



纳米氧化镁合成过程中颗粒粒度及形状控制研究

朱一民, 王小宇, 韩跃新

(东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110004)

摘要: 采用化学沉淀-热分解法, 合成粒度在 20~120 nm 的氧化镁粉体。采用透射电镜及 X 射线衍射分析, 研究纳米氧化镁的粒度和形状的控制因素对纳米氧化镁颗粒形成过程的影响。结果表明: 镁源及分散剂的种类、沉淀反应温度、样品干燥方式都是影响氧化镁粒度和形状的重要因素。在以 $Mg(NO_3)_2$ 为镁源、 $n(Mg^{2+}):n(OH^-)=2:1$ 、沉淀温度为 30 °C、体积分数为 8% 的乙二醇为分散剂、微波低火干燥 2 min 条件下, 得到平均粒径为 40 nm 的氧化镁产品。前驱物的形状与产物纳米氧化镁的形状存在对应关系。

关键词: 纳米氧化镁; 颗粒形状; 粒度控制

中图分类号: O614.23¹, TB321 文献标志码: A

文章编号: 1008-5548(2011)01-0001-05

Control of Particle Size and Shape in Preparation of MgO Nano-particles

Zhu Yimin, Wang Xiaoyu, Han Yuexin

(School of Resources and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

Abstract: A chemical precipitation - heat decomposition method was developed for synthesis of MgO nano-particles with diameter of 20~120 nm. XRD and TEM techniques were used to study the composition, morphology and size of the as-prepared MgO nano-particles. The results indicated that the species of magnesia compounds and organic reagents, precipitation temperature way played the key roles on the size and shape of MgO nano-particles. At the condition of adding $Mg(NO_3)_2$ into the solution of NaOH with 8% (volume fraction) ethanediol which the molar ratio of Mg^{2+} and OH^- was 1 : 2, the precipitation temperature was 30 °C, the time of microwave lowfire dehydration was 2 min, the average size 40 nm of MgO particles with sphere shape was prepared. There was a corresponding relation between the shape of the precursor $Mg(OH)_2$ and the shape of MgO nano-particles.

Key words: MgO nano-particles; particle shape; size control

纳米氧化镁具有不同于本体材料的热、光、电、力学、化学等特殊性能, 在工业上有重要的应用前景和巨大的经济潜力^[1-5]。近年来已有制备出各种形貌的纳

米氧化镁报道, 如纳米氧化镁颗粒^[6]、氧化镁纳米棒^[7]、氧化镁纳米薄膜^[8]等, 另外还有一些特殊形貌^[9]。但是关于纳米粉体和薄膜的制备和应用研究较多, 纳米丝和其他特殊形貌则相对较少^[10]。目前特殊形貌纳米氧化镁的研究仅局限于用某种方法制备出某种形貌的纳米粒子, 然后研究其性能, 对于如何实现形貌控制, 更好地发挥特殊性能都还需要进一步研究^[3]。化学液相法制备纳米粒子, 不可避免地存在晶粒长大、团聚的缺点, 使最终产品的粒径很难达到 50 nm 以下。因此, 防止粒子的团聚是制备纳米氧化镁必须始终注意的问题。导致粒子团聚的因素很多, 浓度、温度、时间、添加剂的选择、搅拌强度都有直接的影响。找到合适的工艺条件, 降低粒子团聚的可能性, 是所有液相法制备纳米氧化镁都应该注意的问题^[11]。本文中采用化学液相沉淀-热分解法, 针对不同的镁源、不同的有机分散剂、沉淀反应温度、不同的干燥方式及前驱物的形貌, 对合成纳米氧化镁时产生不同粒度及形貌的影响进行初步研究, 以期实现纳米氧化镁的粒度及形貌的可控制备。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

X'Pert Pro 型 X 射线衍射(XRD)仪, 荷兰帕纳科公司; JEM-100CX-II 型透射电子显微镜(TEM), 日本电子株式会社; 电热恒温水浴锅, 北京市光明医疗仪器厂; JJ-1 型大功率电动搅拌器, 常州澳华仪器有限公司; 马弗炉; 微波炉; 循环水式抽滤机。

