



微波合成纳米氧化镁实验教学的条件探究

房川琳¹, 李哲皓², 李静¹, 刘艳红¹

(1. 四川大学 化学学院, 成都 610064; 2. 四川大学 匹兹堡学院, 成都 610064)

摘要: 将学科前沿、科研成果融入实验教学, 充实更新现有的教学内容, 对缩小教学与科研距离, 提高学生创新能力和培养学生综合素质起着非常重要的作用。项目通过科教融合, 设计了一个研究型综合化学实验项目——纳米氧化镁的合成及表征。项目设计过程中引入多功能微波合成仪, 通过用 X 射线衍射、透射电子显微镜等表征技术从反应时长、反应物比例等多方面对反应条件进行探究, 优化出了适合于本科实验课堂教学的反应方案。项目涉及多学科相关知识点, 训练了学生综合运用多学科知识分析和解决问题的能力, 并使他们的创新思维能力和综合素质得以提升。

关键词: 科教融合; 微波合成; 纳米氧化镁; 粒径表征

中图分类号: O6-31

文献标志码: A

DOI: 10.12179/1672-4550.20230455

Study on Experimental Teaching Conditions of Microwave Synthesis Nano Magnesium Oxide

FANG Chuanlin¹, LI Zhehao², LI Jing¹, LIU Yanhong¹

(1. College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064, China; 2. Pittsburgh Institute, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract: By integrating the academic foreland and scientific research achievements into experimental teaching, it enhances and updates the existing teaching contents. This approach is crucial for connecting teaching with research, fostering students' innovative skills, and nurturing their overall development. Through the integration of science and education, we have designed a research-based comprehensive chemical experiment titled "Synthesis and Characterization of Nano-sized Magnesium Oxide". In the project design process, we introduced a multi-functional microwave synthesis instrument. By utilizing characterization technologies such as X-ray diffraction and transmission electron microscopy, we explored various reaction conditions including reaction duration and reactant proportion to optimize a suitable reaction scheme for the undergraduate experimental classroom teaching. The project involves multidisciplinary knowledge points that train students to analyze and solve problems by comprehensively using interdisciplinary knowledge, and improves their innovative thinking abilities and overall qualities.

Key words: science-education integration; microwave synthesis; nano magnesium oxide; characterization of particle size

为推动双创示范基地建设, 四川大学化学实验教学中心(下文简称“中心”)持续进行实验课程改革与创新, 不断探索科教融合研究型教学, 并取得了一定进展^[1-2]。近年来, 纳米材料的合成和性能研究日益成为相关学科的研究热点和重点, 将纳米材料的合成和表征技术引入综合化学实验教学显得尤为必要。本文将科学研究内容与实验教学相融合, 探索与设计出“微波合成纳米氧化镁”的教学实验项目, 旨在提升学生研究探索意识、创新思维能力和综合素质。

纳米氧化镁是一种重要的无机功能材料, 具

有无毒、耐高温的特点, 广泛应用于催化、吸附、高级陶瓷材料、耐火材料等领域^[3-4]。随着粒径的减小, 纳米氧化镁的比表面积增加, 表面能增大, 表面活性也随之增加。因此, 纳米氧化镁具有特殊的表面效应、体积效应和量子尺寸效应, 同时具有较高的硬度、纯度与熔点, 与本体材料相比, 在电、光、磁以及化学特性上表现出特殊的性能。据文献报道, 纳米氧化镁的制备方法较多, 按照反应物的状态可分为气相法、液相法和固相等^[5-7]。其中, 气相法所得纳米氧化镁粒径虽小但工艺复杂, 且反应设备成本高, 不适

收稿日期: 2023-09-28; 修回日期: 2023-12-21

基金项目: 四川大学高等教育教学改革工程(第十期)(SCU10260); 四川大学实验技术立项资助项目(SCU1013)。

作者简介: 房川琳(1986-), 女, 硕士, 高级实验师, 主要从事无机化学实验教学与管理。E-mail:

huaxuefang@scu.edu.cn

用于课堂教学；固相法合成产物粒径分布较宽，且分散性不好。在实验教学新项目设计中，我们从液相法着手，引入微波合成仪，探究合成纳米氧化镁的最佳反应条件。

1 实验部分

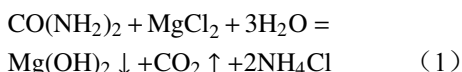
1.1 实验目的

- 1) 了解纳米氧化镁的结构和性质。
- 2) 了解在溶剂热法制备纳米氧化镁的过程中引入微波合成仪的合成策略，掌握微波合成仪与马弗炉等多项反应条件的探究方法。
- 3) 掌握利用 X 射线衍射、透射电子显微镜等方法和技术表征合成纳米材料。

