

鸟巢状氧化镁球形材料的合成、表征及催化性能

张世刚^{1,2,3}, 许 磊^{1,2}, 刘红超^{1,2}, 孟霜鹤^{1,2}, 杨 越^{1,2}, 陈吉平⁴, 刘中民^{1,2}

¹中国科学院大连化学物理研究所甲醇制烯烃国家工程中心, 辽宁大连 116023

²中国科学院大连化学物理研究所清洁能源国家重点实验室, 辽宁大连 116023

³中国科学院研究生院, 北京 100049

⁴中国科学院大连化学物理研究所生态环境评价与分析测试中心, 辽宁大连 116023

摘要: 将硝酸镁和碳酸钾溶液在沸腾的条件下反应, 制备了一种具有鸟巢状形貌的碱式碳酸镁球形材料. 此结构是由片状材料在无模板剂的条件下通过自组装形成, 而且在焙烧过程中, 形貌可以保持不变, 从而制备得到新颖的具有鸟巢状形貌的多孔氧化镁球形材料. 采用 X 射线衍射、低温氮气吸附、红外、热重和扫描电镜等分析手段对制备材料进行了表征. 结果表明, 鸟巢状氧化镁具有较大的比表面积 (150 m²/g) 和孔容 (0.51 cm³/g). 该材料用于 1,2-丙二醇转化反应时, 丙酮醇的选择性为 92.36%, 显示了良好的催化活性.

关键词: 多孔; 鸟巢状; 氧化镁; 自组装; 丙二醇; 丙酮醇

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

Synthesis, Characterization, and Catalytic Performance of Nest-Like Magnesia Spheres

ZHANG Shigang^{1,2,3}, XU Lei^{1,2}, LIU Hongchao^{1,2}, MENG Shuanghe^{1,2}, YANG Yue^{1,2},
CHEN Jiping⁴, LIU Zhongmin^{1,2,*}

¹National Engineering Laboratory for Methanol to Olefin, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China

²State key Laboratory for Clean Energy, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China

³Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

⁴Analytical Laboratory, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China

Abstract: Nest-like alkaline magnesium carbonate spheres were successfully prepared by precipitation of boiling Mg(NO₃)₂ solution by adding hot K₂CO₃ solution. Thin alkaline magnesium carbonate nanoplates, which can convert to nest-like magnesium oxide (MgO) without changes of morphology by calcination, are self-assembled to nest-like spheres with a cave in the center of each particle. The obtained materials were characterized by nitrogen adsorption-desorption, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, infrared spectroscopy, and thermogravimetry. The results showed that 150 m²/g of surface area and 0.51 cm³/g of pore volume were obtained for the nest-like MgO. Moreover, 92.36% selectivity for acetol was achieved in the conversion of 1,2-propylene glycol over the MgO with nest-like structure.

Key words: porous; nest-like; magnesium oxide; self-assembly; propylene glycol; acetol

由于在催化、色谱分离、生物分离、光学材料、医用材料、电子材料和磁性材料等领域的潜在应用, 具有新颖形貌结构材料的可控合成引起了研究人员越来越多的关注^[1]. 模板法 (如硬模板或软模板) 经常用于新颖形貌的材料合成^[2,3]. 然而模板去除

时操作程序复杂, 模板的去除方式也会影响最终材料的性质. 近年来, 研究人员开发了一种新型的材料制备方法—无模板自组装法, 并且把该方法用于不同形貌材料的合成^[4,5].

氧化镁由于具有独特的表面性质, 在催化、污染

收稿日期: 2008-12-24.

