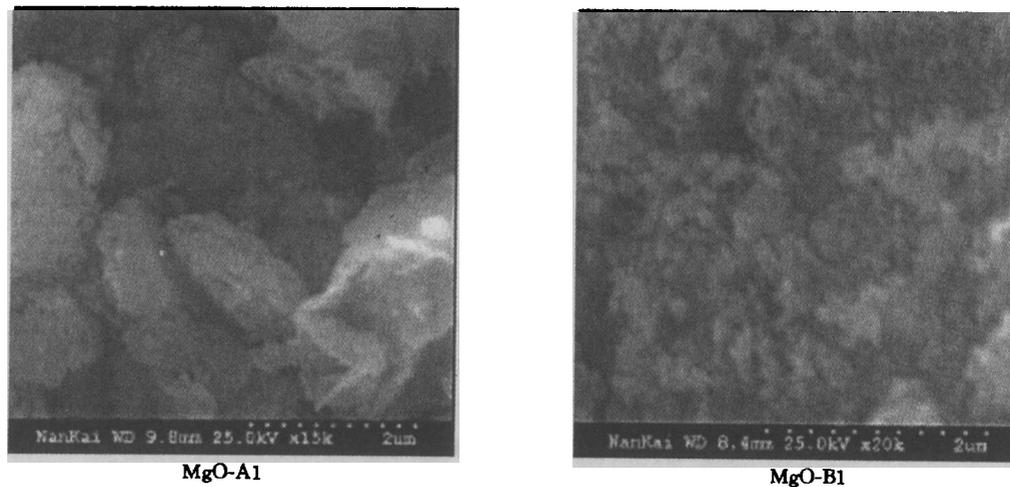


图 6 MgO-A1 和 MgO-B1 的扫描电镜图  
Fig 6 SEM photographs of MgO-A1 and MgO-B1

对 MgO-A2、MgO-A3 和 MgO-B2、MgO-B3 的 TEM 和 SEM 图进行观察分析, 所得结论与上面一致.

### 3 结 论

用该法制备纳米氧化镁粉体,可以根据需要来控制氧化镁的晶粒大小和比表面积,所获得的最大比表面积可达  $259.80 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,与普通沉淀法相比,具有简便、快捷、有效的特点.

### 参 考 文 献

- 1 张近. 超细粉体氧化镁的合成[J]. 化学工程, 1999, 27(2): 34~37.
- 2 彭晓峰, 黄校先, 张玉峰. 高性能细晶氧化铝陶瓷材料的制备与研究[J]. 无机材料学报, 1998, 13(3): 327~332.
- 3 F Bielawa H, Hinrichsen O, Birkner A, *et al.* The ammonia-synthesis catalyst of the next generation: barium-promoted oxide-supported ruthenium [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40(6): 1061~1063.
- 4 Mishakov I V, Bedilo A F, Richards R M, *et al.* Nanocrystalline MgO as a dehydrohalogenation catalyst[J]. *J Catal*, 2002, 206: 40~48.
- 5 杨荣榛. 纳米级氧化镁团聚和解团聚行为的研究[J]. 陕西师范大学学报(自然科学版), 2002, 30(1): 83~85.
- 6 Alvarado E, Martinez L M T, Fuentes A F, *et al.* Preparation and characterization of MgO powder obtained from different magnesium salts and mineral dolomite [J]. *Polyhedron*, 2000, 19: 2345~2351.
- 7 Ardizzone S, Bianchi C L, Vercelli B. Acid/base and surface features of pure phase magnesia powders [J]. *Colloid Surf A*, 1998, 144: 9~17.

## PREPARATION OF NANOCRYSTALLINE MAGNESIA USING ETHYLENE GLYCOL AS MEDIUM

WU Shan, ZHENG Xingfang, CHEN Jixin, ZENG Haisheng, GUAN Naijia  
(*Institute of New Catalytic Material Science, Nankai University, Joint-Research College of Nankai University  
& Tianjin University, Tianjin 300071, China*)

**Abstract:** Nanocrystalline magnesia powder was prepared by chemical precipitation and calcination method using  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  as precursor, NaOH and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  aqueous solution as precipitants, and ethylene glycol as medium. Samples were characterized by XRD, TEM and SEM techniques. The obtained precipitates were found to be nanosized  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  and  $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . The magnesia prepared by calcining the two precipitates at 430 °C and 530 °C for 1.5 h, respectively, has small crystallite size and high specific surface area, the smallest crystallite size is only 5.2 nm and the highest specific surface area reached to  $259.80 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . The magnesia derived from  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  was heavy and the one from  $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  was light. The as-prepared nano magnesia had similar morphology to the relative precipitate.

**Key words:** magnesia; preparation; crystallite size; specific surface area; ethylene glycol