

有机配合物前驱体法合成纳米氧化镁 研究及此法的应用前景

刘 宁, 张 勇*, 杨建元
(成都理工大学材料与化学化工学院, 四川 成都 610059)

摘 要: 综述了利用我国盐湖镁资源, 以乙酰丙酮及其衍生物、有机胺和醋酸根为配位剂, 采用有机配合物为前驱体合成纳米氧化镁的方法, 前驱体形成的机理以及特点和优势。通过介绍此合成法在合成纳米金属粉体、其它金属氧化物粉体、无机盐粉体、氧化物薄膜或复合氧化物薄膜以及特殊结构化合物等方面广泛应用的实例, 并预测了该法在合成其它高值化镁产品中的应用前景。

关键词: 有机配合物; 纳米氧化镁; 前驱体; 镁产品

中图分类号: O614.22 文献标识码: A 文章编号: 1008—858X(2006)04—0061—05

0 引 言

我国盐湖中蕴藏有丰富的镁资源, 仅青海察尔汗盐湖氯化镁的总储量就达 $30\times 10^8\text{ t}^{[1]}$ 。但是, 我国对盐湖的开发利用主要是生产钾肥和提锂, 同时副产大量氯化镁; 由于其市场需求量小并且价值低, 而被称为“镁害”, 作为杂质废料排放, 既造成了资源的浪费, 同时大量镁进入盐湖地层, 对钾的开采也带来困难。因此, 综合利用镁资源具有重大意义, 而其中最关键的问题是使镁产品高价值化。

纳米氧化镁便是一种高值化镁产品, 属碱性氧化物, 具有不同于本体材料的热、光、电、力学和化学等特殊功能。可用作废水处理过程中的净化剂以及废物处理过程中的酸中和剂^[2,3]; 与高聚物或其它材料复合有良好的微波吸收性能^[4]; 用作掺杂剂可以提高高温超导体的临界电流密度^[5]; 还有研究表明, 纳米氧化镁具有一定的抗菌作用^[6,7]。由于其用途的广泛^[8~11], 因

此寻找一种原料来源广、成本低、生产的产品粒度均匀的方法是很有意义的。

对于有机配合物前驱体法国内外已有一些研究, 也有报道将其称为热解金属配合物合成法^[15]。即采用容易通过热分解去除的多齿配合物, 如明胶为分散剂, 通过配合物与金属离子的配合作用得到高度分散的复合前驱体, 最后再通过热分解的方法去除有机配体得到纳米粉末。早期采用柠檬酸作为配位剂形成配合物凝胶, 但柠檬酸配位剂对多种金属离子不适合, 且其凝胶易潮解。现已有报道采用单元羧酸和有机胺等作为配位剂, 可形成相当稳定而又均匀透明凝胶^[12,14]。有机配合物前驱体合成法是溶胶—凝胶合成法合成纳米粉末的一个重要分支。

1 有机配合物前驱体的形成机理及合成方法

已有研究证明以乙酰丙酮及其衍生物、有

收稿日期: 2006—03—28

基金项目: 国家自然科学基金项目(4030301); 中信国安青海盐科技公司合作项目

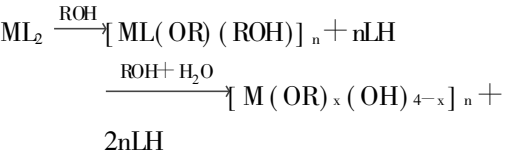
作者简介: 刘 宁(1981—), 女, 硕士研究生, 研究方向: 矿产资源综合利用。

*通讯联系人, 张勇, E-mail: yongzh@cglu.edu.cn

机胺和醋酸根为配位剂,与镁离子发生配位反应可制得纳米氧化镁粉末。以其为例介绍此合成法中有机配合物前驱体的形成机理及合成方法。

1.1 乙酰丙酮及其衍生物为配位剂

K. Chhor 等^[13]用乙酰丙酮合镁[$Mg(acac)_2$]和其衍生物六氟化乙酰丙酮合镁[$Mg(hfa)_2$]为前驱体,辅以超临界介质且以 CO_2 为共溶剂反应,得到的中间体经 $400 \sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧,可获得粒径小于 100 nm 的氧化镁粉末。金属螯合物在甲醇中的反应如下:



此处 M 代表金属离子, L 代表配位剂阴离子 $acac$ 或 hfa 。反应形成的中间体的结构,如图 1 所示。

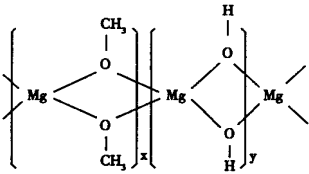


图 1 合成 MgO 的中间体

Fig. 1 Intermediate compound in MgO synthesis

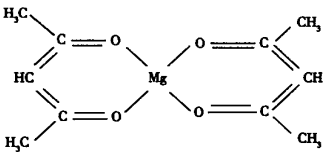


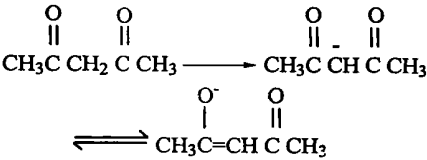
图 2 乙酰丙酮合镁 $Mg(acac)_2$ 结构示意图

Fig. 2 Schematic structure of magnesium acetylacetonate

前驱体乙酰丙酮合镁[$Mg(acac)_2$]和其衍生物六氟化乙酰丙酮合镁[$Mg(hfa)_2$]中,镁原子与氧原子形成配位键,其中 O 提供电子, Mg 接受电子。图 2 为乙酰丙酮合镁[$Mg(acac)_2$]的结构示意图。六氟化乙酰丙酮合镁[$Mg(hfa)_2$]与乙酰丙酮合镁结构类似,镁原子的配

位数均为 4。

朱传高^[13]通过电解的方法获得制备纳米氧化镁所需的前驱体乙醇镁配合物。电解过程中,生成的乙醇镁在乙醇中的溶解度很小,电解液中出现白色混浊,但用微量注射器加入 0.1 mL 乙酰丙酮,电解液即可恢复澄清。之后每隔 40 min 滴入 0.1 mL 乙酰丙酮。电解液恢复澄清是由于乙酰丙酮基中氧离子具有很强的配位能力,与氧原子一起可以和镁离子形成环状螯合物,起到了防止物质团聚的作用。乙酰丙酮在阴极上发生如下反应:



乙酰丙酮与镁离子配位,形成的前驱体为 $Mg(OR)_{2-x}(OH)_y(acac)_x$ 。经搅拌,洗涤,红外干燥得到干凝胶,再煅烧即可得到粒径在 $15 \sim 20\text{ nm}$ 的纳米氧化镁粉末。

1.2 有机胺为配位剂

H. S. Jung 等^[14]合成纳米氧化镁时,加入摩尔分数为 20% 的二乙醇胺作为稳定剂;在充满 N_2 的反应器中,将二乙醇胺(DEA)加入到摩尔分数为 7.6% 的甲氧基镁的甲醇溶液中,得到的粉末在真空干燥器中干燥;再将得到的干粉在 O_2 中以 $5\text{ }^\circ\text{C/min}$ 的速度加热,当样品达到实验温度时,停止加热,制得 $10 \sim 15\text{ nm}$ 纳米氧化镁粉末。

以二乙醇胺为配位剂所形成的配合物前驱体结构如图 3 所示。其中氮原子与氧原子为给电子体,镁原子接受电子,形成两个镁氮配位键和两个镁氧配位键。

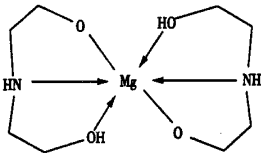


图 3 镁—二乙醇胺配离子的结构示意图

Fig. 3 Schematic structure of magnesium diethanolamine

1.3 醋酸根为配位剂

K. Chhor 等^[13] 用无水醋酸镁为前驱体同样得到了纳米氧化镁。无水醋酸镁的分解温度是 323 ℃。将无水醋酸镁的甲醇(或乙醇)溶液在间歇反应器中加热, 当温度超过 200 ℃ 时即有固体颗粒形成。无水醋酸镁的乙醇溶液加热到 260 ℃ 时拍下的显微照片与相同温度以镁的螯合物为前驱物时拍下的照片比较显示, 二者均为层状凝胶结构。将层状凝胶加热至 550 ℃, 即可使层状凝胶结构消失并形成 50 ~ 80 nm 的立方晶系纳米氧化镁。