试剂: 氯化镁、硝酸镁、硫酸镁、氢氧化钠、乙二醇、N, N-二甲基乙酰胺、聚氧乙烯仲辛酚醚-10(OP-10)等, 均为分析纯试剂。

1.2 纳米氧化镁合成

化学液相沉淀-热分解法制备纳米氧化镁, 第一步是化学液相沉淀反应制备出纳米氧化镁的前驱物氢氧化镁, 前驱物以沉淀的形式存在; 第二步是前驱物的热分解过程, 从而得到纳米氧化镁产品。具体操作如下: 称取一定量的镁盐和碱分别溶于 50 mL 蒸馏水中, 在恒温后的碱溶液中加入一定量的有机分散剂, 在搅拌

收稿日期: 2010-04-22, 修回日期: 2010-06-23。

基金项目: 国家自然科学基金项目, 编号: 50772021。

第一作者简介: 朱一民(1964-), 女, 博士, 副教授, 研究方向为无机粉体材料的制备与应用。E-mail: zhuyimin@mail.neu.edu.cn。

器的搅拌下将镁盐溶液加入上述碱液中,反应25 min,将产物抽滤脱水,微波干燥、煅烧得到产品。

1.3 产品表征

采用透射电子显微镜(TEM)对样品的颗粒形状进行直观表征;采用XRD计算纳米氧化镁颗粒平均粒径或采用“峰值直径”表征产品粒度直径;采用XRD测出未知产品的谱图,与标准氧化镁、氢氧化镁的PDF卡片分析对照进行定性表征;采用美国SDTQ600热分析仪,在5℃/min升温速率下,考察前驱物的热分解过程。

2 结果与讨论

2.1 不同镁盐对合成纳米氧化镁粒度及形状的影响

为了考察不同镁盐对合成纳米氧化镁粒度的影响,采用3种镁盐进行了一组对比试验。1#样品采用氯化镁;2#样品采用硝酸镁;3#样品采用硫酸镁。碱性剂为氢氧化钠,初始反应物质的量比 $n(\text{Mg}^{2+}):n(\text{OH}^-)=2:1$,加入体积分数为8%的乙二醇作为分散剂,控制反应温度为30℃,反应时间均为25 min;经微波低火干燥2 min,再经过马弗炉在650℃下煅烧3 h。图1为采用不同镁盐得到的纳米氧化镁的TEM图像。可以看出:3种 Mg^{2+} 的镁盐均可以合成纳米级氧化镁,其中以硝酸镁制备的纳米氧化镁分散性较好,形成的纳米氧化镁平均粒度较小且洗涤过程简单可以有效减少晶粒二次生长。

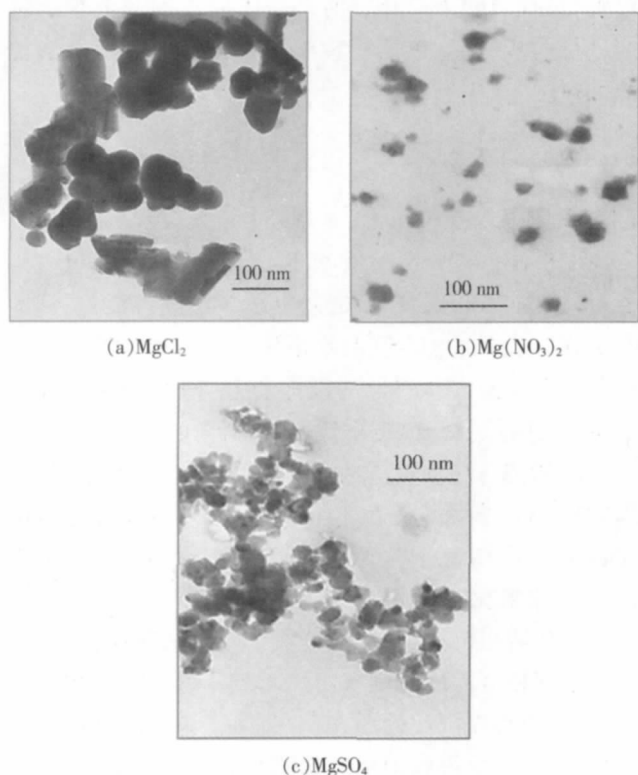


图1 采用不同镁盐得到的纳米氧化镁的TEM图像
Fig.1 TEM images of MgO nano-particles prepared from different magnesia compounds