1.2 实验原理

纳米氧化镁(MgO, 粒径介于 1~100 nm)有着广泛的应用前景和较大的经济潜力, 其合成工艺也日趋成熟且方法多样。本项目从适用于实验教学的工艺流程出发, 基于液相法中的溶剂热法, 应用多管道微波合成仪, 从反应物的比例与反应时长等多维度进行探究, 综合评价不同合成条件下所得纳米氧化镁产量与粒径大小等指标, 选择适合于课堂教学的最优方案, 以保证在单次实验课程的学时范围内取得较好的实验成果。具体反应原理为如下 2 个步骤:

- 1) 以氧化镁(MgCl₂)为镁原, 尿素为沉淀剂, 将其溶解后置入微波合成仪内反应, 可生成前驱体粉末 Mg(OH)₂, 反应式为:



- 2) 将微波合成仪中生成的沉淀物过滤、干燥后置于马弗炉中高温焙烧, 可生成目标产物纳米 MgO, 反应式为:

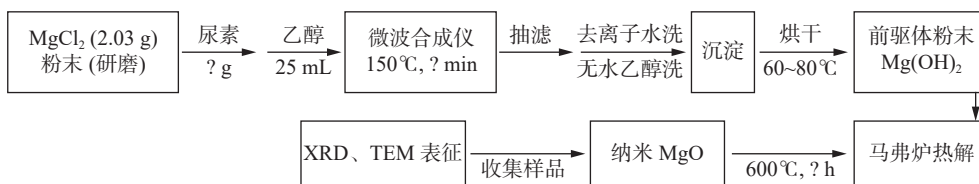
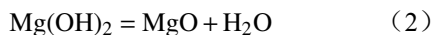


图 1 微波合成纳米氧化镁实验探究流程图

在微波合成纳米氧化镁实验的探究流程中, 我们分别从微波合成仪的反应时长、马弗炉反应时长及反应物比例 3 个方面进行探究实验。

反应中, 反应物的比例以及反应时长等均为可控因素。产品通过 X 射线粉末衍射仪(XRD)、透射电镜(TEM)进行表征, 可获得其粒径、团聚度等指标的综合评价。

1.3 主要仪器与试剂

1.3.1 主要仪器

电子天平(LT502E, 常熟市天量仪器有限责任公司), 微波合成仪(Multiwave PRO, Anton Paar), 马弗炉(TC-5-12, 林茂科技北京有限公司), 加热型磁力搅拌器(Isotem1110249sh, Fisher Scientific), 电热恒温鼓风干燥箱(101-2A, 北京中兴伟业仪器有限公司), 水循环式真空泵(SHB-3, 郑州江城科工贸有限公司), X 射线粉末衍射仪(XRD)(6100, Shimadzu), 透射电镜(TEM)(JEM-F200, JEOL)。

1.3.2 主要试剂

氯化镁(MgCl₂), 尿素(CH₄N₂O), 乙醇(C₂H₅OH)。试剂均为成都市科龙化工试剂厂生产, 所有试剂均为分析纯, 合成用水均为去离子水。

1.4 实验步骤

1.4.1 纳米氧化镁的制备

基于文献的调研, 实验起始原料一般采用硝酸镁与尿素在乙醇体系中发生反应^[8-9], 此类用溶剂热法合成纳米氧化镁的方法已较为成熟。在本科实验教学中, 综合原料价格、反应时长等多项因素, 与硝酸镁相比, 氯化镁在乙醇中的溶解度较高(溶解耗时短), 且氯化镁的价格比硝酸镁低。因此, 本项目在合成中采用氯化镁替代硝酸镁为反应起始原料。

