

纳米材料与纳米科技

纳米氧化镁粉体制备技术的研究进展

张 伟, 王宝和

(大连理工大学 化工学院, 辽宁 大连 116012)

摘 要 :按反应物的状态,纳米氧化镁的制备方法可分为固相法、气相法和液相法,分别评述了这些制备方法的优点和不足,介绍了纳米材料团聚程度的表征方法,从影响团聚的因素如反应原料、反应条件、脱水及干燥方式、煅烧条件和分散剂的选用等方面,较详细地讨论了纳米氧化镁粉体制备过程应采取的防团聚措施,提出了纳米氧化镁材料研究的几点建议。

关键词 纳米材料 氧化镁 团聚

中图分类号 :TQ132. 2;TB383 文献标识码 :A

文章编号 :1008-5548(2004)02-0040-05

Progress on Preparation of Nano-structured Magnesia Powder

ZHANG Wei, WANG Bao-he

(School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology,

Dalian 116012, China)

Abstract : According to the state of reactants, the preparation methods of nano-structured magnesia are classified into solid-phase method, gas-phase method and liquid-phase method, the benefits and disadvantages of every method are briefly appraised. The characterizing methods for the degree of agglomeration on nano-particles are introduced, started with influence factors of agglomeration, such as raw materials, reaction conditions, drying methods, calcination conditions and selection of dispersants. The measures which should be taken for solving of agglomeration in the process of nano-magnesia preparation are discussed in detail. Some advices on the research of nano-structured magnesia are given.

Key words nanometer materials; magnesia; agglomeration

纳米材料是指三维空间尺寸至少有一维处于纳米尺度范围(1~100 nm)或由它们作为基本单元构成的材料,即指晶粒和晶界等显微结构达到纳米级尺度水平,并且具有特殊性能的材料^[1,24]。纳米氧化镁是一种新型多功能精细无机材料。由于其结构的特殊性,决定了它具有不同于本体的电学、磁学、热学及光学性能。采用纳米氧化镁,不使用烧结助

剂便可以实现低温烧结,制成高致密度的细晶陶瓷,渴望开发为高温、高腐蚀气氛等苛刻条件下使用的尖端材料;它可以作为氧化锆、氧化铝、氧化铁等其它纳米粒子的烧结助剂和稳定剂而获得高质量的纳米相陶瓷。另外,纳米氧化镁可作为油漆、纸张及化妆品的填料、塑料和橡胶的添加剂和补强剂、脂肪的分解剂、医药品的擦光剂、化学吸附剂、以及各种电子材料、催化剂、超导体、耐火材料的辅助材料等^[2,3]。

纳米氧化镁材料的主要类型有纳米粉末、纳米薄膜、纳米丝和纳米固体。目前,关于纳米氧化镁粉末的研究较多,氧化镁纳米丝和纳米薄膜^[4]次之,其它方面的研究较少。本文主要讨论纳米氧化镁粉体的制备技术及防团聚问题。

1 制备方法

与其它纳米粉体材料一样,纳米氧化镁的制备方法很多,按原料的状态可分为固相法、气相法、液相法。

1.1 固相法

1.1.1 机械粉碎法

由固体物质直接制备纳米粉体材料的方法通常是机械粉碎法,即通过机械力将氧化镁粉末进一步细化。但机械粉碎法难以得到粒径小于100 nm的纳米粒子,粉碎过程还易混入杂质,且粒子形状难以控制,很难达到工业应用的要求。

1.1.2 固相化学反应法

近年来出现一种合成纳米氧化物的新方法——室温固相合成法。此法克服了传统湿法存在的团聚问题,具有反应无需溶剂、产率高、反应条件易控制等优点。廖莉玲等^[7]用草酸与醋酸镁等发生室温固相化学反应,生成的MgC₂O₄在一定温度下灼烧分解制得15 nm的氧化镁粉体。