2.2 不同分散剂对合成纳米氧化镁粒度及形状的影响

为了考察不同分散剂对合成纳米氧化镁粒度的影响,采用3种分散剂进行了一组对比试验。镁盐为硝酸镁,碱性剂为氢氧化钠,初始反应物质的量比 $n(\text{Mg}^{2+}):n(\text{OH}^-)=2:1$;控制反应温度为30℃,分别加入3种不同的分散剂(体积分数均为8%):4#样品采用乙二醇;5#样品采用N,N-二甲基乙酰胺;6#样品采用OP-10。反应时间均为25 min,经微波低火干燥2 min,再经过马弗炉650℃煅烧3 h得到产品。图2为采用不同分散剂得到的纳米氧化镁的TEM图像。可以看出:以乙二醇为分散剂时,纳米氧化镁颗粒呈现立方形;以N,N-二甲基乙酰胺为分散剂时,纳米氧化镁颗粒呈棒形;以OP-10为分散剂时,纳米氧化镁颗粒呈类球形,且产品团聚相对比较严重。

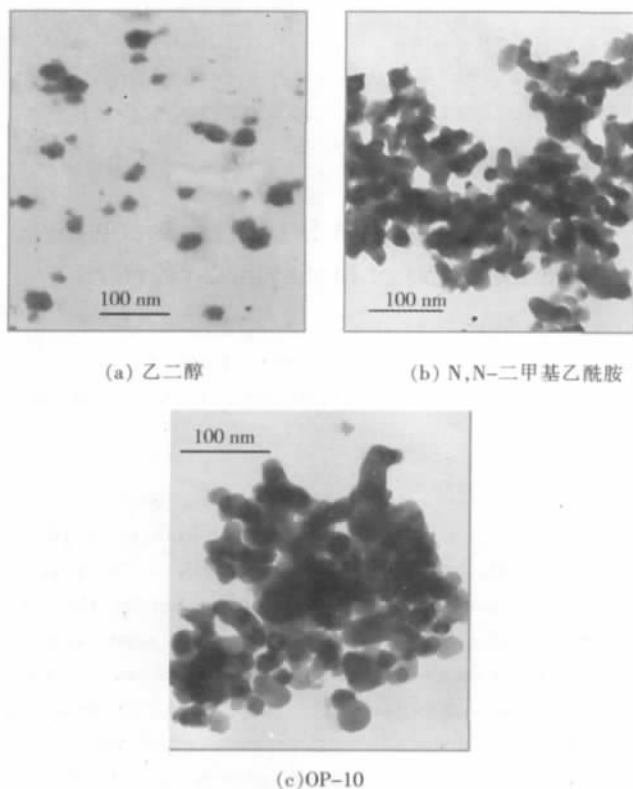


图2 采用不同分散剂得到的纳米氧化镁的TEM图像
Fig.2 TEM images of MgO nano-particles prepared with different dispersants

2.3 沉淀反应温度的影响

温度是化学反应和晶体生长的重要影响因素,它决定反应速率常数的大小,因此系统地研究温度对产物的影响具有重要意义。分别采用不同的沉淀反应温度,应用上述合成方法,其它反应条件固定不变,得到不同沉淀反应温度对纳米氧化镁粒径和长径比的关系图(图3)。从统计数据看:沉淀反应温度在30~90℃之间变化时,长径约为35~69 nm,短径约为25~41 nm,长径比约为1.34~2.77。可以看出:反应温度在70℃之后,粒径基本保持不变,而长径呈现增长趋势,长径比