实验中用微波合成仪取代常规加热步骤, 并对反应物比例与合成时长进行调控, 其合成探究流程如图 1 所示。

1) 微波合成仪的反应时长探究

在微波合成仪反应时长的探究实验中, 首先, 尿素过量能保证镁离子尽可能地转化为氧化

镁, 但也可能会引发氨气生成量的增加而造成环境污染, 所以将氯化镁与尿素物质的量之比暂定为 1:3。其次, 在前驱体已经合成的基础上, 可按照文献中其他合成方案常用的条件将马弗炉的煅烧温度设置为 600 °C^[10-11], 反应时长控制在 2 h, 以确保符合单次实验教学的学时要求。同时, 微波反应温度根据反应体系和溶剂的熔沸点设定为 150 °C, 微波反应时长探究实验如表 1 所示。

表 1 微波反应时长探究(微波反应温度均为 150 °C)

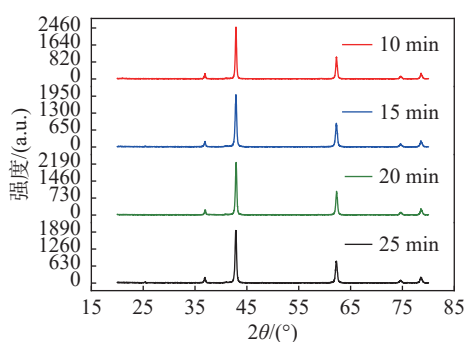
实验组序号	1	2	3	4
微波反应时长/min	10	15	20	25

2) 马弗炉的反应时长条件探究

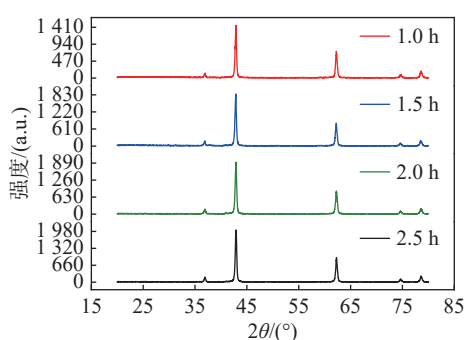
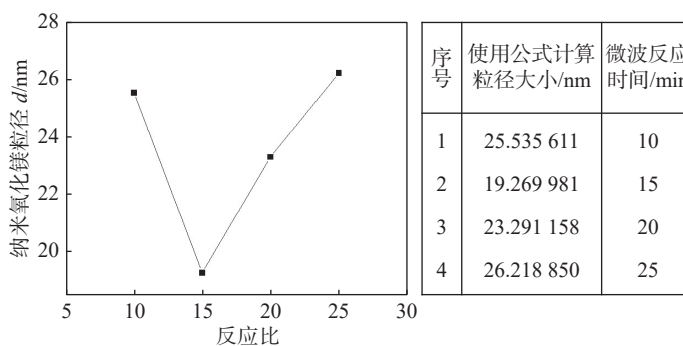
通过微波反应条件的探究, 测得当微波反应温度为 150 °C, 反应时长为 15 min 时, 制得的纳米氧化镁粒径相对较小(详见结果与讨论部分)。因此, 在马弗炉反应条件的探究中, 将氯化镁与尿素物质的量之比固定为 1:3, 微波反应温度设置为 150 °C, 反应时长为 15 min。同时, 将马弗炉反应温度设置为 600 °C, 其反应时长探究实验如表 2 所示。

表 2 马弗炉反应时长探究(马弗炉反应温度均为 600 °C)

实验组序号	1	2	3	4
马弗炉反应时长/h	1.0	1.5	2.0	2.5



(a) 微波条件探究: 纳米氧化镁的 XRD 图谱及粒径大小(氯化镁与尿素物质的量之比 1:3, 微波反应 10~25 min, 马弗炉反应 2.0 h)



(b) 马弗炉条件探究: 纳米氧化镁的 XRD 图谱及粒径大小(氯化镁与尿素物质的量之比 1:3, 微波反应 15 min, 马弗炉反应 1.0~2.5 h)