用无水醋酸镁为前驱体, 其结构如图 4 所示(与图 2 类似), 也是镁原子与氧原子形成四个配位键, 其中 O 提供电子, Mg 接受电子。

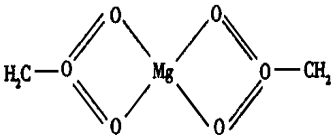


图 4 醋酸镁 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg}$ 的结构示意图

Fig. 4 Schematic structure of magnesium acetate

2 有机配合物前驱体合成法的优点及其应用前景

2.1 优点

有机配合物前驱体合成法是溶胶—凝胶法的分支与传统胶体型、无机聚合物型比较, 人们对其的研究起步较晚, 但其确具有其它溶胶—凝胶法及非溶胶—凝胶法不具备的诸多优点。

1) 同非溶胶—凝胶法比较。此法制备过程中无需机械混合, 不易引进杂质; 由于溶胶—凝胶过程中, 溶胶由溶液制得, 化合物在分子级水平混合, 故胶粒内及胶粒间化学成分完全一致; 不溶性颗粒均匀地分散在含不产生沉淀的组分的溶液, 经胶凝化, 不溶性组分可自然地固定有凝胶体系中, 不溶性组分颗粒越细, 体系化学均匀性越好; 合成温度低, 易控制; 工艺, 设备简单; 制得的纳米粉末活性高。

2) 同其它的溶胶—凝胶法相比。同样是在反应中引入有机物, 有机配合物前驱体法原料来源广, 价格便宜, 一些不能水解聚合的金属离子也可以通过该方法制得超细氧化物纳米粉。形成有机配合物后, 其前驱体的稳定性增强, 在空气中不易发生沉淀现象^[14]。如: 加入 DEA 与未加入 DEA 的前驱体溶液相比较, 未加入的溶液在空气中暴露, 30 分钟之内溶液出现的白色沉淀, 而加入 DEA, 则不会出现此现象。由于有机物燃烧放热, 使得结晶过程所需的温度降低。且有机物燃烧后的产物均为气体, 不会有残留有最终的产物中。如: 加入 20% DEA 且在 O_2 气氛下煅烧, 可以使结晶温度降低至 300 ℃, 使结晶过程变得更加容易^[14]。

2.2 有机配合物前驱体合成法合成其它镁产品的展望

以有机配合物为前驱体的合成法制备纳米材料, 正在得到更加广泛地应用。人们已经使用此法成功地制得了纳米金属粉体, 其它金属氧化物粉末, 无机盐粉末, 氧化物薄膜或复合氧化物薄膜以及特殊结构的纳米粉末。以下是此法的应用实例:

1) 有机配合物前驱体法用于制备纳米金属粉末。Z. Zhang 等^[15] 用以 2-肟基丙酸 $[\text{CH}_3\text{C}(=\text{NOH})\text{COOH}]$ 为配位剂, 制得粒径为 7 ~ 10 nm 的金属镍粉。而 Wai Chien 等^[16] 以 β -二酮、次膦酸、羧酸及其卤代物为配位剂成功制得了铜系元素和镧系元素的金属单质的纳米粉末;

2) 有机配合物前驱体法用于制备其它纳米金属氧化物。X. Liu 等^[17] 以明胶为配位剂, 制得 TiO_2 纳米粉末。Z. Zhang 等^[15] 2-肟基丙酸 $[\text{CH}_3\text{C}(=\text{NOH})\text{COOH}]$ 为配位剂, 制得了粒径小于 10 nm 的 CoO 和 CuO 。徐冀川等^[18] 将乙酰丙酮合锌与纳米 TiO_2 交换吸附, 制得了分散性良好的表面包覆锌的 TiO_2 纳米粒子。G. Xiong 等^[19] 以聚乙二醇(PEG)为配位剂, 合成 PEG—Me 的硝酸盐前驱体, 制得粒度均匀、直径为 1 ~ 4 nm 的球形 Al_2O_3 — TiO_2 复合氧化物粉末。研究表明, 以 EDTA 为配位剂, 还可以制备诸多

氧化物纳米粉^[20~23];

3) 有机配合物前驱体法用于制备无机盐类粉末。Y. Fujishiro 等^[24]以 EDTA 为配位剂制得 LaPO_4 纳米粉末。A. Sen 等^[25]也以 EDTA 为配位剂合成了 MeMoO_4 ($\text{Me} = \text{Ca}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$) 纳米粉末;