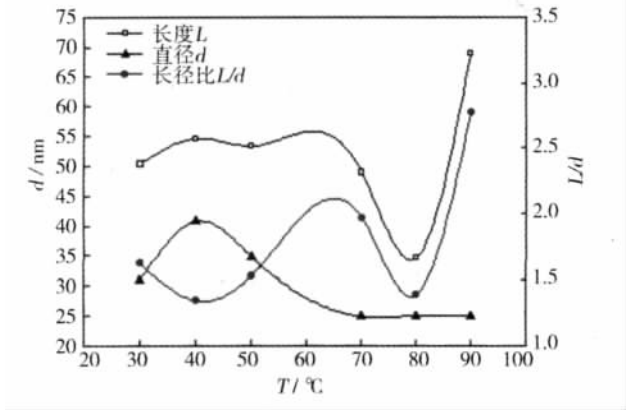


图 3 反应温度对平均粒径和长径比的影响
Fig.3 Effect of reaction temperature on average particle size and aspect ratio

也随之增大,说明粒子沿着某一晶面生长。

图 4 为不同沉淀反应温度时,纳米氧化镁产品的 TEM 图像。可以看出:当反应温度为 90 °C 时,产品呈短棒状,而反应温度在 30~80 °C 时,纳米氧化镁的形貌变化不是很明显。

2.4 微波干燥方式对纳米氧化镁粒度及形状的影响

为了考察微波干燥方式对合成纳米氧化镁粒度的影响,采用两种不同的干燥方式进行了一组对比试验。镁盐为硝酸镁,碱性剂为氢氧化钠,控制反应温度为 30 °C,初始反应物质的量比 $n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{OH}^-) = 2 : 1$ 。加入分散剂为乙二醇,反应时间均为 25 min。分别经过两种不同的干燥方法: 6# 样品为经微波微火干