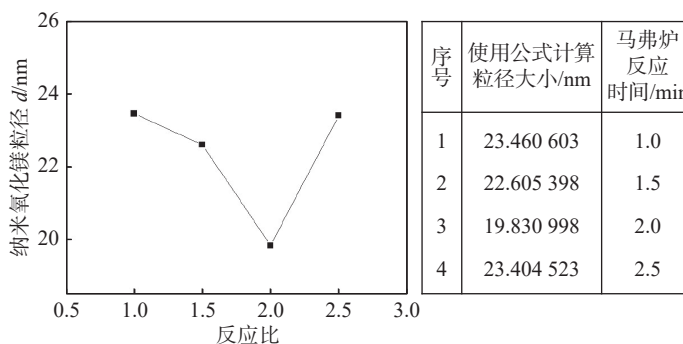


图 2 不同探究条件下合成的纳米氧化镁的 XRD 图谱及粒径大小

3) 反应物比例的探究

通过微波合成时长及马弗炉煅烧时长的探究, 可知在微波反应温度为 150 °C, 反应时长为 15 min, 马弗炉反应温度为 600 °C, 反应时长为 2 h 的条件下, 以氯化镁与尿素(物质的量之比为 1:3)为反应原料, 可以得到粒径相对较小的纳米氧化镁产品(详见结果与讨论部分)。最后, 在微波与马弗炉的最佳反应条件下, 通过改变氯化镁与尿素的物质的量之比, 以期得到产率较高、尺度较小且分散性较好的纳米氧化镁, 反应物比例探究如表 3 所示。

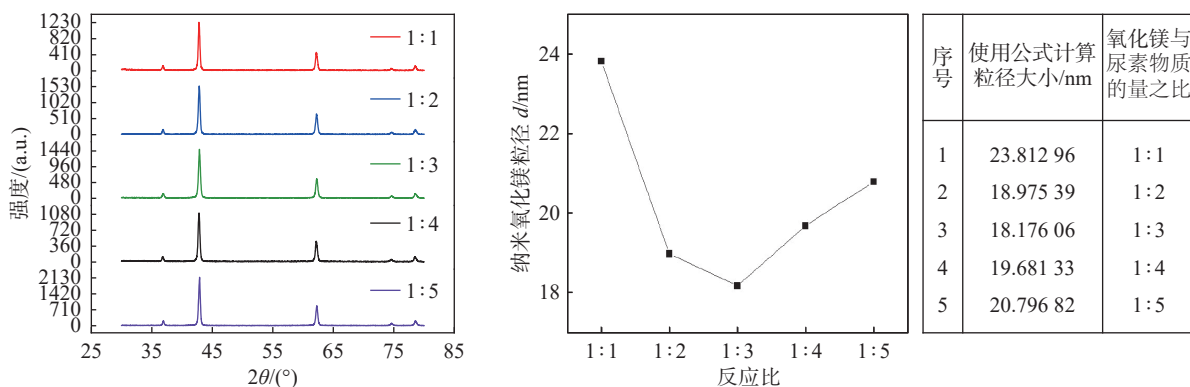
表 3 反应物比例探究

实验组序号	1	2	3	4	5
氯化镁/g	2.03	2.03	2.03	2.03	2.03
尿素/g	0.60	1.20	1.80	2.40	3.00
氯化镁:尿素	1:1	1:2	1:3	1:4	1:5
乙醇/mL	25	25	25	25	25

1.4.2 纳米氧化镁的表征

1) X 射线粉末衍射(XRD)表征

对每组实验条件下制备出的纳米氧化镁进行 XRD(6100, Shimadzu)分析。工作温度为室温, Cu 靶, 工作电压为 40.0 kV, 电流为 30.0 mA, 扫描速度为 8°/min, 步宽 0.02°, 扫面范围为 30°~80°^[12], 实验结果如图 2 所示。



(c) 反应物比例探究: 纳米氧化镁的 XRD 图谱及粒径大小 (氯化镁与尿素物质的量之比 1:1~1:5, 微波反应 15 min, 马弗炉反应 2.0 h)

图 2 (续)

2) 透射电镜(TEM)表征

将氯化镁与尿素物质的量之比为设为 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 微波反应温度为 150 ℃, 反应时长 15 min, 马弗炉反应温度为 600 ℃, 反应时长 2 h, 对 5 组实验生成的纳米氧化镁进行 TEM 检测。具体检测方法为^[13]: 将 10 mg

