

新颖氧化镁纳米带共沉淀法合成与表征

陈晨¹ 庄京² 王定胜² 王训^{*2}

(¹ 北京理工大学理学院化学系, 北京 100081)

(² 清华大学化学系, 北京 100084)

关键词: 氧化镁纳米带; 共沉淀; 催化剂载体

中图分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)06-0859-03

Synthesis and Characterization of New-type MgO Nanobelts *via* Co-precipitation Synthetic Way

CHEN Chen¹ ZHUANG Jing² WANG Ding-Sheng² WANG Xun^{*2}

(¹ Department of Chemistry, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

(² Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract: MgO nanobelts were successfully synthesized *via* a co-precipitation synthetic way by employing ammonia and salvolatile as co-precipitator. TEM characterization showed that these nanobelts were composed of uniform hexagonal shaped MgO nanocrystals. The formation of this new-type nanostructures was attributed to the crystal structures of the $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ precursor. TG was adopted to show the gradual conversion process of from $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ to MgO. Due to the large surface areas and the largely exposed (100) surfaces, these nanobelts may find their applications in catalysis fields.

Key words: MgO nanobelts; co-precipitation method; catalysis

氧化镁是一种具有重要工业用途的物质, 在催化、陶瓷、塑料和橡胶等领域有着广泛的应用。当尺寸细化至纳米量级后, 因纳米材料所特有的体积效应和表面效应, 纳米氧化镁在低温烧结、微波吸收、催化性能等众多方面呈现出许多不同于本体材料的热、光、电、力学和化学特性, 因而引起了人们广泛的研究兴趣^[1,2]。其中氧化镁纳米线、纳米带、纳米管等一维纳米结构材料以其新颖的结构形式及与之相关的性能, 近年来更为引人注目。

氧化镁纳米线、纳米带直径处于纳米量级、长度则为微米量级, 这种独特的结构使其具有低密度、高

模量等特性, 如将氧化镁针状纳米晶须填充到聚丙烯塑料中, 材料的机械性能明显优于普通氧化镁; 更为重要的是, 由于一维纳米结构的晶体定向生长特性, 纳米线、纳米带等纳米材料与纳米粉体相比较具有更好的结晶度、更为确定的晶面取向, 对于结构敏感型反应高效催化剂的开发具有重要的意义^[3,4], 因而氧化镁纳米线、纳米带作为一种重要的催化剂或催化剂载体材料将具有更为广阔的应用前景。

目前已经发展了高温固相、静电纺丝及水热法等合成氧化镁一维纳米结构的方法^[5-8], 但由于生产成本限制, 这些方法难以在工业上实现大量合成。本

收稿日期: 2005-03-02。收修稿日期: 2005-04-30。

本工作为 SRT 研究计划项目并获得国家自然科学基金(No.50372030)的部分资助。

*通讯联系人。E-mail: wangxun@mail.tsinghua.edu.cn

第一作者: 陈晨, 男, 22岁, 北京理工大学化学系 02 级本科生; 研究方向: 无机纳米材料合成及性质研究。

文基于 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的定向生长特性, 发展了氨水与碳酸铵双沉淀剂共沉淀化学合成途径, 首先合成了 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 纳米带结构, 然后经煅烧大量合成了氧化镁纳米带。透射电镜表征发现该纳米带由整齐排列的氧化镁单晶纳米颗粒所组成, 在保留纳米带结构的同时, 具有更大的比表面积, 因而可望在催化领域获得应用。

1 实验部分

1.1 所用试剂

硝酸镁 [$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, A.R., 北京化工厂]; 氨水 (A.R., 北京化工厂); 碳酸铵 [$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, A.R., 北京化工厂]。

1.2 实验步骤

称取 8 g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、7 g $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 分别溶于 150 mL 去离子水中, 加热至 50~70 °C; 量取 10 mL 氨水, 加入 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液组成混合沉淀剂; 在搅拌情况下, 将升温至预定温度的混合沉淀剂快速倾倒入硝酸镁溶液中; 40 min 后停止搅拌, 反应体系在室温下陈化约 30 min, 减压过滤、洗涤, 滤饼 80 °C 常压干燥, 然后于 500~700 °C 煅烧, 即可获得 MgO 纳米带材料。

1.3 产物的表征

用 Bruker D8-advance 型粉末 X 射线衍射仪 (XRD) ($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0.15418$ nm) 进行物相分析, 工作电压为 40 kV, 工作电流为 40 mA。用日本日立 Hitachi 2800 型透射电子显微镜 (TEM) 观察产物的形貌和粒径, 工作电压为 120 kV。

2 结果与讨论

2.1 MgO 纳米带物相及微结构表征

图 1 为采用氨水及碳酸铵双沉淀剂条件下所得前驱体及不同煅烧温度下所得样品的 XRD 图。从图中可以看出, 前驱体 XRD 衍射峰位置与强度同具有单斜结构的 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS70-1433) 基本一致。经不同温度煅烧后, $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 可分解为纯相的具有面心立方结构的 MgO (JCPDS78-430)。由图亦可看出, 随煅烧温度的不同 (如 500 °C、700 °C), 衍射峰逐渐尖锐, 表明所得产品结晶度逐渐增强; 但煅烧温度达 700 °C 时, 衍射峰仍有一定程度的宽化, 证明样品由纳米级晶粒组成, 并未发生烧结现象。