1.2 气相法

气相法分为物理气相沉积法(PVD)和化学气相

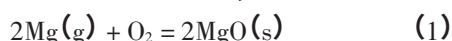
收稿日期 2003-07-30, 修回日期 2004-2-13

第一作者简介:张伟(1975-),男,硕士研究生。

沉积法(CVD)两种。物理气相沉积法是利用电弧、高频或等离子体高温热源将氧化物加热使之气化,然后聚成粒子。化学气相沉积法是利用挥发性金属化合物或金属单质蒸汽通过化学反应生成所需化合物。根据反应的类型,化学气相沉积法又可分为气相氧化法、气相热解法、气相水解法等。

1.2.1 气相氧化法

气相氧化法是将金属单质蒸发或金属化合物在气相中发生氧化反应,生成的金属氧化物蒸气再凝聚成纳米粒子。 MgO 纳米粉的合成是通过 Mg 蒸气在氧气氛中发生氧化反应而得,其反应式为:



A. Nishida 等^[5]早在 1987 年就实现了金属镁在氧气中发生化学反应,并且粒度可以在 10 ~ 100 nm 之间调节。

1.2.2 气相热解法

气相热解法是在真空(或惰性气氛)条件下,用各种高温热源将反应区加热到所需温度,然后导入气体反应物或将反应物溶液以喷雾法导入,溶剂在高温条件下挥发后发生热分解反应,生成氧化物。1992 年,日本的 M. Suzuki 等^[6]采用高频感应(ICP)喷雾热解法以硝酸镁为原料,制备得到纳米氧化镁。

这两种气相法制备纳米氧化镁粉体的优点是产品纯度高、分散性好、粒度分布窄,可以连续生产,生产能力大,粒度可以控制。但产品的收集还存在问题,设备昂贵,反应温度高,能耗大。后一种方法还产生大量有害气体,污染环境,实现工业化生产还有一定的困难。

1.3 液相法

液相法是目前广泛采用的制备纳米金属氧化物粉体的方法,已用于制备纳米氧化镁的液相法有直接沉淀法、均匀沉淀法、溶胶-凝胶法等。

1.3.1 直接沉淀法

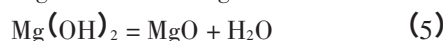
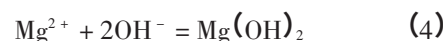
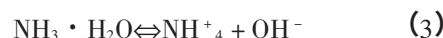
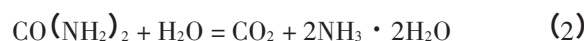
直接沉淀法是在金属盐溶液中加入沉淀剂,使生成的沉淀从溶液中析出,将阴离子从沉淀中除去,再经热分解制得纳米氧化物。常见的沉淀剂有 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 NaOH 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 Na_2CO_3 、 $(\text{NH})_4\text{C}_2\text{O}_4$ 等。李春虎等^[11]以硝酸镁、氨水为原料,无水乙醇为反应介质,采用超临界干燥法制得 50 ~ 100 nm 的 MgO 粉体。汪国忠等^[1]以氨水和氯化镁为原料制成 80 nm 的 MgO 粉末。张近^[8]找到了用氯化镁和氨水

制备纳米 MgO 粉体的最佳反应条件。酒金婷等^[13]以氯化镁、氢氧化钠为原料,以聚乙烯醇(PVA)或聚乙二醇(PEG)为分散剂制得 15 nm 的 MgO 粉体。廖莉玲等^[7]以硝酸镁、碳酸钠为原料,采用乙醇洗涤,制得 30 nm 的 MgO 粉体。

直接沉淀法操作简便易行,对设备、技术要求不高,不易引入杂质,产品纯度高,有良好的化学计量性,制备成本较低;但产品粒度较大,粒度分布较宽。

1.3.2 均匀沉淀法

均匀沉淀法的特点是:加入的沉淀剂不立刻与被沉淀组分发生化学反应,而是通过化学反应使沉淀剂在溶液中缓慢、均匀地释放出来。在沉淀过程中,由于构晶离子的过饱和度在整个溶液中比较均匀,所得沉淀物的颗粒均匀而致密,便于洗涤过滤,制得的产品粒度小、分布窄、团聚少。均匀沉淀法常用的沉淀剂有六次甲基四胺和尿素等。以尿素为沉淀剂的化学反应方程式为:



上述几个化学反应中,尿素的水解速率最小,是整个反应过程的控制步骤。这使水解生成的氨气均匀地分散在溶液中,继而均匀地生成氢氧化镁沉淀。因此生成的粒径较小,且粒度分布较窄,这实际上归结为对晶核生成速率和生长速率的影响。

张近^[9]以尿素和氯化镁为原料,综合考虑粒径和产品收率两个指标,找到了最佳反应条件,制得分散性良好、粒径为 25 nm 的球形 MgO 粉体。朱亚先等^[14]以硝酸镁、尿素为原料,乙醇为反应介质、加入表面活性剂 PEG、DMF,生成的沉淀经离心分离、冷冻干燥和煅烧后,制得 26 nm 的 MgO 粉体。杨荣榛^[10]在采用均匀沉淀法的过程中,加入了表面活性剂 PVA、TX-10,还进行了醇洗和表面改性方面的工作。

1.3.3 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法(简称 sol-gel)是以有机或无机盐为原料,在有机介质(如乙醇等)中进行水解、缩聚反应,使溶液经溶胶-凝胶化过程得到凝胶,凝胶经干燥、煅烧得到产品。J. A. Wang 等^[12]

纳米材料与纳米科技

以 $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、乙醇为原料,以草酸为催化剂,制得 30 nm 的 MgO 粉体。陈改荣等^[23]将硝酸镁加入到熔融的硬脂酸中,加热、搅拌,20 min 后得到浅黄色透明溶胶,然后自然冷却至室温得到凝胶,再将凝胶置于马弗炉中,在 400 ℃ 以上的温度下煅烧一定时间,得到白色纳米 MgO 微粒。

溶胶 – 凝胶法得到的纳米粉体粒度分布窄、分散性好、纯度高,并且煅烧温度低、反应易控制、副反应少、工艺操作简单,但原料成本较高。

上述几种合成纳米氧化镁方法的比较列于表 1。

表 1 纳米氧化镁粉体制备方法的比较

制备方法	主要原料	其它加入物或操作	粒径/nm	文献
室温固相法	草酸、醋酸镁	–	15	[7]
气相氧化法	金属镁、氧气	高温气化	10 ~ 100(尺寸可控)	[5]
气相热解法	硝酸镁	高温	–	[6]
直接沉淀法	氨水、氯化镁	–	80	[1]
直接沉淀法	碳酸钠、硝酸镁	乙醇	30	[7]
直接沉淀法	氨水、氯化镁	–	62	[8]
直接沉淀法	氨水、硝酸镁	乙醇、超临界干燥	50 ~ 100	[11]
直接沉淀法	氯化镁、氢氧化钠	PEG、PVA,低温处理	15	[13]
均匀沉淀法	尿素、氯化镁	–	10	[1]
均匀沉淀法	尿素、氯化镁	–	25	[9]
均匀沉淀法	尿素、氯化镁	乙醇、TX – 10、DMF	15 ~ 20	[10]
均匀沉淀法	尿素、氯化镁	乙醇、表面活性剂,冷冻干燥	26	[14]
溶胶 – 凝胶法	$\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、水	乙醇、草酸	30	[12]
溶胶 – 凝胶法	硝酸镁、硬脂酸	加热	20 ~ 50	[23]

2 团聚问题

由于纳米颗粒固有的性质,无论采用哪一种方法制备的纳米粉末都趋于凝聚,“长大”生成粒径较大的二次颗粒,导致材料的性能劣化。如何保证纳米粉体在制备、干燥、贮存和随后的加工、使用过程中保持良好的分散性,已成为纳米粉体制备技术发展和应用的关键。

