

溶胶-凝胶伴随相分离法制备多孔锌铝尖晶石块体

尹朋岸, 雷 伟, 杨 辉, 郭兴忠

(浙江大学, 浙江 杭州 310027)

摘 要: 以无水氯化锌和六水氯化铝为前驱体, 水和乙醇的混合溶液为溶剂, 1,2-环氧丙烷(PO)为凝胶促进剂, 聚氧乙烯(PEO)为相分离诱导剂, 采用溶胶-凝胶伴随相分离法制备大孔锌铝尖晶石块体材料, 并采用差热分析(DTA)、X射线衍射(XRD)、红外光谱(FT-IR)和扫描电子显微镜(SEM)等测试技术对所形成的多孔块体的物相和微观结构进行表征, 并研究了高温热处理过程对块体材料的结构以及晶相的影响。结果表明, 聚氧乙烯(PEO)能诱导体系发生相分离, 获得骨架共连续和孔径大小可控的多孔块体。室温下制备出的多孔块体为锌铝水滑石(ZnAl-LDHs), 600 °C空气气氛热处理过程中发生羟基脱除, 碳酸根离子分解等反应, 最后得到具有单一尖晶石相的多孔块体。

关键词: 溶胶-凝胶; 多孔块体; 锌铝尖晶石

中图分类号: TQ427.2⁶

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S2-075-04

锌铝尖晶石($ZnAl_2O_4$)的结构属于面心立方紧密堆积, 其空间群为: $Fd3m$ 。它是一种典型的 AB_2O_4 型离子化合物, 其中 A 为占据四面体位点的二价金属阳离子, B 则为占据立方体堆积晶体的八面体位点的三价金属阳离子^[1]。它属于典型的宽带系材料, 其光学带隙是 3.8 eV, 这决定了锌铝尖晶石对于波长大于 320 nm 的可见光具有良好的透过性^[2]。此外它还具有高熔点(1950 °C)、低热膨胀系数(25~900 °C, $7.0 \times 10^{-6}/^{\circ}C$)、高热稳定性、低表面酸性、高量子产率等特点^[3], 所以锌铝尖晶石在工业上已经获得了一定的应用。例如在光电子行业用作紫外线光电材料, 光学和电子涂层材料^[4]。在高温行业中作为钢液中铜元素的过滤器, 以及替代莫来石原料制备高炉陶瓷杯等。近年来, 高表面积和孔结构可控的多孔锌铝尖晶石已经引起了研究者们极大的兴趣, 它作为催化剂或者催化剂载体已经成功地在一些催化领域内得到了广泛的应用, 例如甲醇的光降解, 2-羟基吡啶用甲醇烷基化, 加氢甲酰化和氢化异丁烷燃烧, 饱和醇脱氢成烯烃, 在 NO_x/O_2 气氛中烟灰的燃烧, γ -氯硝基苯的选择性氢化^[5]。

目前多孔锌铝尖晶石制备方法主要有固相反应^[6], 共沉淀法^[7], 溶胶凝胶法^[8], 水热/溶剂热法^[9], 浸渍和金属壳聚糖络合法^[10], 其中溶胶-凝胶法具有工艺简单、设备价格低廉、反应容易进行、制备过程温度低、制备产物化学均匀性好、颗粒细、纯度高等特点。而溶胶-凝胶伴随相分离法^[11-13]是一种新兴的块体

材料制备技术, 它可以制备出孔径尺寸可控、骨架连续的多孔块体材料, 已经成为化学、材料等学科的研究热点之一。

本实验以廉价的锌、铝的无机盐作为前驱体, 去离子水和无水乙醇的混合溶液为溶剂, 1,2-环氧丙烷为凝胶促进剂, 聚氧乙烯为相分离诱导剂, 采用溶胶-凝胶伴随相分离法制备多孔锌铝尖晶石块体材料, 并对所制备的多孔块体材料进行微观形貌、X射线衍射、热分析、红外等测试与表征。

