MgO 气凝胶制备及结构研究

张建凯¹,陈晓红¹,刘 然¹,王志壮¹,宋怀河¹,李 昂¹,李志宏²

(1. 北京化工大学 化工资源有效利用国家重点实验室,北京 100029)(2. 中国科学院高能物理研究所,北京 100049)

摘 要:以甲醇镁为镁源,甲醇和去离子水为溶剂,采用溶胶-凝胶法结合乙醇超临界干燥工艺制备 MgO 气凝胶,考察 去离子水、甲醇、丙三醇对 MgO 气凝胶凝胶时间及比表面积的影响,采用红外光谱(FTIR)、扫描电子显微镜(SEM)、 透射电子显微镜(TEM)、X 射线衍射(XRD)、氮气吸脱附测试仪等对其结构及形貌进行表征,并且利用同步辐射 小角 X 射线散射(SAXS)对其进行了分形结构分析。结果表明: MgO 气凝胶具有丰富的网络骨架结构、高的孔隙率 (98%)、高的比表面积(904.9 m²/g)、较低的密度(0.055 g/cm³),平均孔径为 19.6 nm,属典型的介孔材料,SAXS 测试显示 MgO 气凝胶分形维数为 2.32,表面粗糙且疏松,具有明显的孔分形结构。

关键词:氧化镁;气凝胶;溶胶-凝胶; SAXS

中图法分类号: TQ427.2 文献标识码: A 文章编号: 1002-185X(2018)S2-193-06

气凝胶拥有非常高的孔隙率、高比表面积、低密度^[1],具有低热导系数、表面界面效应、吸附性能强^[2-4]、明显分形结构^[5-8]等特点,在航天^[9]、能源^[10]、环保^[11]、催化^[12]等领域应用前景广阔,受到国内外学者重视。近些年,气凝胶的种类从SiO₂气凝胶扩大到Al₂O₃、CuO、ZnO、Fe₂O₃、ZrO₂、MnO₂等气凝胶或多元复合气凝胶^[13-22]。

氧化镁具有无毒、抗菌、催化等优点,主要用于催 化甲醇和甲酸脱氢或催化甲烷形成甲氧自由基及脱硝 基等有机催化^[23-30];同时可用在铁电材料中用做缓冲材 料,等离子体显示面板的二级发射材料、湿度传感器 等^[25,31,32]。氧化镁气凝胶比表面积是普通粉体氧化镁的 近 10 倍,这样高比表面积的固体碱金属氧化物不仅在 有机催化方面会有明显的优势,而且在环境保护方面有 利于硝基氧化物或硫化物等有毒气体的吸附^[33]。

Wu^[33]等采用镁条与水反应生成甲醇镁为前驱体, 以甲醇、水为溶剂,采用溶胶凝胶法和超临界干燥制 备了 MgO 气凝胶,收缩率约为 40%,密度为 0.34~0.59 g/m³,比表面积在 220~291 m²/g 之间,孔径大小约为 30 nm。Dercz^[34]等以甲醇镁为镁源,通过溶胶凝胶及 CO₂ 超临界干燥并在 723 K 下真空高温处理后得到 MgO 气凝胶,比表面积为 238 m²/g,孔容为 0.49 cm³/g。 Dong^[35]等以甲醇镁、甘油、乙酸、水和乙醇为原料, 研究了乙酸和甘油对制备 MgO 气凝胶的影响,结果 表明在乙酸和甘油的作用下比表面积为400 m²/g,孔 径为40 nm,密度为0.14 g/cm³,并且乙酸和甘油具有 延长凝胶时间的作用。Utamapanya^[36]等将甲苯加入到 甲醇镁溶胶体系中,经超临界后得到 MgO 气凝胶比 表面积在 829~1104 m²/g之间,并且经 500 ℃处理后 比表面积最高也有 522 m²/g。