纳米氧化镁分散于 1 mL 乙醇溶液中, 并放在超声仪中分散 30 min。将分散均匀的液体滴在铜网支撑膜上, 然后置于红外灯下烘干, 最后在 JEM-F200 型透射电子显微镜上进行材料形貌表征, 操作电压 200 kV。实验结果如图 3 所示。

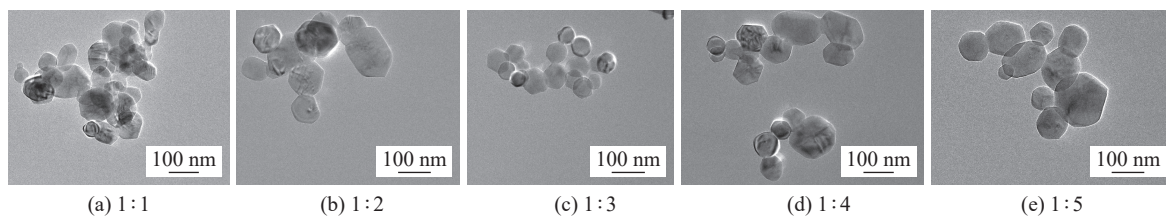


图 3 不同氯化镁与尿素物质的量之比条件下所得纳米氧化镁的 TEM 结果

2 结果与讨论

2.1 产品 XRD 表征

实验中, 按照单一变量的原则, 图 2(a) 改变微波反应时长, 图 2(b) 改变马弗炉反应时长, 图 2(c) 改变反应物比例, 通过 XRD 检测各组产品, 并利用 Debye-Scherrer 公式, 通过 XRD 衍射峰的半峰宽计算不同实验条件所得的纳米氧化镁的平均粒径如下:

$$d = (0.89\lambda) / (\beta \cos \theta) \quad (3)$$

式中: d 为纳米氧化镁的直径, 单位 nm; λ 为 X 射线波长, 单位 0.154 178 nm; β 为衍射峰半高度, 单位 rad; θ 为衍射角, 单位 (°)。

如图 2 所示, 图 2(a) 和 2(b) 所示检测与计算结果可知: 当微波反应 15 min, 马弗炉反应 2 h 时, 纳米氧化镁的平均粒径相对最小。由图 2(c) 所示检测与计算结果可知: 当氯化镁与尿素物质

的量之比为 1:3 时, 所得纳米氧化镁的平均粒径相对最小; 当起始原料的物质的量之比为 1:2 或 1:4 时, 所得纳米氧化镁的平均粒径与物质的量之比为 1:3 时所得纳米氧化镁的平均粒径相比, 相差不大, 需要进一步结合 TEM 的检测结果, 探究纳米颗粒形态及分散性最佳的反应物配比。

2.2 产品 TEM 表征

TEM 结果能够更加直观形象地体现产品的大小、形态以及分散性等评价指标。探究实验中, 在微波 150 ℃ 反应 15 min, 马弗炉 600 ℃, 反应 2 h 的最佳反应条件下, 将反应物氯化镁与尿素的物质的量之比分别设定为: 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 获得 5 组产品。用 TEM 检测反应所得的 5 组产品, 以便从多角度综合评价并确定反应中的最佳反应物比例。如图 3 所示产品的 TEM 检测结果表明: 反应物物质的量之比为 1:1 时, 纳米氧化镁形态不规则, 粒径大小参差不齐, 且

明显存在团聚现象,分析原因可能为尿素在反应过程中存在一定的分解损耗导致量不足,进而不能促使氯化镁较好地转化为纳米氧化镁;反应物物质的量之比为1:2~1:5的几组反应中,当反应物配比为1:3时,所得纳米氧化镁基本呈现出正六边形,平均粒径较小,且粒子分散性较好,而其他几组分散性虽较好,但粒子形态不规则,大小不均一。且在实验操作中,随着尿素配比的增加,微波反应中生成的氨气量增大(当反应物配比为1:4与1:5时,打开反应完成的微波反应管均有刺激性气味的气流冲出),对实验环境与师生健康均不友好。