· 粉体纳米技术 ·

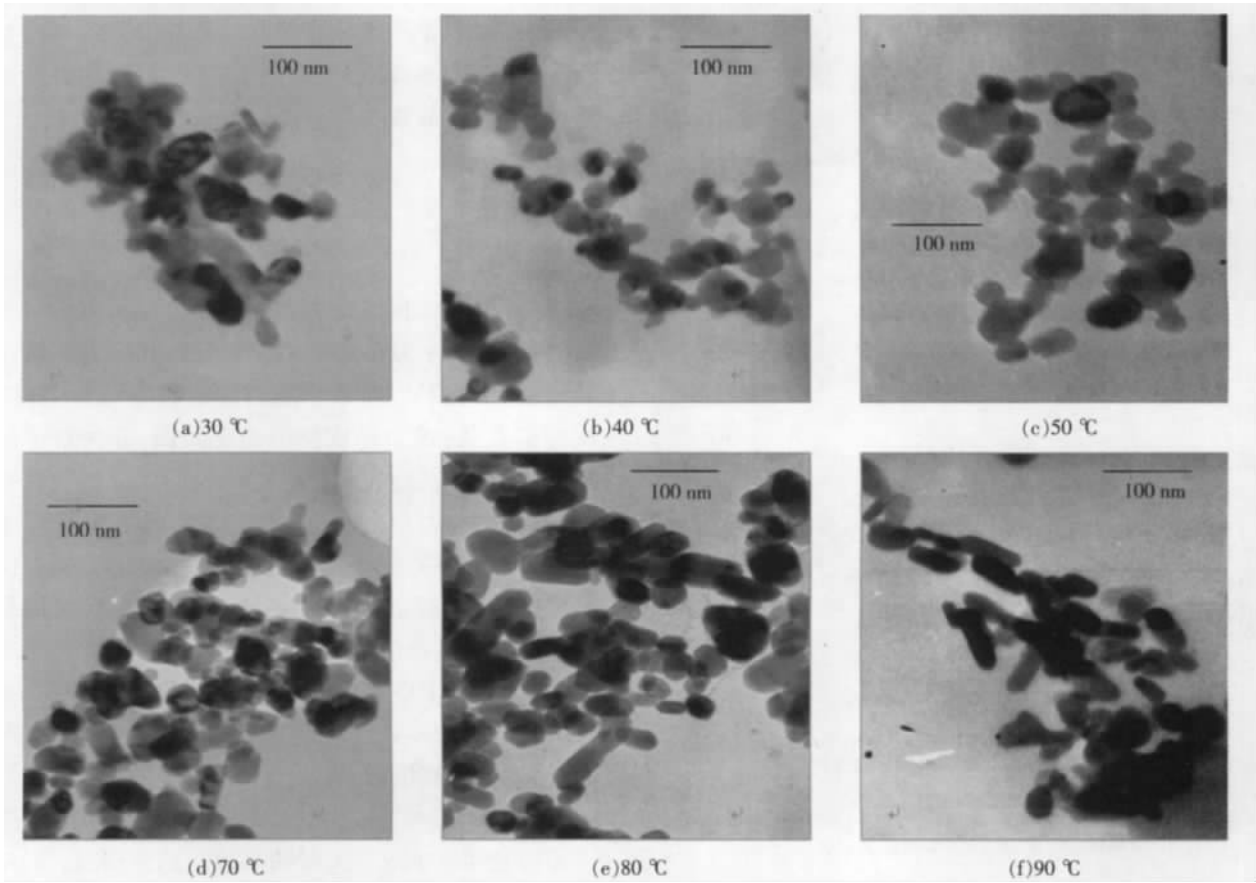


图 4 不同沉淀反应温度获得的纳米氧化镁 TEM 图像

Fig.4 TEM images of MgO nano-particles prepared at different reaction temperature

燥 2 min; 7# 样品为微波高火干燥 2 min。样品都再经过马弗炉 650 °C 煅烧 3 h 得到产品。图 5 为采用不同的微波干燥方式得到的合成纳米氧化镁的 TEM 图像。

2.5 前驱物的形状与纳米氧化镁的形状

采用硝酸镁做为镁源,以氢氧化钠为沉淀剂,控制反应温度为 30 °C,水热反应时间为 25 min,加入不同的有机分散剂,合成出两种不同形状的纳米氧化镁前驱物 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。图 6 为以 N,N-二甲基乙酰胺为分散剂的前驱物和煅烧后的纳米氧化镁形貌;图 7 为以乙二醇为分散剂的前驱物和煅烧后的纳米氧化镁形貌。

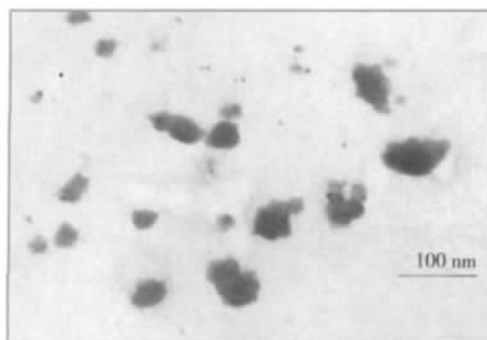
可以看出:图 6(a)为纤维状前驱物,经过煅烧后

得到的纳米氧化镁产品形状倾向于短棒状(图 6(b));而图 7(a)为类球形前驱物,其经过煅烧后得到的纳米氧化镁产品也为类球形(图 7(b)),可见前驱物的形状对纳米氧化镁的形状存在对应关系。控制前驱物形状是制备纳米氧化镁过程中的关键因素之一。

2.6 纳米氧化镁颗粒形成过程的物理化学分析

2.6.1 前驱物晶体颗粒形成过程的物理化学分析

在加入镁盐之前,有机分散剂如乙二醇、N,N-二甲基乙酰胺、OP-10 与游离的氢氧根离子在氢键的作用下发生缔合。镁盐滴加进入该溶液体系后,当溶液中 Mg^{2+} 的浓度与 OH^- 的浓度积大于 $K_{sp}(\text{Mg}(\text{OH})_2)$ 时,