联系人: 刘中民. Tel: (0411)84379335; Fax: (0411)84691570; E-mail: liuzm@dicp.ac.cn

物的消除、添加剂和涂料等领域都有广泛的应用。不同的应用领域对形貌有不同的要求,特定的形貌特性还会给材料带来新的应用,因此,合成制备具有新颖形貌的氧化镁材料也得到了相当多的关注。目前文献报道的氧化镁材料的新型形貌包括纳米管^[9-13]、纳米棒^[14, 15]、纳米薄片^[16, 17]、交叉十字状^[18]、花状^[19]、草莓状^[20]以及纳米针形^[21]等。但是关于新颖形貌氧化镁材料的应用研究相对较少。在前期的研究中,我们合成得到了单分散的氧化镁球形材料,并将其作为色谱柱填料成功地用于高效液相色谱分离分析之中^[22-25]。

本文报道了以无模板自组装法制备具有鸟巢状形貌的 MgO 材料的合成路线。采用 X 射线衍射 (XRD)、低温氮气吸附、红外光谱 (FT-IR)、热重 (TG-DTG) 和扫描电镜 (SEM) 等分析手段对氧化镁材料进行了表征,并评价了其对于 1,2-丙二醇转化的催化性能。

1 实验部分

1.1 材料的合成

鸟巢状的氧化镁材料在无模板剂的条件下通过自组装合成得到。在 393 K 油浴中将 50 mL 的 1.0 mol/L 硝酸镁 (沈阳化学试剂厂) 溶液加热至沸腾,在剧烈搅拌条件下快速加入 100 mL 的 0.5 mol/L 碳酸钾 (天津科密欧化学试剂开发中心) 沸腾溶液,完全混合后继续搅拌 10 s,然后在 393 K 油浴中静置老化 2 h。经过滤得到白色沉淀物,用去离子水洗涤三次,于 373 K 烘干,得到白色碱式碳酸镁粉末。将干燥后的白色粉末在不同温度下焙烧 5 h,即可得到鸟巢状氧化镁材料。为了进行比较,按照相同的原料配比在室温条件下合成了氧化镁材料 MgO(rt)。

1.2 材料的表征

用日本理学公司的 D/Max-b 型 X 射线衍射仪进行物相分析, Cu 靶, K_{α} 辐射源,管电压 40 kV,管电流 40 mA。样品的 SEM 采用中国科学院科学仪器厂生产的 KYKY-AMRAY-1000B 型扫描电子显微镜进行。N₂ 物理吸附-脱附等温线在 NAVO 4000 型物理吸附仪上测定,样品先于 623 K 真空脱气处理至少 3 h,然后再在 77 K 进行测定。样品的比表面积通过 BET 方程计算,孔容及孔径分布由 BJH 方法计算。样品的 FT-IR 谱测定在 Bruker EQUINOX

55 型红外光谱仪上完成,溴化钾压片,扫描范围为 400~4 000 cm⁻¹。TG-DTG 分析在珀金公司的 Perkin-Elmer 1 型热重分析仪上进行,氮气气氛,测量范围为 303~1 223 K,升温速率为 10 K/min。

1.3 材料催化性能评价

材料的催化性能评价在内径为 7.0 mm 的常规固定床反应器上进行,催化剂填装量 0.5 g。催化剂先在空气 (20 mL/min) 气氛中于 673 K 预处理 3 h,然后用氮气吹扫,置换完全后,通过氮气 (18 mL/min) 载入 1,2-丙二醇进行反应,反应产物经水冷凝后收集。并在 Varian 3800 型气相色谱仪上进行分析,FFPA 毛细管色谱柱 (柱长 50 m,内径 0.2 mm),FID 检测器。

2 结果与讨论

图 1 给出了碱式碳酸镁和经不同温度焙烧所得氧化镁材料的 XRD 谱。可以看出,沸腾条件下合成所得到的材料为典型的碱式碳酸镁结构,其衍射谱和标准卡 JCPDS 25-513 完全一致;而在 773 K 和 1 173 K 下焙烧后,碱式碳酸镁的特征峰完全消失,所得到的强而尖锐的峰可以归结为立方相的氧化镁特征峰 (JCPDS 45-0946)。和 773 K 焙烧样品的衍射峰相比较,1 173 K 焙烧样品的衍射峰半峰宽变窄,峰强度变高。按照谢乐公式,半峰高宽度同晶粒尺寸成反比。由此可见提高焙烧温度能增大氧化镁