综上所述,TEM检测结果分析所得的粒子粒径与XRD检测结果分析基本吻合,且从粒子形态与分散性等方面进一步确定了“反应物配比1:3”

为相对最佳的反应条件。

3 教学实践

3.1 学生项目实践

“微波合成纳米氧化镁”实验项目首先在四川大学高分子与材料专业的学生中开展。实验中,学生通过分组实验,选择不同的实验条件,探究优化项目的条件。同时,在确保能够获得粒径相对较小、形态规则且分散性好的纳米氧化镁的基础上,纳米氧化镁的产率也是项目成败的关键。若整体产率过低,学生在操作中大大小小的失误可能导致得到产品极少,或得不到产品。因此,在项目实践中,将高分子与材料两个专业合计127名学生的实验结果进行了统计,结果如表4所示。

表4 不同反应物配比所得的纳米氧化镁的产率

物料比	1:1	1:2	1:3	1:4	1:5
产量/g	0.02~0.06	0.08~0.10	0.14~0.19	0.06~0.09	0.08~0.15
产率/%	5~15	20~25	35~40	15~22	22.5~47.5

注:微波150℃反应15 min,马弗炉600℃反应2 h。

从表4可知,当氯化镁与尿素物质的量之比为1:3与1:5时,纳米氧化镁的产率相对较高。然而,随着尿素物质的量的增加,氨气的生成量增加对环境及师生的健康等方面均造成不良的影响。所以,最终确定氯化镁与尿素物质的量之比为1:3为项目的最佳物料配比条件,从而提高了项目在教学实践中的产率及成功率,确保了项目的顺利进行。

3.2 项目教学安排

“微波合成纳米氧化镁”实验项目,是引入本科无机实验课堂教学的一项新实验。实验项目分为课内和课外实践两个部分,“纳米氧化镁

的制备”为课内必做实验(6学时),培养与锻炼学生称量、研磨、溶解、抽滤等基本实验技能,同时使学生熟悉与掌握多功能微波合成仪、马弗炉的使用;“制备的纳米氧化镁的性质表征”为学生课后实践部分(6学时),该部分能帮助学生了解XRD、TEM等大型仪器的工作原理与应用领域,培养学生通过查阅资料了解与实践更多的检测方法,为学生进行进一步的科学研究奠定基础。

2023学年度共计600余名学生,5个学院完成了本项目。项目具体教学安排及学生受益情况如表5所示。

表5 项目教学安排及学生受益情况

实验项目名称	实验类别	新增/改进	实验学时	受益人数	受益专业
微波合成纳米氧化镁实验教学的条件探究	综合创新	新增	6学时(制备) 6学时(测定)	本年度612名本科生 今后预期1000余名 本科生/年	化学、化工、材料、高分子、医学5个学院, 20多个专业