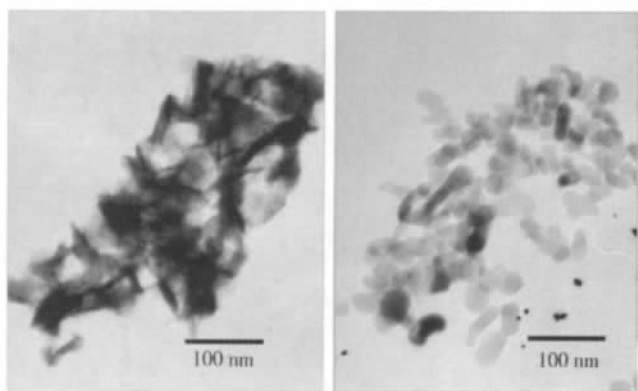


(a) 微火, 2 min



(b) 高火, 2 min

图 5 不同微波干燥方式得到的纳米氧化镁 TEM 图像
Fig.5 TEM images of MgO nano-particles dried by different mode under microwave

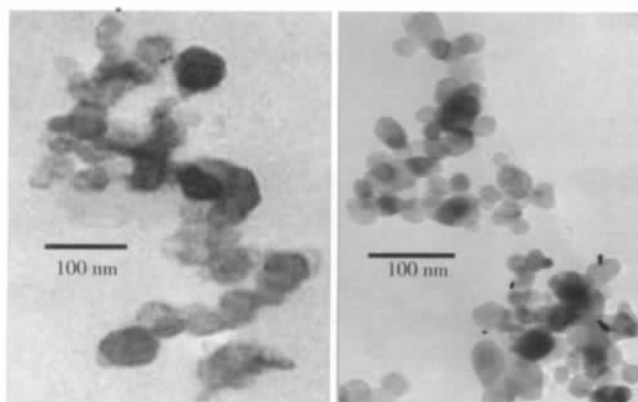


(a) 前驱物

(b) 纳米氧化镁

图 6 N,N-二甲基乙酰胺为分散剂的前驱物和煅烧后的纳米氧化镁 TEM 图像

Fig.6 TEM images of MgO nano-particles and its precursor Mg(OH)₂ using N, N-dimethylacetamide as disperant



(a) 前驱物

(b) 纳米氧化镁

图 7 乙二醇为分散剂的前驱物和煅烧后的纳米氧化镁 TEM 图像

Fig.7 TEM images of MgO nano-particles and its precursor Mg(OH)₂ using ethylene glycol as disperant

就会产生沉淀 ($\text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow$), $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 晶核开始生成。如果没有有机分散剂存在, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 晶核就会快速生长成为常规尺寸的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 颗粒。但是在有机分散剂存在的情况下, 溶液中有两种自发反应倾向: 一是 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 分子间在离子键的作用下自发缔合形成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 晶体, 即 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 晶体的成核和生长过程; 二是有机分散剂分子中的羟基氢与 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 分子中的羟基氧作用形成氢键及分子间作用力, 有机分散剂分子对 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 分子缔合形成空间位阻, 从而阻止 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 晶核的生长。在沉淀反应中氢氧化镁颗粒成核过程是一个动态平衡过程, 晶体成核和生长两个阶段的相对速率 v_n 和 v_g 决定了沉淀粒子的大小。当晶核的成核速率高, 而晶核的生长速率低时, 可以得到高分散度的小颗粒。当晶核的生长速率高, 而晶核生成速率低时, 可以得到相对粒度较粗的颗粒。Von Weimarn 提出了影响 v_n 和 v_g 的因素:

$$v_n = k \frac{c-s}{s}, \quad (1)$$

$$v_g = k \frac{D-S}{\delta}, \quad (2)$$

式中: c 为晶核析出前为实现新相生成所需的过饱和溶液的浓度; s 为在温度 T 时的溶解度; $(c-s)$ 为过饱和程度; k 为特性常数, 随物性和温度而异; D 为溶质的扩散系数; S 为晶核粒子的表面积; δ 为粒子的扩散层厚度。式(1)表明单位时间内形成晶核的数目与相对过饱和程度成正比; 式(2)表明晶核生长速率与溶质的扩散系数成正比, 也与过饱和度成正比。由以上两式可知: 假定开始时 $(c-s)/s$ 值很大, 形成的晶核很多, 因而 $(c-s)$ 值就会迅速减小, 使晶核生长速率变慢, 这就有利于小颗粒的形成。当 $(c-s)/s$ 较小时, 晶核形成的较少, $(c-s)$ 值也相应地降低较慢, 但相对来说, 晶核生长就快了, 有利于大粒晶体的生成。这与试验中的现象基本一致, 瞬时加入会使溶液中的反应在极短的时间内生成最大量的晶核, 这使得 $(c-s)/s$ 增大, 而缓慢滴加时正好与之相反, 所以瞬时加入方法会产生粒度较小的纳米颗粒。