气凝胶发达的孔结构在制备过程中受到多方面因 素的影响,包括前驱体的选择、溶剂及其相对用量、 老化条件、溶剂置换和干燥条件等,从宏观上来说, 在一定条件下凝胶时间长短会影响气凝胶骨架生长程 度,从而影响其孔的发达程度。因而本研究选用甲醇 镁为前驱体,采用溶胶凝胶法制备 MgO 气凝胶,通 过优化设计实验考察了甲醇、去离子水、丙三醇三因 素对制备 MgO 气凝胶凝胶时间及比表面积的影响大 小,并对其进行了表征和 SAXS 分析。

1 实 验

甲醇镁(Mg(OCH₃)₂)购于上海阿拉丁生化科技 股份有限公司,丙三醇(C₃H₈O₃)、甲醇(CH₃OH)、 乙醇(C₂H₅OH)均购于国药集团化学试剂有限公司, 去离子水(H₂O)实验室自制。

鉴于制备气凝胶的影响因素多且复杂,而正交试 验能够研究多因素多水平实验条件影响,可以通过对 试验数据的分析后在多因素试验条件下找到影响某一

收稿日期: 2017-08-12

基金项目:国家自然科学基金(51572014)

作者简介: 张建凯, 男, 1990 年生, 硕士, 北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029, E-mail: 18800183288 @163.com

实验性能的主要因素,从而快速、高效地得到最佳的 制备组合^[37],因而选用正交试验来制备 MgO 气凝胶。

固定甲醇镁的体积,选取去离子水、甲醇、丙三 醇与前驱体的体积倍数分别为 A(0.08、0.12、0.16)、 B(1、2、3)、C(0.08、0.12、0.16)三因素,设计三因素 三水平的 L9(3³)正交试验。正交试验设计如表 1 所示。

取甲醇镁的甲醇溶液 5 mL、去离子水、甲醇、甘油,按表 1 用量以一定顺序加入到烧杯中,在磁力搅拌器上搅拌 10 min 后静置凝胶,分别记录其凝胶时间,之后用无水乙醇置换 7 d,每 24 h 置换一次,最后使用乙醇超临界干燥得到 MgO 气凝胶样品,宏观照片如图 1 所示。

采用傅里叶变换红外光谱仪(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR, Nicolet Nexus 8700)判定 分子结构;采用 X 射线衍射仪对样品进行 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD)分析;采用热重-差示扫描量热 仪对样品进行热重-差热分析(thermo gravimetric-

表 1	MgO	气凝胶制备的正交试验	设计表
-----	-----	------------	-----

	oxide aeroge	18		
No.	Design	А	В	С
1	$A_1B_1C_1$	0.08	1	0.08
2	$A_1B_2C_2$	0.08	2	0.12
3	$A_1B_3C_3$	0.08	3	0.16
4	$A_2B_1C_2$	0.12	1	0.12
5	$A_2B_2C_3$	0.12	2	0.16
6	$A_2B_3C_1$	0.12	3	0.08
7	$A_3B_1C_3$	0.16	1	0.16
8	$A_3B_2C_1$	0.16	2	0.08
9	$A_3B_3C_2$	0.16	3	0.12



图 1 MgO 气凝胶照片 Fig.1 Photograph of the magnesium oxide aerogels

differential scanning calorimetry, TG-DSC, STA 449C), 升温速率为 10 ℃/min; 采用场发射扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM, S-4700)和透射电 子显微镜 (transmission electron microscope, TEM, H-800)观察样品的微观形貌;采用氮气吸脱附测试仪 ASAP2020 测试样品的比表面积及孔分布;采用北京 同步辐射装置 (BSRF)的 4B9A 光束线上的小角 X 射 线散射实验站上进行同步辐射小角 X 射线散射(small angle X-ray scatter, SAXS)测试,存储环电子能量为 2.2 GeV,平均束流强度为 60 mA,长狭缝准直系统,入 射 X 射线波长为 0.154 nm,采用成像板法检测散射强 度,数据处理采用自编程序进行,散射强度进行空白 和样品吸收的校正。