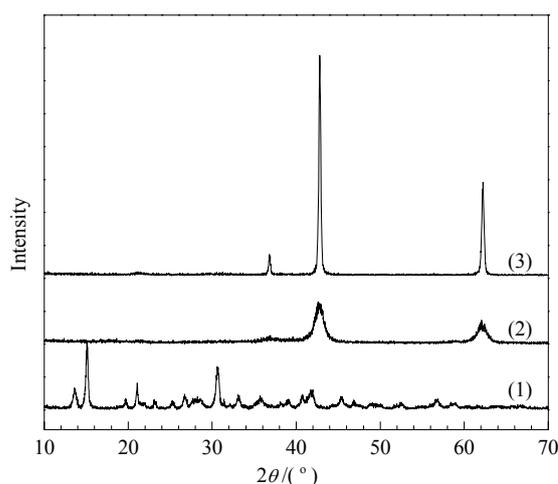


图 1 碱式碳酸镁和在 773 和 1 173 K 下焙烧所得氧化镁材料的 XRD 谱

Fig. 1. XRD patterns of alkaline magnesium carbonate (1) and MgO samples calcined at 773 K (2) and 1 173 K (3).

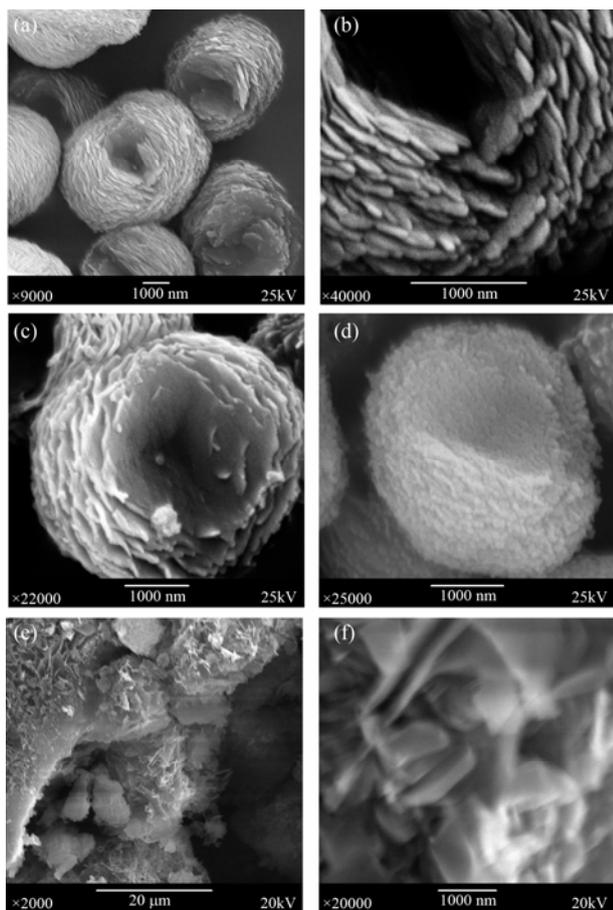


图 2 鸟巢状碱式碳酸镁和高温焙烧的氧化镁与室温合成的氧化镁 $\text{MgO}(\text{rt})$ 材料的 SEM 照片

Fig. 2. SEM images of nest-like alkaline Mg carbonate (a) and (b), MgO calcined at 773 K (c) and 1173 K (d), and $\text{MgO}(\text{rt})$ (e) and (f).