1 实 验

以无水氯化锌($ZnCl_2$)为锌源, 六水氯化铝($AlCl_3 \cdot 6H_2O$)为铝源, 去离子水和无水乙醇的混合溶液为溶剂, 1,2-环氧丙烷(PO)为凝胶促进剂, 聚氧乙烯(PEO, $M_w=10^6$)为相分离诱导剂制备多孔锌铝尖晶石块体材料。具体制备过程为: 将一定量的 PEO 溶于无水乙醇和去离子水的混合溶剂中, 完全溶解后, 分别将物质的量之比为 1:2 的无水氯化锌和六水氯化铝加入溶液中, 搅拌 1 h 后, 在混合溶液中缓慢地滴加一定量的 PO, 搅拌 1~3 min, 将得到的均质溶液放入 45 °C 的烘箱中凝胶, 并于相同的温度下陈化 48 h 后进行溶剂置换: 采用无水乙醇置换溶剂 3 次, 每次 12 h, 将溶剂置换后的湿凝胶放置于 60 °C 烘箱中干燥 72 h, 得到乳白色的块状干凝胶, 将干凝胶进行热处理, 以 3 °C/min 升温至 600 °C 并保温 3 h, 即可得到

收稿日期: 2017-08-25

基金项目: 国家自然科学基金(51372225)

作者简介: 尹朋岸, 男, 1993 年生, 硕士, 浙江大学材料科学与工程学院, 浙江 杭州 310027, 电话: 0571-87953313, E-mail: 1498993968@qq.com

大孔锌铝尖晶石块体材料。

采用 SU-70 场发射扫描电子显微镜观察样品微观形貌。采用 Nicolet5700 型红外光谱仪测试样品的红外光谱。采用 WRT-3P 微量热天平以及 CRY-2 高温差热分析仪进行热重/差热分析，升温速率为 10 °C/min。利用荷兰 PANalytical B.V.Empyrean 200895 型变温 X 射线衍射仪对样品进行物相分析。

2 结果与讨论

2.1 微观形貌

采用扫描电子显微镜对材料的微观形貌进行表征，图 1 为在不同相分离诱导剂 PEO 添加量下所制备的多孔锌铝尖晶石块体的 SEM 照片。从图 1a 中可以看出，当 PEO 的添加量较少时，没有明显的相分离现象发生，材料的表面呈现出较为致密的结构，只出现

少量孤立的孔。随着 PEO 添加量的增加，锌铝尖晶石块体的相分离趋势逐渐增强，当 PEO 的添加量为 0.09~0.14 g 时，可以得到骨架共连续的三维大孔结构（图 1c）。当 PEO 的添加量达到 0.16g 时，体系相分离过度，在表面能的作用下，骨架逐渐破裂，呈小颗粒状。

图 2 是室温下制备的多孔锌铝尖晶石干凝胶样品以及 600 °C 热处理后样品的扫描电镜照片。从图中可以看出，热处理并不会明显地破坏多孔块体的共连续多孔结构，热处理前后均可以得到骨架结构连续、孔洞三维贯通的多孔块体，但是热处理后的块体骨架明显地变细变光滑，并伴随着一定的体积收缩。这是因为骨架中残余的有机物在高温下分解导致的。从图中也可以看出，热处理后样品的孔径也有明显的减小。

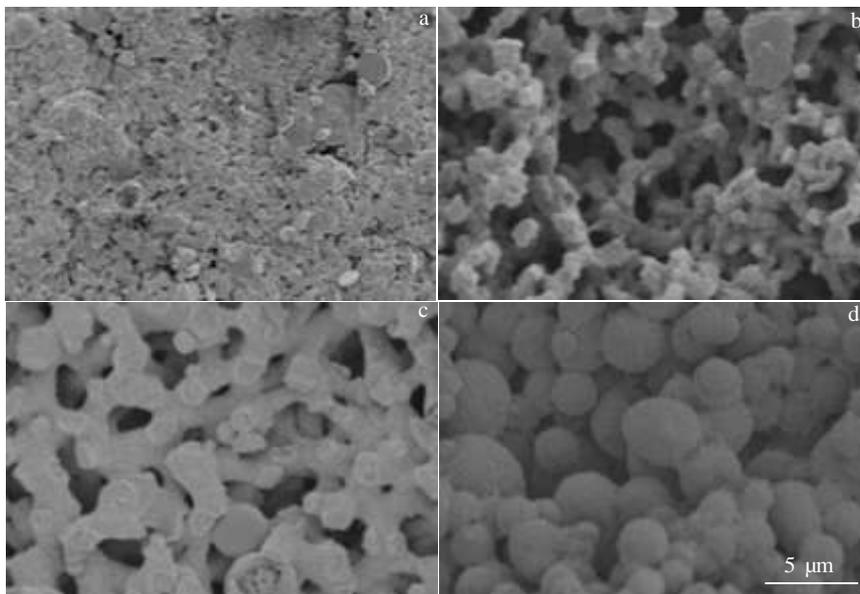


图 1 不同 PEO 添加量下制备的多孔块体的 SEM 照片

Fig.1 SEM images of porous monoliths with different amounts of PEO: (a) 0.03 g, (b) 0.09 g, (c) 0.14 g, and (d) 0.16 g