2 结果与讨论

2.1 正交试验结果分析

表 2 为溶胶-凝胶法制备 MgO 气凝胶正交试验的 凝胶时间和比表面积分析表,从表中数据可以看出去 离子水 A、甲醇 B、甘油 C 对其凝胶时间的影响大小 顺序为: B>A>C,即甲醇溶剂加入量对 MgO 气凝胶 凝胶时间影响是最大的;而三因素对 MgO 气凝胶比 表面积大小影响顺序为: C>A>B,即甘油加入量对其 比表面积影响最大,原因是甘油的加入减少甲醇镁水 解后与水的接触几率,进而延长凝胶时间,从而自身 发生聚合骨架生长较好,比表面积最大的组合条件为 A₁B₂C₂,此时的比表面积为 904.9 m²/g。

2.2 红外分析

图 2 所示为正交试验中最佳条件下制备的 MgO 气凝胶超临界干燥后及不同高温下处理后的 FTIR 光 谱图。在 3425 和 1629.3 cm⁻¹ 附近为吸附的水中-OH 的拉伸和弯曲振动峰;在 2851.9 cm⁻¹ 处的吸收峰为甘 油等有机物中-CH₂-基团的吸收峰;2375 和 1492 cm⁻¹ 的吸收峰为 MgO 气凝胶吸附的 CO₂ 或 CO₃²⁻所造成 的;值得注意的是在 865 cm⁻¹ 处出现 Mg-O-Mg 的吸 收峰^[38],说明反应过程中部分 Mg-OH 发生脱水缩聚 生成 Mg-O-Mg 键,并且在 430 cm⁻¹ 处出现了 Mg-O 的 吸收峰,表明了 Mg-O 的形成。

2.3 热重-差热分析

图 3 为 MgO 气凝胶的 TG-DSC 曲线,空气气氛 下升温速率为 10 ℃/min。该样品在 161 ℃时质量开 始减少,201 ℃时出现质量不变的平台,此时为气凝 胶吸附水的质量损失,热失重为 22.22%,说明高比表 面积的 MgO 气凝胶具有较强的吸附能力;当温度为 296 ℃时质量又开始减少,接近于 400 ℃时质量不再 变化,热失重为 27.86%,此时为湿凝胶干燥后残留在

表 2 正交试验结果

Table 2Results of the orthogonal e	experiment
------------------------------------	------------

		Factor			Result		
		А	В	С	D	Gel	Specific
No.						time/min	surface
							area/
							$m^2 g^{-1}$
1		1	1	1	1	18	762.6
2		1	2	2	2	240	904.9
3		1	3	3	3	267	810.6
4		2	1	2	3	16	857.4
5		2	2	3	1	190	761.1
6		2	3	1	2	212	781.4
7		3	1	3	2	18	817.4
8		3	2	1	3	41	791.9
9		3	3	2	1	208	756.1
	<i>K</i> 1	252	52	271			
	<i>K</i> 2	418	471	464			
Gel time/	K3	267	687	475			
min	<i>k</i> 1	175	17	90			
	<i>k</i> 2	139	157	155			
	k3	89	229	158			
	R	86	211	68			
	<i>K</i> 1	2478	2437	2336			
	<i>K</i> 2	2400	2458	2518			
Specific	K3	2365	2348	2389			
surface	<i>k</i> 1	826	812	779			
area/m ² g^{-1}	<i>k</i> 2	800	819	839			
	k3	788	783	796			
	R	38	36	60			
Optimum	$A_1B_2C_2$						



图 2 不同温度处理后 MgO 气凝胶红外光谱

Fig.2 FTIR spectra of the magnesium oxide aerogels after treatment at different temperatures

气凝胶中的甘油等有机物分解和未反应的表面 Mg-OH 基团失水所导致的。同时在 DSC 曲线上可以 看出在 189.4 和 303.8 ℃分别出现的较强和较弱的吸 热峰,与热重损失温度区间相对应。

2.4 晶相结构分析

图 4 为根据 TG 曲线,将 MgO 气凝胶进行 400 和 600 ℃高温处理 2 h 后的 XRD 谱图。由图可知高温处 理后 MgO 气凝胶出现 MgO 面心立方晶型,其特征衍 射峰位置((111)、(200)、(220)、(311)、(222))与 MgO 标准谱的峰(JCPDS 87-0652)吻合,并且随着 温度的升高,其衍射峰有所增强,说明其结晶度进一 步提高晶型趋于完整。