材料的晶粒尺寸, 提高结晶度。

图 2 给出了碱式碳酸镁以及经不同温度焙烧后所得氧化镁材料的 SEM 照片。从图 2(a) 可以看出, 合成所得到的碱式碳酸镁为鸟巢状形貌结构, 颗粒直径在 $3\sim 5\ \mu\text{m}$ 之间, 每个颗粒中间有 $1\sim 2\ \mu\text{m}$ 大小的空洞。从局部放大所得的图 2(b) 可以清晰看到, 这种鸟巢状的结构是由片状颗粒堆积而成, 片状颗粒厚度在 $100\ \text{nm}$ 左右。对比图 2(a)、(c) 和 (d) 可以看出, 鸟巢状碱式碳酸镁经高温焙烧后可以制得同样具备鸟巢结构的氧化镁材料, 说明高温焙烧对所制备材料的鸟巢状形貌影响不大。由图 2(c) 和 (d) 可以看出, $1173\ \text{K}$ 焙烧会导致堆积的片状颗粒变成更小的碎片, 其原因可能是高温焙烧条件下, 大的片状物由于应力作用碎裂成为小颗粒。图 2(e) 和 (f) 为室温合成的氧化镁材料的不同放大倍数的 SEM 照片。可以看出, 室温条件下合成所得氧化镁材料

的形貌与上述材料明显不同, 是由大量片状物无规则团聚形成的大块状的结构。

图 3 为碱式碳酸镁样品的 TG-DTG 曲线。由图可见, 碱式碳酸镁样品在测量范围内存在三个失重区间: $373\ \text{K}$ 以下失重约为 3% , 可以归结为失去物理吸附的水所引起的失重; 第二失重区间为 $373\sim 600\ \text{K}$, 失重为 15% , 可以归结为碱式碳酸镁中的结晶水和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的分解; 第三个失重区间为 $673\sim 773\ \text{K}$, 失重为 37% , 可以归结为 MgCO_3 的分解。因此, 当焙烧温度高于 $773\ \text{K}$ 时, 碱式碳酸镁完全分解成为氧化镁, 这已被 773 和 $1173\ \text{K}$ 焙烧样品的 XRD 结果所证实。按照这种方法, 计算出所得产物的最简结构式为 $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 这也与前面的 XRD 分析结果相一致。Choudhary 等^[26]和 Botha 等^[27]报道了碱式碳酸镁的分解过程分为脱除结晶水、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 分解和 MgCO_3 分解三个步骤。而在我们的分析结果中, 鸟巢状碱式碳酸镁材料的结晶水脱除和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 分解步骤没有表现出明显的分界, 原因可能是升温速率过快导致曲线的分辨率降低。

图 4 给出了碱式碳酸镁和经 $773\ \text{K}$ 焙烧所得氧化镁材料的 FT-IR 谱。对于碱式碳酸镁样品, $3650\ \text{cm}^{-1}$ 的吸收峰来自 OH 键的振动; 3517 和 $3542\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰来源于结晶水; CO_3^{2-} 不对称伸缩振动峰裂分为 1484 和 $1422\ \text{cm}^{-1}$ 两个峰; $1120\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰则归因于 CO_3^{2-} 的对称伸缩振动; 位于 793 , 853 和 $885\ \text{cm}^{-1}$ 的三个峰是由 CO_3^{2-} 的弯曲振动所致。该结果和有关碱式碳酸镁的文献

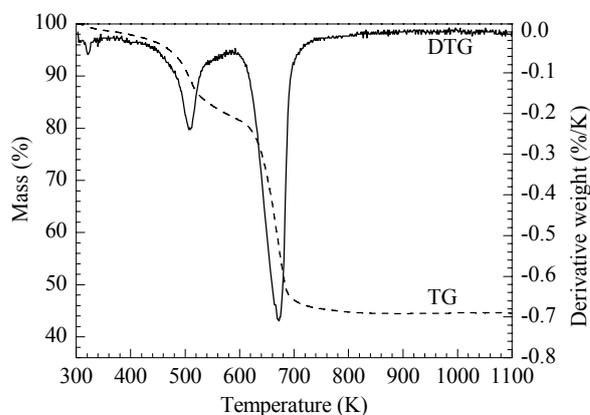


图 3 碱式碳酸镁的 TG-DTG 曲线

Fig. 3. TG-DTG curves of the nest-like alkaline magnesium carbonate spheres.

