

# 反相微乳液法制备纳米氧化镁颗粒及其反应机理研究

肖文, 钟世安, 付邦

(中南大学化学化工学院, 湖南长沙410083)

**摘要:**通过聚乙二醇辛基苯基醚(Triton X-100)/正丁醇/正庚烷/水溶液形成的反相微乳体系,合成了MgO纳米粒子,对前驱体进行热分析,确定了合适的煅烧温度为600℃。并对产物的结构、粒度和形貌进行了表征,考察了各因素对纳米氧化镁粒子尺寸形貌和紫外屏蔽性能的影响。控制微乳液中水与表面活性剂的质量比( $w_0$ )为15、煅烧温度600℃、陈化时间15h可得到分散性好、粒径分布均匀的MgO纳米粒子。

**关键词:**反相微乳液;纳米MgO;粒径;形成机理

中图分类号:O648

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)03-0061-03

## A study on preparation of MgO nanoparticles by reverse microemulsion and formation mechanisms

XIAO Wen, ZHONG Shi-an, FU Bang

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** Nanoparticle MgO has been prepared by Triton X-100 (polyethylene glycol octylphenyl ether) / (*n*-butyl alcohol) / *n*-heptane / water reverse microemulsion. The result of thermal analysis on the precursor shows that the proper calcination temperature is 600°C. The structure and morphology of nano-MgO are characterized. The factors influencing its UV-shielding property, particle size, morphology of nano-MgO are studied. The prepared nano-MgO powder has narrow particle size distribution and no obvious agglomeration under the conditions of  $w_0$  (mass ratio of water to surfactant) = 15, 600°C, and 15 hours of assembly.

**Key words:** reverse microemulsions; nano-MgO; crystal size; formation mechanism

纳米氧化镁因其高比表面积、耐高温等特点<sup>[1]</sup>被广泛应用<sup>[2-4]</sup>,目前国内外其制备主要有固相法、化学沉淀法<sup>[5]</sup>、液相溶胶-凝胶法<sup>[6]</sup>、醇盐水解法、喷雾热解法<sup>[7]</sup>、水溶胶法<sup>[8]</sup>等。这些方法不是对设备要求较高或工艺条件控制困难,就是原料成本高而难以实现工业化生产,限制了其大规模应用,而除此之外纳米氧化镁在制备过程中还存在着粒子凝聚团聚的问题。微乳液法制备纳米材料不仅可以实现粒径可控<sup>[9]</sup>,而且可以实现形貌可控<sup>[10]</sup>,已成为合成纳米颗粒的一种有效方法,但目前通过反相微乳液制备纳米MgO的文献很少。笔者采用反相胶团作为微反应器,使溶解在水核内的试剂在水核内发生反应,并改变水相/表面活性剂质量比( $w_0$ )、煅烧温度、以及陈化时间等条件成功制备出了MgO纳米

粒子,并对其形成机理进行了探讨。

## 1 实验部分

### 1.1 W/O微乳液的配制和纳米MgO的制备

主要实验原料包括:微米级氧化镁;MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O、NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O、正庚烷,AR;聚乙二醇辛基苯基醚(相对分子质量为532.5),CP。

以聚乙二醇辛基苯基醚为表面活性剂、正丁醇为助表面活性剂(二者质量比为1:4)、正庚烷为油相、水相为MgSO<sub>4</sub>的水溶液和浓氨水。先将表面活性剂、助表面活性剂和油相在磁力搅拌机上强烈搅拌混合均匀,并平均分成2份,其中1份匀速加入一定量的MgSO<sub>4</sub>水溶液,边滴边搅拌并控制水与表面活性剂的质量比( $w_0$ )分别为15、20、25,得到硫酸镁

收稿日期:2009-11-02

基金项目:湖南省科学技术厅科技计划立项项目(2008SK4032)

作者简介:肖文(1984-),女,硕士生;钟世安(1972-),男,博士,副教授,主要从事纳米材料的合成与应用,通讯联系人, zhongshian@yahoo.com.cn。

的反相微乳液;另1份匀速加入与之相同量的浓氨水,搅拌30 min后形成透明、均一的氨水反相微乳液。

在室温下将硫酸镁的反相微乳液匀速滴加到搅拌中的氨水反相微乳液中,直至 $\text{pH} = 8.0 \sim 9.0$ ,反应1 h,分别陈化5、15 h,将得到的含有白色沉淀的悬浮液抽滤分离,并用无水乙醇多次超声洗涤,将滤饼在 $60^\circ\text{C}$ 下真空常温干燥1 h,得到的干粉末在玛瑙研钵中稍加研磨,在 $600^\circ\text{C}$ 煅烧2 h即得 $\text{MgO}$ 粉末样品。

## 1.2 样品表征

用Mettler Toledo公司TGA/SDTA851°热分析仪测热重差热;用德国Bruker公司D8-AdvanceX射线粉末衍射仪(XRD,  $\text{Cu K}_\alpha$ 线)进行样品的物相分析;采用日本电子JSM-5600Lv高低真空扫描电镜观测晶体的分布及形貌;用UV-3802型紫外可见分光光度计测吸光度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 前驱体的热分析