2.1 团聚的分类

纳米粉体的团聚一般分为两种:软团聚和硬团聚。粉末的软团聚主要是由于颗粒间的范德华力和库仑力所致,这种团聚可以通过一些化学作用或施加机械能方式来消除。粉末的硬团聚除了颗粒间的范德华力和库仑力外,还存在化学键作用。因此,在粉末的加工过程中,硬团聚体结构不易被破坏。

2.2 团聚的表征

粉末的团聚状态是评价纳米粉末性能的重要指标。粉末的团聚状态主要包括团聚尺寸分布和团聚强度两个方面。最初,主要采用离心沉降法来测量团聚体的累积分布以及用累积质量分布的 50% 所对应的尺寸 (d_{50}) 来表征团聚体的尺寸分布及平均尺寸。Johnson^[15]提出用 $AF(50)$ [式 (6)] 表征团聚,后又有人用 $AF^*(50)$ [式 (7)] 来表征团聚体的相对尺寸。李懋强提出用 CF [式 (8)] 来表示聚集程度。葛荣德等^[16]提出用团聚粒子数 $Na(50)$ [式 (9)] 来表征团聚。

$$AF(50) = d_{50} / d_{BET} \tag{6}$$

$$AF^*(50) = d_{50} / d_{TS} \tag{7}$$

$$CF = d_{BET} / d_C \tag{8}$$

$$Na(50) = (d_{50} / d_{SAXS}) \times \sqrt{(1 + V_a \rho_m)} \tag{9}$$

式中, d_{BET} 为粉末的 BET 比表面等价球径; d_{TS} 为透射电镜或小角度 X 射线散射方测定的粉末的一次颗粒直径; d_{SAXS} 为由小角度 X 射线散射方法测定的粉末的一次颗粒直径; d_c 为 X - 射线衍射法测得的晶粒尺寸; ρ_m 为粉末的真密度; V_a 为单位质量团聚体内的孔体积。上述各团聚表征参数的比较如表 2 所示。

表 2 团聚的表征方法

符号	名称	公式	意义
d_{50}	累积质量 50% 所对应的直径		d_{50} 值越大, 团聚越严重
$AF(50)$	团聚因子	式 (6)	$AF(50)$ 值越小, 团聚越严重
$AF^*(50)$	团聚因子	式 (7)	$AF^*(50)$ 值越小, 团聚越严重
CF	聚集因子	式 (8)	CF 值越大, 团聚越严重
$Na(50)$	团聚粒子数	式 (9)	$Na(50)$ 越大, 团聚越严重

在一定的外力作用下, 团聚体可以被破坏, 这个破坏力的大小表征了团聚体的团聚强度。一些粉末的团聚强度可以根据成型压力与素坯密度曲线上的折点位置定出。如果曲线为一光滑曲线, 有些研究者提出用高压线性区与低压线性区的延长线交点来表征团聚体强度; 葛荣德等^[17]以粉末连续压制的压力 - 密度的半对数关系为基础, 用某一压力下的团聚体破碎率表征了团聚体的统计平均强度, 更准确地表征了团聚体的团聚强度。

2.3 影响团聚的因素和防团聚措施

影响团聚程度的因素是多方面的, 有原料方面的, 也有制备条件、过程、储存方面的。要有效的减少团聚就要针对其形成的原因, 采取相应的措施。

2.3.1 前驱体的影响

Kiyoshi Itatani 等^[118]于 1986 年证明前驱体对氧化镁粉体团聚是有影响的。碳酸镁、乙酸镁、氢氧化镁为前驱体制得的氧化镁是易团聚的, 而氯化镁、硝酸镁、硫酸镁制得的氧化镁是不易团聚的。E. Alvarado 等^[119]的研究表明, 氧化镁的团聚程度随前驱体硫酸镁、硝酸镁、乙酸镁方向升高, 而密度和比表面积则沿相反方向变化, 如图 1 所示。