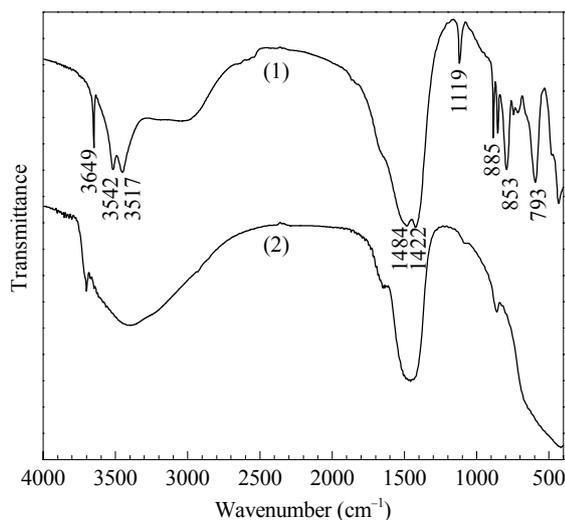


图 4 碱式碳酸镁和在 773 K 焙烧制备的氧化镁样品的 FT-IR 谱

Fig. 4. FT-IR spectra of the alkaline magnesium carbonate spheres (1) and MgO samples calcined at 773 K (2).

[22,23,28~30]报道一致. 对比图 4(1) 和 (2), 可以看出, 碱式碳酸镁于 773 K 焙烧后所有和羧基有关的吸收峰均消失, 说明在 773 K 焙烧可以完全除去碱式碳酸镁中的羧基, 从而得到氧化镁样品. FT-IR 分析结果也很好证实了 XRD 以及 TG-DTG 的分析结果.

图 5 给出了 773 K 焙烧所得的鸟巢状氧化镁和 MgO(rt) 样品的低温氮气吸附-脱附等温线 (a) 和孔径分布曲线 (b). 按照 IUPAC 的分类规则^[31], 两个样品的吸附等温线都为典型的 IV 型吸附等温线, 且都带有 H3 型滞后环. 相对压力 p/p_0 为 0.6~1.0 的滞后环是由材料具有的中孔孔道结构所引起的毛细管凝聚现象. 同 MgO(rt) 样品相比, 鸟巢状氧化镁材料的吸附滞后环更大更宽, 说明后者的孔径较大, 分布也较宽. 孔径分布曲线 (图 5(b)) 进一步证实了 MgO(rt) 样品的孔径呈两级分布结构, 分别集中于 2.5 和 6 nm, 且以前者为主, 同时有少量大于 10 nm

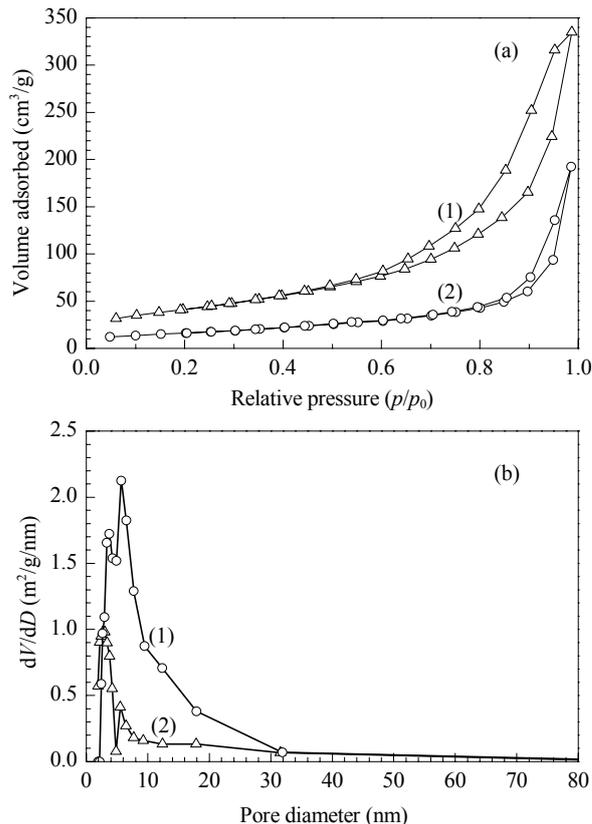


图 5 在 773 K 焙烧所得鸟巢状氧化镁和 MgO(rt) 样品的氮气吸脱附等温线和孔径分布曲线

Fig. 5. N_2 adsorption/desorption isotherms (a) and pore size distributions (b) of the nest-like MgO calcined at 773 K (1) and room temperature synthesized MgO(rt) (2).