图 3 MgO 气凝胶 TG-DSC 曲线

Fig.3 TG-DSC curves of the magnesium oxide aerogels



图 4 MgO 气凝胶高温处理后的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of the magnesium oxide aerogels after calcination at different temperatures

2.5 MgO 气凝胶的微观形貌

图 5~7 分别为 MgO 气凝胶的 SEM 和 TEM 照片, 其中图 5 和图 6 分别为 MgO 气凝胶超临界干燥后和 400 ℃/2 h 高温处理后的 SEM 照片。由 SEM 图可知 MgO 气凝胶网络骨架较为疏松,400 ℃处理后除去其 吸附的水、乙醇和残留的甘油等有机物和表面存在的 未进行缩聚反应的 Mg-OH 脱水,可以明显看出其颗



图 5 MgO 气凝胶的 SEM 照片

Fig.5 SEM image of the magnesium oxide aerogels



图 6 400 ℃处理后 MgO 气凝胶的 SEM 照片

Fig.6 SEM image of the magnesium oxide aerogels treated at high temperature of 400 $\,^\circ\!\mathrm{C}$

粒均匀且空隙发达。由图 7 的 TEM 图可以看出 MgO 气凝胶同样具有二氧化硅气凝胶相似的网络结构,并 且骨架生长交联形成的孔径大部分在 20~30 nm 之间。

2.6 MgO 气凝胶的孔结构分析

图 8 为正交试验中 2 号样品的氮气吸脱附曲线及 孔径分布图,其孔径分布主要集中在 30 nm 之内,表 明 MgO 气凝胶为典型的介孔材料。比表面积为 904.9 m²/g,经 BJH 计算所得总孔容为 5.19 cm³/g,平均孔 径为 19.6 nm。

2.7 MgO 气凝胶的分形结构分析

具有分形结构的散射体产生的散射强度关系^[39-41] 为: $I(q) \propto q^{-a}$, 而 α 可以从 $\ln I(q)$ -lnq 曲线的斜率中得到。 对于散射体而言, 当 $3 < \alpha \le 4$ 时,为表面分形,分形 维数 $D_s = 6 - \alpha$; 当 $0 < \alpha < 3$ 时,分形维数 $D = \alpha$,为质量



图 7 MgO 气凝胶的 TEM 照片

Fig.7 TEM image of the magnesium oxide aerogels





Fig.8 N_2 adsorption-desorption isotherms and the pore size distribution of the magnesium oxide aerogels

分形或孔分形。根据 Guinier 定律做 $\ln I(q)-q^2$ 曲线, 直 线部分的斜率可以反映出系统颗粒的回旋半径,而根 据 Porod 定理,在长狭缝准直条件下, $\ln[q^3I(q)]$ 在高 q 区趋于常数,在点狭缝准直条件下 $\ln[q^4I(q)]$ 在高 h 区 趋于常数。对同步辐射小角 X 射线散射实验数据分析, 将采集到的 SAXS 曲线强度 q^2 与相对应的散射矢量取 对数做图得到MgO气凝胶的Guinier曲线如图9所示, 并且通过对实验数据 lnI(q)-lnq 做图, 可以通过斜率计 算出其分形维数如图 10 所示 α<3,说明 MgO 气凝胶表 现为孔分形,且 D_P最大为 2.32,具有疏松的孔隙分布。 图 11 为 MgO 气凝胶的 Porod 曲线, 表现为正偏离, 这 可能是由于材料的热涨落或粒子内的电子密度起伏等 导致的正斜率的出现。图 12 为通过 SAXS 分析软件计 算出的散射体直径分布,大部分分布在 30 nm 之内, 图 13 为 MgO 气凝胶的 Kratky 曲线与 SiO, 气凝胶 的 Kratky 曲线图形状相似,在一定 q 范围内存在最 大值,说明 Mg-OH 之间发生缩水聚合反应,并且不 断生长成三维骨架,也与电镜照片相符。