团聚程度
硫酸镁 硝酸镁 乙酸镁
密度或比表面积

图 1 前驱体对纳米 MgO 团聚的影响

2.3.2 反应条件

反应的浓度、温度、pH 值、沉淀速率等条件都直接影响了生成晶粒的尺寸及溶液的稳定性, 从而决定了最后粉体的团聚程度。张近^[19]用正交实验研究了反应物浓度、温度、反应时间、反应物配比对纳米 MgO 粒径的影响, 找到了最佳合成条件 (即团聚程度最小)。此外, 也可以通过加入电解质物质或调节溶液的 pH 值来改变颗粒的 ζ 电位, 加大颗粒间的斥力以达到减轻团聚程度。

2.3.3 脱水及干燥方式

水是洗涤、干燥、煅烧过程中粉体产生团聚的主要原因之一。有机物洗涤是目前应用最多的一种有效防团聚方法。实验表明, 用醇类洗涤将减轻团聚程度。杨荣榛^[110]用表面活性剂 TX - 10 的乙醇溶液洗涤沉淀物, 减轻了纳米氧化镁粉体的团聚程度。

共沸蒸馏也是一种有效的脱水方法, 目前已经用于多种纳米氧化物的制备, 笔者已经应用此方法于纳米氧化镁的制备, 取得较好的效果。

Alok Maskard 等^[121]的研究表明: 慢速干燥将导致较大的团聚程度。因此, 采用较快的干燥方式对防团聚是有利的。纳米材料的干燥是液相法制备纳米粉体不可避免的固 - 液分离过程。干燥方法对纳米粉体产品的团聚程度影响很大。要获得团聚程度小或无团聚的干燥效果可以从降低表面张力 (如超临界干燥、冷冻干燥等)、减少干燥时间 (如微波干燥等) 等方面来考虑^[124]。

2.3.4 煅烧条件

煅烧作为热分解反应过程对团聚的影响也很大。煅烧温度太低、煅烧时间太短, 则反应不完全, 产品纯度低; 煅烧温度过高、煅烧时间过长, 会导致粒径增大。因此, 在保证分解完全的情况下, 应选择较低的煅烧温度与较短的煅烧时间。Kiyoshi Itatani 等^[120]研究表明, 较高的煅烧温度将导致较大程度的团聚。

2.3.5 分散剂

选择合适的分散剂是目前采用的粉体防团聚的主要措施之一。纳米粒子具有极高的表面能, 降低表面积从而降低表面能使吉布斯能减小, 是一个自发的过程, 这也是防团聚的原因以及困难所在。根据实验条件, 选用合适的分散剂, 合适的加入量, 在不影响工艺性能及材料性能的前提下, 使颗粒表面能下降, 键合作用减弱或消失, 从而起到防团聚的作用。

纳米材料与纳米科技

目前,在沉淀、洗涤和干燥过程都有加入分散剂的报道。

除了以上针对各种原因的防团聚方法,还有电量荷电、低温处理、超声波分散、表面包覆等物理方法。

3 展 望

我国具有丰富的镁资源,研制附加值高、具有特殊性能的高科技的镁系产品具有重大的意义。利用现有的镁资源来合成纳米氧化镁是一种有效的途径,科研工作者已经用多种方法制备出纳米氧化镁,但这项工作还处于研究的起始阶段,还有许多技术和理论的问题有待于得到解决:

(1) 纳米氧化镁制备过程的化学反应机理及制备过程动力学和热力学的研究;

(2) 高纯度纳米氧化镁粉体的工业化制备技术;

(3) 方便、快捷的纳米粉体产品性能分析检测技术;

(4) 纳米氧化镁粉体团聚形成机理以及防团聚技术研究;

(5) 纳米氧化镁材料的应用研究等。

一旦这些问题得到解决,必将把纳米氧化镁乃至纳米材料带到一个崭新的阶段。

参考文献:

[1] 汪国忠,程素芳,何国良,等. 纳米级 MgO 粉体的合成[J]. 合成化学,1996,4(4):300-302.

[2] Lucas E M, Klabunde K J. Nanocrystals as destructive adsorbents for mimics of chemical warfare agents[J]. Nanostructured Materials,1999,12:179-182.