为了确定前驱体在煅烧过程中的温度变化,在 $0 \sim 1000^\circ\text{C}$ 范围内对前驱体做热分析。由图1 TG曲线可知氧化镁前驱物在煅烧过程中有2个失重峰,分别在 $50 \sim 200^\circ\text{C}$ 和 $350 \sim 450^\circ\text{C}$ ,在 $50 \sim 200^\circ\text{C}$ 之间的失重台阶主要是有机小分子的挥发,对应DSC曲线上在 $140^\circ\text{C}$ 有1个吸热峰; $350 \sim 450^\circ\text{C}$ 的失重台阶则主要是氢氧化镁分解为氧化镁,对应的DSC曲线上在 $390^\circ\text{C}$ 有1个吸热峰。在 $600^\circ\text{C}$ 以后TG曲线变为直线,说明温度超过 $600^\circ\text{C}$ 以后氧化镁

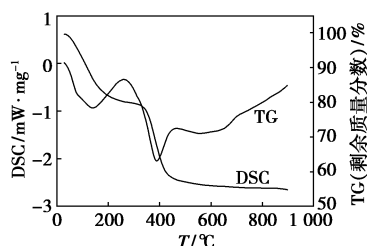


图1 前驱体的DSC和TG曲线

前驱物没有进一步的热失重,即在此温度下前驱体已经灼烧完全。考虑到继续升高温度煅烧产品会引起氧化镁烧结,表面积下降,活性降低。为保证氧化镁前驱体的完全煅烧及保持产品的粒度,煅烧温度定为 $600^\circ\text{C}$ 。

### 2.2 水与表面活性剂的质量比( $w_0$ )对粒径大小以及紫外屏蔽性能的影响

图2为体系 $w_0 = 15$ 时产物的XRD图,与标准图谱对照得知峰上无其他杂质相。最强衍射面(101)的半峰宽 $\beta$ 用Scherrer公式计算求得 $d$ 为12.5 nm;样品的各个衍射峰的位置和强度与面心立方晶型结构氧化镁基本一致,表明产物为面心立方晶型的微晶。 $w_0$ 为20、25时,测得粒径分别为15.7、21.9 nm。因为 $w_0$ 的增大使微乳液滴直径增加,反应生成的前驱体颗粒亦变大,最后纳米氧化镁的粒径也随之增加。

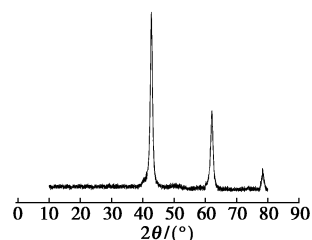
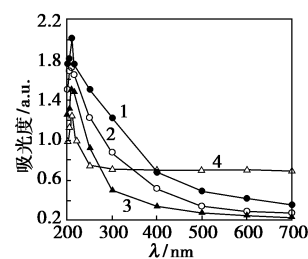


图2 纳米氧化镁的XRD图

在 $200 \sim 700 \text{ nm}$ 范围内测量 $\text{MgO}$ 的吸光度,结果如图3所示。粒径减小导致能隙宽度变大,光发射移向短波方向,从而在吸收光谱范围伴随有蓝移



1— $w_0 = 15$ ; 2— $w_0 = 20$ ; 3— $w_0 = 25$ ; 4—普通氧化镁

图3 不同 $w_0$ 值下纳米氧化镁和普通氧化镁的紫外-可见光谱

(上接第60页)

- [11] 姚志钢,李干佐,董凤兰,等. Gemini表面活性剂合成进展[J]. 化学进展,2004,16(3):249-364.
- [12] Lai C C, Chen K M. Preparation and surface activity of polyoxyethylene-carboxylated modified Gemini surfactants[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects, 2008, 320: 6-10.
- [13] 黄丹,朱文峰,蒋学,等. 阴离子-非离子 Gemini 表面活性剂的

合成与性能[J]. 精细化工, 2009, 26(6): 533-536.

- [14] 毛培坤. 表面活性剂产品工业分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 429-430.
- [15] 高濂,孙静,刘阳桥. 纳米粉体的分散及表面改性[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 1-40.
- [16] 李喜敏. 磺基琥珀酸酯钠盐系列表面活性剂的合成与性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 1998. ■

现象发生。随着  $w_0$  的减小,蓝移现象更加明显,说明了随着  $w_0$  的增大,颗粒直径也随着增大。纳米氧化镁在紫外区(200 ~ 400 nm)有较大的吸光度,且 210 nm 处吸收峰增强,而在可见光区(400 ~ 800 nm)相对普通氧化镁具有较小的吸光度,因此具有较好的紫外屏蔽性能。这种差异的主要原因是因为纳米粒子粒径变小,比表面积增大,表面缺陷数增多,从而使其对紫外光的散射和吸收能力增强,导致紫外屏蔽性能增强。