图 9 MgO 气凝胶的 Guinier 曲线 Fig.9 Guinier curve of the magnesium oxide aerogels



图 10 MgO 气凝胶的双对数曲线

Fig.10 In-In curves of the magnesium oxide aerogels



图 11 MgO 气凝胶的 Porod 曲线

Fig.11 Porod curves of the magnesium oxide aerogels



图 12 MgO 气凝胶散射体直径分布





图 13 MgO 气凝胶的 Kratky 曲线

Fig.13 Kratky plot of the magnesium oxide aerogels

3 结 论

 1) 通过正交试验制备的 MgO 气凝胶,比表面积 影响因素大小为:甘油>去离子水>甲醇,并且甘油有 延长凝胶时间的作用。

2) MgO 气凝胶具有丰富的网络结构,孔隙发达,
400 ℃处理后颗粒分布均匀,且出现氧化镁晶型;有
Mg-O-Mg 键的生成,说明 Mg-OH 之间发生了脱水缩合。

3) 在 200 ℃热失重为 22.22%,多为其吸附的 H₂O
及 CO₂,这也充分证明 MgO 气凝胶具有较高的吸附能力。

 4) 正交试验中比表面积最大为 904.9 m²/g, 经 BJH 计算得总孔容为 5.19 cm³/g, 平均孔径为 19.6 nm, 属介孔材料。

5) SAXS 分析 MgO 气凝胶 Porod 曲线拟合表现为 正相关,分形维数最大为 2.32,表现为孔分形,具有 疏松的孔隙分布。

参考文献 References

- [1] Kistler S S. Nature[J], 1931, 127(3211): 741
- [2] Pierre A C, Pajonk G M. Chemical Reviews[J], 2002, 102(11): 4243
- [3] Dorcheh A S, Abbasi M H. Journal of Materials Processing Technology[J], 2008, 199(1-3): 10
- [4] Du A, Zhou B, Zhang Z H et al. Materials[J], 2013, 6(3): 941
- [5] Geis S, Löbmann P, Fricke J. Journal of Non-Crystalline Solids[J], 1998, 225: 226
- [6] Wang J, Shen J, Zhou B et al. Nanostructured Materials[J], 1996,7(6): 699
- [7] Lours T, Zarycki J, Craievich A F et al. Journal of Non-Crystalline Solids[J], 1988, 106(1-3): 157
- [8] Tamon H, Ishizaka H. Journal of Colloid and Interface Science[J], 1998, 206(2): 577
- [9] Tsou P. Journal of Non-Crystalline Solids[J], 1995, 186: 415
- [10] Yang J, Zhang E W, Li X F et al. Carbon[J], 2016, 98: 50
- [11] Tabrizi N S, Zamani S. Water Science & Technology[J], 2016, 74(1): 256
- [12] Rotter H, Landau M V, Carrera M et al. Applied Catalysis B: Environmental[J], 2004, 47(2): 111
- [13] Janosovits U, Ziegler G, Scharf U et al. Journal of Non-Crystalline Solids[J], 1997, 210(1): 1
- [14] Bandara J, Kiwi J, Pulgarin C et al. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical[J], 1996, 111(3): 333
- [15] Chen B W, Wang X J, Zhang S R et al. Journal of Porous Materials[J], 2014, 21(6): 1035
- [16] Gash A E, Tillotson T M, Satcher J H et al. Chemistry of