[3] Ryan Richards, Ravichandra S Mulukutla, Ilya Mishakov, et al. Nanocrystalline ultra-high surface area magnesium oxide as a selective base catalyst[J]. Scripta Mater,2001,44:1663-1666.

[4] 符晓荣,武光明,宋志棠,等. 新型溶胶-凝胶法制备纳米 MgO 薄膜的研究[J]. 无机材料学报,1999,14(6):828-832.

[5] Chhor K, Bocquet J F, Pommier C. Syntheses of submicron magnesium oxide powders[J]. Mater Chem Phys,1995,40:63-68.

[6] Suzuki M, Kagawa M, Syono Y, et al. Synthesis of ultrafine single-

component oxide particles by the spray-ICP technique[J]. Mater Sci,1992,27(3):679-684.

[7] 廖莉玲,刘吉平. 固相法合成纳米氧化镁[J]. 精细化工,2001,18(12):696-698.

[8] 张 近. 超细粉体氧化镁的合成[J]. 化学工程,1999,27(2):34-36.

[9] 张 近. 纳米氧化镁合成工艺的研究[J]. 无机盐工业,1999,31(2):3-5.

[10] 杨荣榛. 纳米及氧化镁团聚和解团聚的研究[J]. 陕西师范大学学报,2002,30(1):83-85.

[11] 李春虎,赵九生,王大祥. 纳米 MgO 和 MgAl₂O₄ 尖晶石的制备与表征[J]. 无机材料学报,1996,11(3):557-560.

[12] Wang J A, Novara O, Bokhimi X, et al. Characterizations of the thermal decomposition of brucite prepared by sol-gel technique for synthesis of nanocrystalline MgO[J]. Materials Letters,1998,35:317-323.

[13] 酒金婷,李立平,葛 钢,等. 固相法合成纳米氧化镁[J]. 无机化学学报,2001,17(3):361-365.

[14] 朱亚先,曾人杰,刘新锦,等. MgO 纳米粉的制备及表征[J]. 厦门大学学报,2001,40(6):1256-1258.

[15] 刘 琪. 胶粒聚集程度对 ZrO₂-MgO 超细粉末状态的影响[J]. 硅酸盐学报,1989,17(6):522-525.

[16] 葛荣德,赵天从,刘志宏,等. 团聚参数在氧化锆超细粉末团聚状态表征中的应用[J]. 粉末冶金技术,1994,12(2):87-90.

[17] 葛荣德,赵天从,朱宣惠. 粉末团聚表征新方法[J]. 硅酸盐学报,1993,21(3):229-234.

[18] Kiyoshi Itatani, Masayuki Nomura, Akira Kishioka, et al. Sinterability of various high-purity magnesium oxide powders[J]. Mater Sci,1986,21:1429-1435.

[19] Alvarado E, Torres-Martinez L M, Fuentes A F, et al. Preparation and characterization of MgO powders obtained from different magnesium salt and the mineral dolomite[J]. Polyhedron,2000,19:2345-2351.

[20] Kiyoshi Itatani, Kiyotaka Koizumi, Scott Howell F, et al. Agglomeration of magnesium oxide particles formed by the decomposition of magnesium hydroxide[J]. Mater Sci,1988,23:3405-3412.

[21] Mary Sue Kaliszewski, Arthur H Heuer. Alcohol interaction with zirconia powders[J]. Am Ceram Soc,1990,73(6):1504-1509.

[22] Alok Maskard, Douglas M Smith. Agglomeration during drying of fine silica powders, part II: the role of particle solubility[J]. Am Ceram Soc,1997,80(7):1715-1722.

[23] 陈改荣,徐绍红,杨 军. 硬脂酸溶胶凝胶法制备氧化镁纳米微粒的研究[J]. 功能材料,2002,33(5):521-523.

[24] 王宝和,于才渊,王喜忠. 纳米多孔材料的超临界干燥[A]. 第八届全国干燥大会论文集[C]. 2002,22-31.