4) 有机配合物前驱体法用于制备氧化物薄膜或复合氧化物薄膜。H. Song 等^[26] $\text{Me}-\beta$ -二酮配合物为前驱体合成氧化薄膜或复合氧化物薄膜。

5) 有机配合物前驱体法用于制备特殊结构化合物。A. Lelekaite 等^[27]将 Y_2O_3 于 $60 \sim 65^\circ\text{C}$ 溶于 0.2 mol 的 CH_3COOH 中, 再加入 $[\text{NH}_4]_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ 水溶液(或 $\text{Nd}_2\text{O}_3, \text{Ho}_2\text{O}_3, \text{Er}_2\text{O}_3$ 的醋酸溶液)以及 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液, 搅拌 3 h , 加入乙二醇。在搅拌条件下, 缓慢浓缩, 形成 $(\text{Y}, \text{Ln})-\text{Al}-\text{O}$ 乙酸根—硝酸根—乙二醇透明溶胶, 其中 $\text{Ln}(\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Ho}, \text{Er})$ 。将其干燥、研磨、煅烧后, 可得到具有石榴石结构的 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 。

由以上具体实例分析可知, 将有机配合物合成法在合成纳米金属粉末, 复合金属氧化物粉末, 无机盐粉末, 及其特殊结构化合物的方法推广至利用我国的盐湖镁资源生产高值化镁产品(如纳米镁粉, 无机镁盐纳米粉及特殊结构的镁化合物), 是完全可能的, 也是非常有意义的。

随着社会生产力的不断发展以及生产中所需镁产品的高值化的要求日益增高, 有机配合物前驱体合成法可凭其优势, 得到更广阔的应用; 因此我们可以说, 开展此法的进一步研究是很有意义的。

参考文献:

- [1] 刘玉胜. 利用盐湖卤水制取氢氧化镁的技术探索[J]. 盐湖研究, 2004, 12(6): 51—55.
- [2] Kiyoshi Itatani, Masayuki Nomura, Akira Kishioka, Makio Kinoshita. Sinterability of various high-purity magnesium oxide powders[J]. Journal of Materials Science, 1986, 21(4): 1429—1435.
- [3] 梁皓, 周迎春, 等. 纳米氧化镁的制备[J]. 天津化工, 2005, 19(2): 31—32.
- [4] 王志奎, 杨荣榛, 等. 超细粉体氧化镁的合成[J]. 功能材料, 1999, 30(5): 557—558.

- [5] Atit Bhargava, Jose A. Alarco, Ian D. R. Mackinnon, David Page, Alexander Ilyushechkin. Synthesis and characterisation of nanoscale magnesium oxide powders and their application in thick films of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ [J]. Materials Letters, 1998 (34): 133—142.
- [6] J. Sawai, H. Kojima, N. Ishizu, M. Itoh, H. Igarashi, T. Sawaki, and M. Shimizu. Bactericidal action of magnesium oxide powder, Journal of Inorganic Biochemistry[J]. Journal of Inorganic Biochemistry, 1997(67): 443.
- [7] 李世涛, 乔学亮, 陈建国, 等. 纳米氧化镁及其复合材料的抗菌性能研究[J]. 功能材料, 2005, 36(11): 1651—1654, 1663.
- [8] 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.
- [9] 吴山, 郑兴芳, 等. 用乙二醇为介质制备纳米氧化镁[J]. 南开大学学报(自然科学版), 2004(9): 73—77.
- [10] 明常鑫, 翟学良, 等. 超细高活性氧化镁的制备, 性质及发展趋势[J]. 无机盐工业, 2004, 36(6): 7—9.
- [11] 温传庚, 王开明, 等. 特殊液相沉淀法制备纳米 MgO [J]. 鞍山科技大学学报, 2005, 28(2): 81—83.
- [12] K. Chhor, J. F. Bocquet, C. Pommier, Syntheses of submicron magnesium oxide powders[J]. Materials Chemistry and Physics, 1995(40): 63—68.
- [13] 朱传高, 王凤武, 等. 由乙醇镁配合物制备纳米 MgO [J]. 应用化学, 2005(2): 200—203.
- [14] Hyun Suk Jung, Jung—Kun Lee, Jin Young Kim, and Kug Sun Hong. Synthesis of nano-sized MgO particle and thin film from diethanolamine stabilized magnesium-methoxide[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2003(175): 278—283.
- [15] Zude Zhang, Renmao Liu, Ming Zhao, Yitai Qian. Synthesis of metal and metal oxide nanocrystallines by pyrolysis of metal complex[J]. Materials Chemistry and Physics, 2001(71): 161—164.
- [16] Wai Chien, Smart Neil G, Phelps Cindy. Extracting metals directly from metal oxides[J]. Journal of Cleaner Production, 1997(5): 241—242.
- [17] Xiaoheng Liu, Xin Wang, Jiangrun Zhang, Xi Hu, Lude Lu. A study of noncrystalline TiO_2 preparation with inorganotitanates and gelatin dispersant; thermal analysis of complex gel[J]. Thermochimica Acta, 1999(324): 67—72.
- [18] 徐冀川, 史彦莉, 等. 金属配合物交换吸附热分解法制备表面包覆锌的二氧化钛纳米粒子[J]. 兰州大学学报(自然科学版), 2003, 39(6): 54—57.
- [19] Gang Xiong, Xin Wang, Lude Lu, Xujie Yang, and Yongfeng Xu. Preparation and Characterization of $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ Composite Oxide Nanocrystals[J]. Journal of Solid State Chemistry, 1998(141): 70—77.
- [20] Asit. B. Panda, Abhijit Tarafdar, Panchanan Pramanik. Synthesis, Characterization and properties of nano-sized SrB