的孔道存在. 而鸟巢状氧化镁材料孔道结构较 MgO(rt) 样品有明显的不同, 两级孔道结构转化为单一孔道结构, 孔径集中于 7.5 nm, 但是孔径分布范围扩大到 2.5~30 nm. 此外, 鸟巢状氧化镁材料的比表面积和孔容分别达到 $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.51 \text{ cm}^3/\text{g}$.

近年来, 基于生物质的新能源战略, 多元醇的催化转化受到了研究人员的广泛关注^[32~34]. 表 1 为鸟巢状氧化镁材料和 MgO(rt) 用作 1, 2-丙二醇转化的催化性能. 可以看出, 1, 2-丙二醇在鸟巢状氧化镁上

表 1 氧化镁材料用于 1, 2-丙二醇转化的催化性能

Table 1 Catalytic performance of MgO samples in the conversion of 1,2-propylene glycol

Catalyst	Specific surface Area (m^2/g)	Pore volume (cm^3/g)	Pore size (nm)	PG conversion (%)	Selectivity (%)					
					PO	PA	Acetone	AA	Acetol	Di-PG
MgO(rt)	58.00	0.30	20.40	17.99	48.26	7.08	19.20	4.30	16.08	5.08
Nest-like MgO	150	0.51	13.71	23.67	1.29	2.64	3.72	0	92.36	0

Reaction conditions: $T = 673 \text{ K}$, time on stream = 3 h, contact time = 3.7 s, $N_2 = 18 \text{ ml/min}$.

PG: 1,2-propylene glycol; PO: propylene oxide; PA: propionaldehyde; AA: allyl alcohol; Di-PG: dipropylene glycol.

的转化率为 23.67%, 明显高于在 MgO(rt) 上的转化率 (17.99%)。另外, 在鸟巢状氧化镁上丙酮醇的选择性达到 92.36%, 而在 MgO(rt) 上则有多种产物出现。由于鸟巢状氧化镁相对于 MgO(rt) 样品具有较大的比表面积、孔容和孔径, 因此, 在该反应中所表现出的优异的催化性能可能和其结构有关。鸟巢状氧化镁材料用作多元醇转化催化剂的研究正在进行中。

3 结论

通过无模板剂自组装的方法, 合成得到了具有新颖鸟巢状形貌的碱式碳酸镁和氧化镁材料。这种新颖的鸟巢状形貌在高温焙烧条件下能稳定存在。所得到的鸟巢状氧化镁材料具有较高的比表面积 (150 m²/g)、较大的孔容 (0.51 cm³/g) 和孔径, 该材料在多元醇的催化转化中显示出了良好的选择性, 是一种潜在的多元醇转化催化剂。