图 2 为 700 °C 煅烧后样品的 TEM 照片及相应的电子衍射图片。如图所示, MgO 样品由形状规则

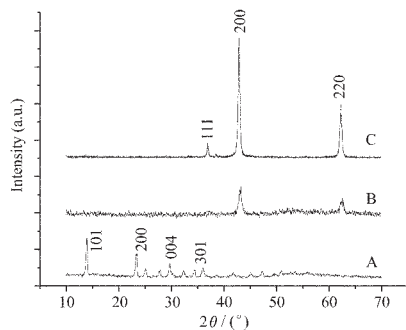


图 1 前驱体及不同温度煅烧产品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ precursor (A) and MgO (B annealed at 500 °C, C annealed at 700 °C)

的纳米带状样品所组成, 直径约 500 nm, 长度为 3~5 μm , 厚度约十几个纳米; 在较高倍数下观察, 则发现该带状结构由较均匀的 40~60 nm 的颗粒构成; 电子衍射图像由离散的点而非多晶环构成, 证明组成样品的纳米粒子为单晶; 局部放大显示, MgO 纳米颗粒一般具有规则的六方形貌, 暴露晶面为 (100)^[3]。BET 测试分析表明, 样品随煅烧温度及制备条件的不同, 比表面积可以保持在 300~500 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。大的比表面积、纳米带结构中大量的 (100) 活性面^[3]的存在使其在催化领域具有潜在的应用前景。

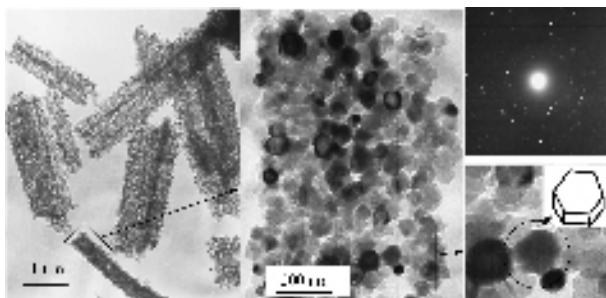


图 2 MgO 纳米带 (700 °C) 的 TEM 图像及电子衍射

Fig.2 TEM micrographs and electron diffraction patterns of MgO nanobelts (700 °C)

2.2 MgO 纳米带形成机制探讨

本文所获得的 MgO 纳米带为由 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 前驱体热分解转化而来, 经 TEM 电镜分析, 前驱体形貌与最终的 MgO 纳米带形貌基本一致, 证明这种结构的形成源于前驱体 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 在所采用实验条件下的生长习性。晶体结构分析表明^[9], $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 中, MgO_6 变形八面体通过共顶点组成无限长链, 碳酸根则通过共顶点、共边方式与 MgO_6 链相连, 这种特殊的晶体结构导致 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 具有与 MnO_2 类似的定向生长的趋势^[10-12]。在所采用氨水及碳酸铵双沉淀剂的条件下, 体系粘度远大于仅采用

碳酸铵的体系,导致 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶粒间融合生长不易发生,因而单个的纳米粒子得以保持;同时 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 自身沿特定方向生长的趋势较强,导致这些粒子可以沿一定的方向自组装成为带状结构。对样品的热重分析表明,在 158.56 °C、239.67 °C、367.74 °C 及 455.26 °C 时, $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 样品逐步失去 3 个结晶水,并最终经过 MgCO_3 分解为 MgO 。电镜分析表明,加热分解前后,带状结构得以保持。

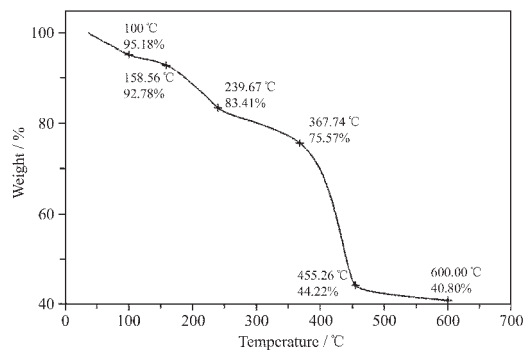


图3 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 前驱体热重分析曲线

Fig.3 TG curve of $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ precursor

3 结 论

通过采用氨水及碳酸铵双沉淀剂,以共沉淀化学法合成出 MgO 纳米带结构,该带状结构由大量暴露(100)的纳米粒子组成,并具有 $300 \sim 500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的

比表面积,在催化领域显示了潜在的应用前景。

参考文献:

- [1] ZHANG Li-De (张立德), MOU Ji-Mei (牟季美). *Nanomaterials and Nanostructures* (纳米材料和纳米结构). Beijing: Science Press, **2002**.
- [2] Chen L M, Sun X M, Liu Y N, et al. *Appl. Catal. A.*, **2004**,**265**: 123~128
- [3] Choudary B M, Mulukutla R S, Klabunde K J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**,**125**:2020~2021
- [4] Zhou K B, Wang X, Sun X M, et al. *J. Catal.*, **2005**,**229**:206~212
- [5] Li Y B, Bando Y, Golberg D, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, **83**:999~1001
- [6] Yan L, Zhuang J, Sun X M, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2002**, **76**:119~122
- [7] Li Y D, Sui M, Ding Y, et al. *Adv. Mater.*, **2000**,**12**:818~821
- [8] Ma R Z, Bando Y. *Chem. Phys. Lett.*, **2003**,**370**:770~773
- [9] Coleyshaw E E, Grump G, Griffith W P. *Spectrochimica Acta Part A*, **2003**,**59**:2231~2239
- [10] Wang X, Li Y D. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**,**124**:2880~2881
- [11] Wang X, Li Y D. *Chem. Commun.*, **2002**:764~765
- [12] Wang X, Li Y D. *Chem. Eur. J.*, **2003**,**9**:300~306