Mg^{2+} 初始浓度增大必然会使 $(c-s)/s$ 增大, 沉淀剂氢氧化钠浓度增大也会使 $(c-s)/s$ 增大, 这两个条件都使前驱物的粒度有所下降。另外, 瞬时加入氢氧化钠使溶液中在极短的时间内生成最大量的晶核, 因而得到了纳米级的超细前驱物氢氧化镁。

2.6.2 前驱物热分解过程的物理化学分析

前驱物氢氧化镁的热分解反应式为: $\text{Mg}(\text{OH})_2 = \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$, 氢氧化镁热稳定性与形貌直接决定第二阶段纳米粒子形貌与粒度。前驱物热分解反应分为 3 个阶段: 晶核的生成、晶核迅速长大、许多核交联在一起

后局限于反应界面。

在 5 °C/min 升温速率下,前驱物的差热分析曲线见图 8。可以看出:前驱物的分解分为 3 个阶段:第一个阶段是在温度小于 200 °C 时,热重(TG)曲线上看到质量逐渐减小,是样品中残余的水逐渐蒸发所导致的,样品失重率为 5%,说明样品中还含有质量分数大约 5%的游离水。在大约 200~300 °C 之间,样品质量基本不变,此时说明样品处于稳态。在大约 300~350 °C 之间时,样品失重速率明显增大,说明此时前驱物开始分解。而差热(DTA)曲线在大约 325 °C 时有一吸热峰,更加说明此时前驱物在此处分解。在大约 350~500 °C 之间时,样品失重缓慢,在 600 °C 时,DTA 曲线上又出现一处吸热峰,说明前驱物分解不是一次完成的,第一次失去大部分结晶水,约占 25%,第二次再失去大约 5%的结晶水,此时样品总共失重率大约 35%,扣除 5%的游离水,样品进行晶型转变时大约失去 30%的结晶水,这与前驱物 $Mg(OH)_2$ 失去 H_2O 生成 MgO 的理论值相符。在 600 °C 以后,样品又处于一个新的稳态。由此看出:纳米氧化镁的分解温度为 350 °C 左右,而分解又在大约 600 °C 时结束并完成相的转变,因此实验的煅烧温度选取 600~750 °C。

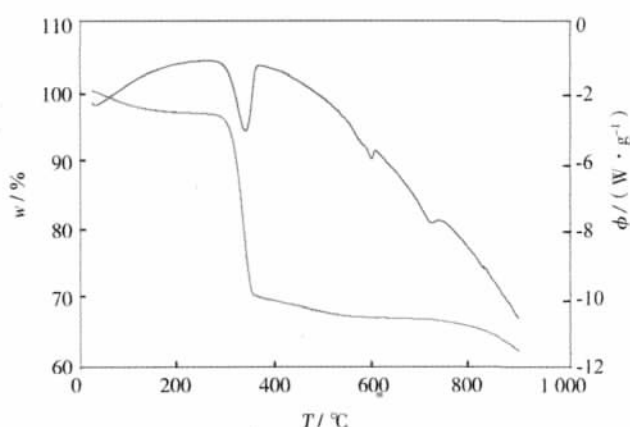


图 8 前驱物的差热分析曲线
Fig.8 TG-DTA curves of precursors

图 9 为前驱物及纳米氧化镁产品的 XRD 谱图。由图可知:前驱物为氢氧化镁,且衍射峰极为宽化,说明产品粒度极小,由于有分散剂的存在使得前驱物的结晶不完全,这也使得衍射峰变宽。纳米氧化镁的 XRD 衍射峰位与 PDF 卡片基本一致,说明产品为纳米氧化镁,在衍射图上无其它杂质相存在,产品的纯度高,并且纳米氧化镁产品的衍射峰极为尖锐,说明产品的结晶性能良好,说明前驱物经过热分解后,分散剂已经完全去除,并不影响纳米氧化镁产品的性能。