3.3 项目教学成果

项目通过近一年的实践与总结,现已将优化后的项目内容,形成相关实验课程讲义新增至《无机化学

综合实验》讲义中,并形成相关实验课程课件。学生课内实验部分通过统一规范的实验报告进行评价,课外实验部分通过新增评价报告进行评价,如图4所示。

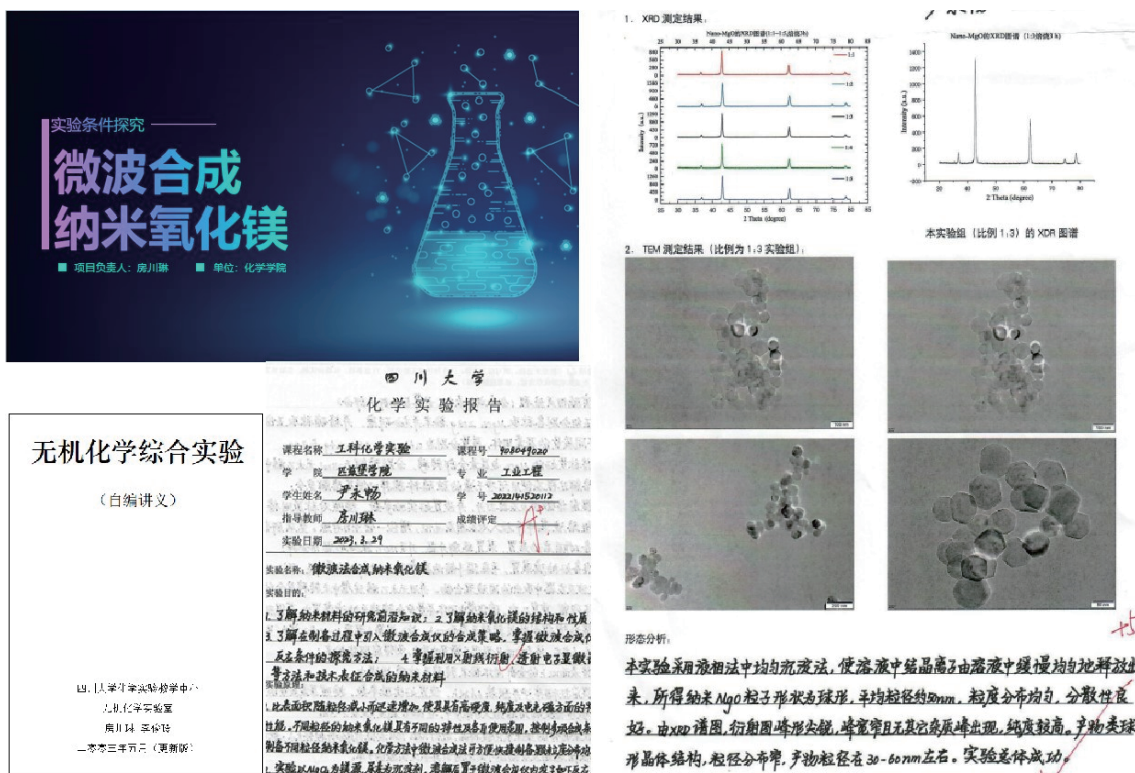


图 4 项目相关教学成果及评价依据

4 结束语

在充分考虑新时代教育目标、教育理念和教育技术深刻变化的基础上^[14-16], 针对目前中心本科实验教学中纳米材料合成方法与表征教学内容缺乏的问题, 本项目将纳米氧化镁的合成及表征引入实验课堂, 开阔了学生的知识视野, 培养了学生在纳米材料合成方面的实验技能, 并有助于学生了解科学研究的基本过程和研究思路。在项目实践中, 学生可以查阅文献, 了解并设计不同的合成方法, 调动了学生的主观能动性。与此同时, 项目中引入的多功能微波合成仪、XRD、TEM 等多种仪器的学习与使用培训, 为学生今后进行更加深入的科学研究奠定了基础。

参考文献

[1] 刘艳红, 李静, 王娜. 基于“科教融合”的化学生物学综合实验设计[J]. 实验科学与技术, 2020, 37(5): 104-108.
 [2] 青雯玥, 陈起游, 贾阿龙, 等. Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ 的制备及其催化净化汽车尾气[J]. 大学化学, 2022, 18(3): 1-9.

[3] 王瑜, 李红, 李雄伟, 等. 纳米氧化镁的生物制备及抗菌应用进展[J]. 现代化工, 2021, 41(8): 58-62.
 [4] JAGADEESAN A K, DUVURU J A, PONNUSAMY S K, et al. One pot green synthesis of nano magnesium oxide carbon composite: Preparation, characterization and application towards anthracene adsorption[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 237: 117691.
 [5] QI X X, YAN X R, PENG W C, et al. Graphene-induced hierarchical mesoporous MgO for the Claisen-Schmidt condensation reaction[J]. New Journal of Chemistry, 2019, 43(12): 4698-4705.
 [6] BAI Z Q, ZHENG Y J, ZHANG Z P. One-pot synthesis of highly efficient MgO for the removal of Congo red in aqueous solution[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(14): 6630-6637.
 [7] 李萍. 球形纳米氧化镁的制备及其粒度影响因素[J]. 化学研究与应用, 2019, 31(4): 747-752.
 [8] HAO Y J, LIU B, TIAN L G, et al. Synthesis of {111} facet-exposed MgO with surface oxygen vacancies for reactive oxygen species generation in the dark[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(14): 12687-12693.

(下转第 107 页)