$\text{i}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ceramics prepared by chemical routes[J] . Journal of the European Ceramic Society, 2004(24) : 3043—3048.

[21] Zhai Yongqing, Yao Zihua, Ding Shiwen, Qiu Mande, Zhai Jian. Synthesis and characterization of Y_2O_3 : Eu nanopowder via EDTA complexing sol—gel process[J] . Materials Letters, 2003(57) : 2901— 2906.

[22] Asit B. Panda, Amita Pathak, Panchanan Pramanik. Low temperature preparation of nanocrystalline solid solution of strontium—barium—niobate by chemical process[J] . Materials Letters, 2002(52) : 180— 186.

[23] R. N. Das, P. Pramanik. Chemical synthesis of nanocrystalline lead zirconate-titanate powders using tartarate precursor [J] . Materials Letters, 1999(40) : 251— 254.

[24] Yoshinobu Fujishiro, Hisayoshi Ito, Tsugio Sato, Akitugu Okuwaki. Synthesis of monodispersed LaPO_4 particles using the hydrothermal reaction of an $\text{La}(\text{edta})^-$ chelate precursor and phosphate ions[J] . Journal of Alloys and Compounds, 1995 (252) : 103—109.

[25] Angana Sen, Panchanan Pramanik, Low—temperature synthesis of nano—sized metal molybdate powders[J] . Materials Letters, 2001(50) : 287— 294.

[26] Haizheng Song, Yinzhu Jiang, Changrong Xia, Guangyao Meng, Dingkun Peng. Synthesis and characterization of volatile metal β —diketonate chelates of $\text{M}(\text{DPM})_n$, ($\text{M}=\text{Ce}, \text{Gd}, \text{Y}, \text{Zr}$, $n=3, 4$) used as precursors for MOCVD[J] . Journal of Crystal Growth, 2003(250) : 423— 430.

[27] A. Leleckaite, A. Kareiva, Synthesis of garnet structure compounds using aqueous sol—gel processing[J] . Optical Materials, 2004(26) : 123— 128.

Study on Preparation of Superfine Magnesium Oxide

by Precursors of Organic Complexation

and Its Application Prospect

LIU Ning, ZHANG Yong, YANG Jian-yuan

(College of Materials and Chemistry & Chemical Engineering, Chengdu University of Technology,

Chengdu 610059, China)

Abstract: The preparation of nanoscale MgO by its organic precursors utilizing magnesium resources from salt lakes was presented. The method involves the use of acetylacetone, hexacetylacetone, organic amine, and acetate as the complexing agents. The mechanism of the precursor formation, its characteristics and advantages were discussed in some detail. The method has been applied to the preparation of nanoscale powders of metals, metal oxides, inorganic salts, and films of single or compound metal oxides, as well as other special structural compounds. The application prospect of this method in preparation of other high-value magnesium products is very promising.

Key words: Organic complex; Nano-sized magnesium oxide; Precursor; Magnesium product