参 考 文 献

- 1 Adair J H, Suvaci E. *Curr Opin Colloid Interface Sci*, 2000, **5**: 160
- 2 Yin Y, Zhang G, Xia Y. *Adv Funct Mater*, 2000, **12**: 293
- 3 Schüth F. *Angew Chem, Int Ed*, 2003, **42**: 3604
- 4 Boal A K, Ilhan F, DeRouchey J E, Thum-Albrecht T, Russell T P, Rotello V M. *Nature*, 2000, **404**: 746
- 5 Rana R K, Murthy V S, Yu J, Wong M S. *Adv Mater*, 2005, **17**: 1145
- 6 Dossin T F, Reyniers M F, Marin G B. *Appl Catal B*, 2006, **62**: 35
- 7 Xu B Q, Wei J M, Wang H Y, Sun K Q, Zhu Q M. *Catal Today*, 2001, **68**: 217
- 8 Choudary B M, Ranganath K V S, Yadav J, Kantam M L. *Tetrahedron Lett*, 2005, **46**: 1369
- 9 Zhang Q H, Feng Y Q, Da S L. *Anal Sci*, 1999, **15**: 767
- 10 Mishakov I V, Heroux D S, Chesnokov V V, Koscheev S G, Melgunov M S, Bedilo A F, Buyanov R A, Klabunde K J. *J Catal*, 2005, **229**: 344
- 11 Stoimenov P K, Zaikovski V, Klabunde K J. *J Am Chem Soc*, 2003, **125**: 12907
- 12 Duan Y F, Xiang Y Z, Xia D H. *Fuel Process Technol*, 2004, **86**: 237
- 13 Huang L, Li D Q, Lin Y J, Wei M, Evans D G, Duan X. *J Inorg Biochem*, 2005, **99**: 986
- 14 Bilalbegovic G. *Phys Rev B*, 2004, **70**: 045407
- 15 Mitsunashi K, Tagami N, Tanabe K, Ohkubo T, Sakai H, Koishi M, Abe M. *Langmuir*, 2005, **21**: 3659
- 16 Li Y D, Sui M, Ding Y, Zhang G H, Zhuang J, Wang C. *Adv Mater*, 2000, **12**: 818
- 17 Yang P D, Lieber C M. *Science*, 1996, **273**: 1836
- 18 Yu J C, Xu A W, Zhang L Z, Song Q, Wu L. *J Phys Chem B*, 2004, **108**: 64
- 19 Zhou Z P, Xie S S, Wan D Y, Liu D F, Gao Y, Yan X Q, Yang H J, Wang J X, Song L, Liu L F, Zhou W Y, Wang Y T, Chen H Y, Li J Q. *Solid State Commun*, 2004, **131**: 485
- 20 Yan C L, Xue D F, Zou L J, Yan X X, Wang W. *J Cryst Growth*, 2005, **282**: 448
- 21 Li Q, Ding Y, Yu G H, Li C, Li F Q, Qian Y T. *Solid State Commun*, 2003, **125**: 117
- 22 Zhang Z P, Zheng Y J, Ni Y W, Liu Z M, Chen J P, Liang X M. *J Phys Chem B*, 2006, **110**: 12969
- 23 Zhang Z P, Zheng Y J, Zhang J X, Zhang Q, Chen J P, Liu Z M, Liang X M. *Cryst Growth Des*, 2007, **7**: 337
- 24 Zhang Z P, Zhang S G, Chen J P, Liu Z M, Liang X M. *J Chromatogr A*, 2006, **1115**: 58
- 25 Zhang Z P, Zheng Y J, Zhang J X, Chen J P, Liang X M. *J Chromatogr A*, 2007, **1165**: 116
- 26 Choudhary V R, Pataskar S G, Gunjekar V G, Zope G B. *Thermochim Acta*, 1994, **232**: 95
- 27 Botha A, Strydom C A. *Hydrometallurgy*, 2001, **62**: 175
- 28 Lanas J, Alvarez J I. *Thermochim Acta*, 2004, **421**: 123
- 29 Rao T R, Chohan V S. *Chem Eng Technol*, 1995, **18**: 359
- 30 Botha A, Strydom C A. *J Therm Anal Calorim*, 2003, **71**: 987
- 31 Gregg S J, Sing K S W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. London: Academic Press, 1982. 156
- 32 Pinxt H H C M, Kuster B F M, Marin G B. *Appl Catal A*, 2000, **191**: 45
- 33 Dai Z, Hatano B, Tagaya H. *Appl Catal A*, 2004, **258**: 189
- 34 Demirel S, Kern P, Lucas M, Claus P. *Catal Today*, 2007, **122**: 292