Materials[J], 2001, 13(3): 999

- [17] Ward D A, Ko E I. Chemistry of Materials[J], 1993, 5(7): 956
- [18] Xu K L, Zhu X D, She P et al. Inorganic Chemistry Frontiers[J], 2016, 3(8): 1043
- [19] Suh D J. Journal of Non-Crystalline Solids[J], 2004, 350: 314
- [20] Einarsrud M A, Pedersen S, Larsen E et al. Journal of the European Ceramic Society[J], 1999, 19(3): 389
- [21] Dom nguez G, Phillips M L F, Jones S M et al. Journal of Non-Crystalline Solids[J], 2004, 350: 385
- [22] Zu G Q, Shen J, Zou L P et al. Microporous and Mesoporous Materials[J], 2017, 238: 90
- [23] Li F J, Li H Q, Wang L G et al. Catalysis Science & Technology[J], 2015, 5(2): 1021
- [24] Naeimi H, Alishahi N. Journal of Experimental Nanoscience[J], 2015, 10(3): 222
- [25] Devaraja P B, Nagabhushana H, Sharma S C et al. Displays[J], 2016, 41: 16
- [26] Reddy P V, Annapurna M, Srinivas P et al. New Journal of Chemistry[J], 2015, 39(5): 3399
- [27] Wei Yucai(魏育才), Yuan Chenglong(袁成龙), Wang Weiming(王伟明) et al. Journal of Xiamen University(厦门 大学学报)[J], 2013, 52(3): 382
- [28] Kantam M L, Roy S, Roy M et al. Advanced Synthesis & Catalysis[J], 2005, 347(15): 2002
- [29] Gao Yu(高 宇), Hu Xiaomin(胡筱敏), Liu Pengjie(刘朋杰)

et al. Chinese Journal of Environmental Engineering(环境工 程学报)[J], 2008, 2(6): 806

- [30] Zheng Haitao(郑海涛), Zhang Juan(张娟). Liaoning Chemical Industry(辽宁化工)[J], 2002, 31(1): 1
- [31] Devaraja P B, Avadhani D N, Nagabhushana H et al. Materials Characterization[J], 2014, 97: 27
- [32] Devaraja P B, Avadhani D N, Prashantha S C et al. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy[J], 2014, 121: 46
- [33] Wu J W, Yao L F, Shen J et al. Advanced Materials Research[J], 2014, 936: 374
- [34] Dercz G, Pająk L, Prusik K et al. Solid State Phenomena[J], 2007, 130: 203
- [35] Dong W, Yen S P, Paik J A et al. Journal of the American Ceramic Society[J], 2009, 92(5): 1011
- [36] Utamapanya S, Klabunde K J, Schlup J R. Cheminform[J], 1991, 22(15): 175
- [37] Nelson B L. Experiment Design and Analysis[M]. New York: Springer US, 2013: 175
- [38] Devaraja P B, Avadhani D N, Prashantha S C et al. Spectrochimica Acta Part A Molecular & Biomolecular Spectroscopy[J], 2014, 118: 847
- [39] Jr Crist B. Chemical Engineering Communications[J], 1983, 22(5-6): 377
- [40] Porod G. Colloid and Polymer Science[J], 1951, 124: 83
- [41] Li Z H. Chinese Physics C[J], 2013, 37(10): 108 002

Preparation and Structure of Magnesium Oxide Aerogels

Zhang Jiankai¹, Chen Xiaohong¹, Liu Ran¹, Wang Zhizhuang¹, Song Huaihe¹, Li Ang¹, Li Zhihong²

(1. State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

(2. Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The magnesium oxide aerogels were made by sol-gel process using magnesium methoxide as precursor, methanol and deionized water as solvents followed by ethanol supercritical fluid drying. The influences of different factors on the gel time and the specific surface area of magnesium oxide aerogels were studied, and the structure and morphology were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscope (TEM) and X-ray diffraction (XRD), and the small angle X-ray scatter (SAXS) was used to determine the fractural structure of the magnesium oxide aerogels. The results show that MgO aerogels are typical mesoporous materials with the average pore size of 19.6 nm and possess rich network, high porosity (98%), high specific surface area (904.9 m²/g) and low density (0.055 g/cm³). The results of SAXS analysis show that the fractal dimension of the MgO aerogels is 2.32 in high *q* area which proves the existence of rough surface and pore fractal structure. **Key words:** magnesium oxide; aerogels; sol-gel; SAXS

Corresponding author: Chen Xiaohong, Ph. D., Professor, State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, P. R. China, Tel: 0086-10-64434916, E-mail: chenxh@mail.buct.edu.cn