### 2.3 煅烧温度对产物的影响

由图 4 可以看出随着煅烧温度的升高,纳米 MgO 颗粒的大小也随着增大。600℃ 下煅烧得到的粒径为 12.5 ~ 20 nm;700℃ 条件下粒子发生枝连,粒径增大为 40 ~ 60 nm;而当煅烧温度达到 800℃ 时高温烧结造成粒子间的枝连现象更加明显,从而团聚也更严重,粒径增大为 85 ~ 100 nm。煅烧过程中 MgO 颗粒也要经历成核到晶粒长大这一过程。随着煅烧温度的升高,晶粒长大的速率远远大于成核的速率,颗粒团聚的趋势变得更加明显。为得到粒径小且分布范围窄的颗粒,煅烧温度应尽可能地选择较低温度。因此选择煅烧温度为 600℃。

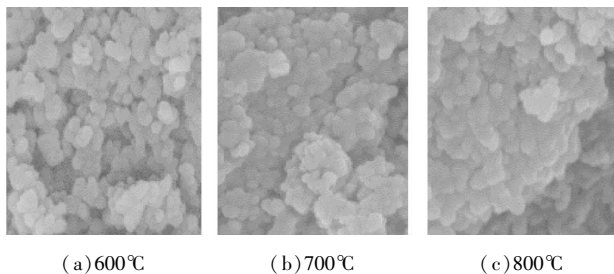


图 4 不同煅烧温度下纳米 MgO 扫描电镜图

### 2.4 陈化时间的影响

将合成出的  $Mg(OH)_2$  分别陈化 5、15 h,产物 SEM 形貌分析如图 5 所示。

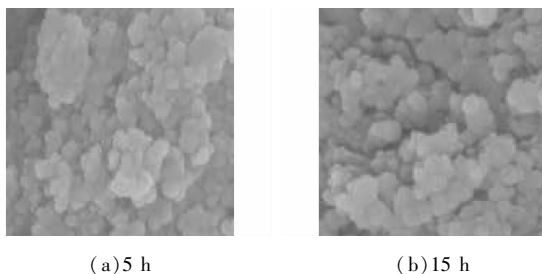


图 5 陈化产物 SEM 形貌分析

陈化 5 h 后产品颗粒大小不均匀,平均粒径为 45 nm 左右,并有团聚现象。陈化 15 h 后产物团聚现象有所改善,平均粒径为 20 nm 左右。说明在刚

结束混合搅拌后,微乳液中有些水核破裂,使不同水核间的粒子发生了聚结,而经过适当的陈化时间,由于微乳液水核有自修复功能<sup>[11]</sup>,使粒子聚结情况得以改变,并且随着陈化时间的增加,粒径逐渐减小。

## 3 结语

采用聚乙二醇辛基苯基醚/正丁醇/正庚烷/水溶液形成的体系,用反相微乳液法合成了 MgO 纳米粒子。水相/表面活性剂质量比  $w_0$  和煅烧温度以及陈化时间对 MgO 颗粒的大小、形貌和晶相有重要的影响。研究表明,减少  $w_0$ 、增加陈化时间和适当降低煅烧温度都能有效地控制颗粒的粒径,并且减少  $w_0$ ,产物的紫外抗屏蔽性能增强。与纳米氧化镁的其他制备方法相比,反相微乳液法制备的 MgO 纳米颗粒分散性好、大小可控且分布均匀。

## 参考文献

- [1] Rekihi S, Saxena S K, Atlas Z D, *et al.* Effect of particle size on the compressibility of MgO [J]. *Solid State Commun*, 2001, 117: 33 - 36.
- [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] Bielawa H, Hinrichsen O, Birkner A, *et al.* The ammonia-synthesis catalyst of the next generation; Barium-promoted oxide-support-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]. *Journal of Catalysis*, 2002, 206: 40 - 48.
- [5] Alvarado E, Torres-Martinez L M, Fuentes A F, *et al.* Preparation and characterization of MgO powders obtained from different magnesium salts and the mineral dolomite [J]. *Polyhedron*, 2000, 19: 2345 - 2351.
- [6] 酒金婷, 李立平, 葛钥, 等. 用高分子保护的纳米 MgO 的合成 [J]. *无机化学学报*, 2001, 17(3): 361 - 365.
- [7] 王麟生, 方海红, 李强, 等. 一种用自蔓延溶胶凝胶法制备纳米氧化镁的方法: 中国, 1789131 [P]. 2006 - 06 - 21.
- [8] Kagawa M, Nagae T. Preparation of ultrafine powders by inductively coupled plasma generated with modified conventional induction heater [J]. *Science Reports of the Research Institutes, Tohoku University: Series A*, 1983, 31(2): 216 - 224.
- [9] Jang J, Yoon H. Novel fabrication of size-tunable silica nanotube using a reverse-microemulsion-mediated sol-gel method [J]. *Adv Mater*, 2004, 16: 799 - 802.
- [10] Yates M Z, Ott K C, Birmbaum E R. Using microemulsions to control crystal morphology [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41: 476 - 478.
- [11] Li M, Schnablegger H, Mann S. Coupled synthesis and self-assembly of nanoparticles to give structures with controlled organization [J]. *Nature*, 1999, 402(6760): 393 - 395. ■