3 结论

纳米氧化镁颗粒形成过程的物理化学分析表明:

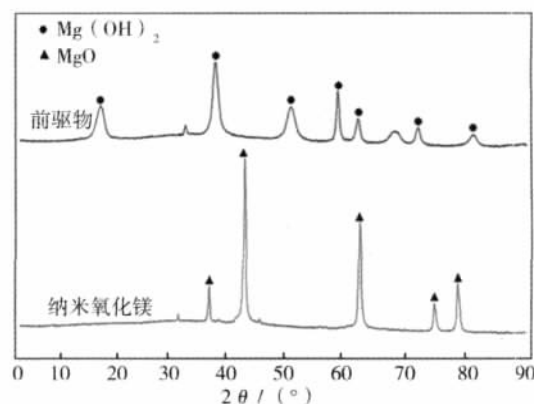


图 9 前驱物与纳米氧化镁产品的 XRD 谱图
Fig.9 XRD patterns of precursors and MgO nano-particles

镁源、有机分散剂种类、沉淀反应温度、前驱物的干燥方式是影响纳米氧化镁形状与粒度的关键因素。以硝酸镁作为镁源、乙二醇为有机分散剂、沉淀温度为 70 °C、经微波低火干燥可以得到了分散性好、平均粒径为 40 nm 的氧化镁产品。微波高火干燥会使得前驱物结晶粒度增大,从而使得纳米氧化镁产品粒度增大。沉淀反应温度的升高,会使纳米粒子沿着一定晶面生长,逐渐形成短棒状纳米氧化镁产品。合成过程中,如果前驱物为纤维状,经过煅烧后得到的纳米氧化镁颗粒形状倾向于短棒状。如果前驱物为类球形,其经过煅烧后得到的纳米氧化镁颗粒也为类球形。前驱物的形状与产物纳米氧化镁的形状存在对应关系。

参考文献 (References):

- [1] 何晓红, 廖正福, 张小伟, 等. 纳米 MgO 填充 PC-ABS 复合材料的性能研究[J]. 材料研究与应用, 2008, 2(4): 273-276
- [2] 彭时利, 钟辉, 黄浩. 溶胶-凝胶法制备纳米氧化镁粉体[J]. 盐业与化工, 2008, 37(4): 7-9
- [3] 尹荔松, 陈敏涛, 李婷, 等. 白云石制备菱面片层纳米氧化镁[J]. 物理化学学报, 2007, 23(3): 433-437
- [4] 许珂, 张保林, 陈可可. 纳米氧化镁制备工艺综述[J]. 无机盐工业, 2007, 39(6): 7-9
- [5] 殷立雄, 王芬, 冯海涛. 均匀沉淀法制备纳米粉体的研究的综述[J]. 陕西科技大学学报, 2005, 23(6): 135-138
- [6] ZHAO M, CHEN X L, ZHANG X N. Preparation and characterization of networked rectangular MgO nanostructures [J]. Chemical Physics Letter, 2004, 388 (2): 7-11
- [7] HΦJRUP-HANSEN K, FERRERO S, HENRY C R. Nucleation and growth kinetics of gold nanoparticles on $MgO(100)$ studied by UHV-AFM[J]. Applied Surface Science, 2004, 226(1-3): 167-172
- [8] 程晓丽, 宋日新, 高山, 等. 纳米氧化镁超薄膜的制备与形貌研究[J]. 哈尔滨理工大学学报, 2002, 7(6): 53-55
- [9] 刘宝树, 胡庆福, 张丽君, 等. 白云石碳化法制备纳米氧化镁的微观形态[J]. 电子显微学报, 2001, 20(4): 306-307
- [10] QIN Lirong, ZHAO Jianwei, ZOU Xianwu. Synthesis and morphology evolution of tubular tetrapod MgO by thermal evaporation[J]. Materials Chemistry and Physics, 2009, 113(1): 468-473