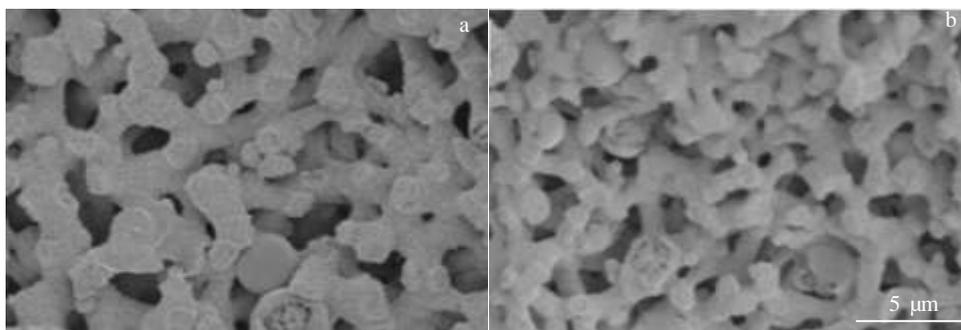


图 2 制备的多孔块体材料热处理前后的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of porous monoliths before (a) and after (b) heat-treatment

2.2 XRD 分析

图 3 为制备的干凝胶样品以及在空气气氛中 600 °C 下煅烧 3 h 的 X 射线衍射图谱。从图中可以看出，室温下和经过 600 °C 煅烧得到的样品均呈现出明显的衍射峰。其中室温制备的干凝胶 XRD 图谱低角度衍射峰强度高，峰形尖锐且窄，高角度的衍射峰较弱，这是明显的片层状产物的特征。经分析该样品的晶型为锌铝水滑石 ($\text{Zn}_{0.71}\text{Al}_{0.29}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.15} \cdot x\text{H}_2\text{O}$)^[14]。这可能是由于制备的样品吸收空气中的二氧化碳导致的。它是一种纳米尺度上呈层状结构的水滑石材料，属于六方晶系。当在 600 °C 下煅烧 3 h 后，锌铝水滑石逐步分解，并放出二氧化碳，最终得到单相的铝尖晶石，没有任何其余相的杂质峰出现，其中 2 θ 角度为 31.2°; 36.75°; 44.7°; 49.1°; 55.6° 和 59.3° 的谱峰分别对应于铝尖晶石的 (220), (311), (400), (331), (422), 和 (511) 晶面。

2.3 DTA 分析

图 4 为制备的干凝胶样品的差热分析曲线。从图中可以看出，DTA 曲线中的 160 °C 附近的吸热峰是由于干凝胶中残余的溶剂挥发造成的^[15]，260 °C 附近的显著放热峰则是由于凝胶促进剂 PO 发生不可逆的开环反应生成 1-氯-2-丙醇的分解而产生的^[16]，300 °C 附近的吸热峰是由于铝水滑石层板上的 OH 脱水， CO_3^{2-} 部分分解放出 CO_2 导致的，400 °C 的吸热峰则是由于铝水滑石层板间的阴离子 CO_3^{2-} 完全分解生成 CO_2 产生的。此时样品由铝水滑石 (ZnAl-LDHs) 变成了无定形的双金属氧化物 (ZnAl-LDO)，与文献中所报道的结果吻合^[17,18]，图中 520 °C 附近的放热峰则是由于无定形的双金属氧化物 (ZnAl-LDO) 在高温下反应生成晶态的铝尖晶石导致的。

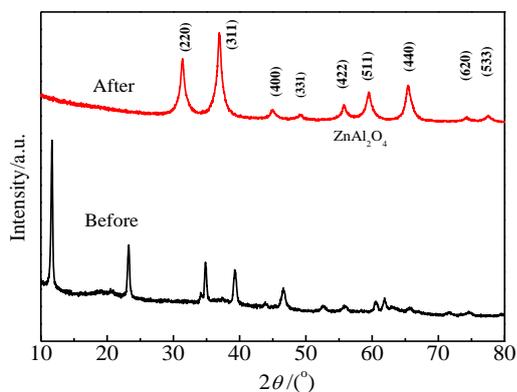


图 3 多孔块体的热处理前后 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of porous monoliths before and after heat-treatment

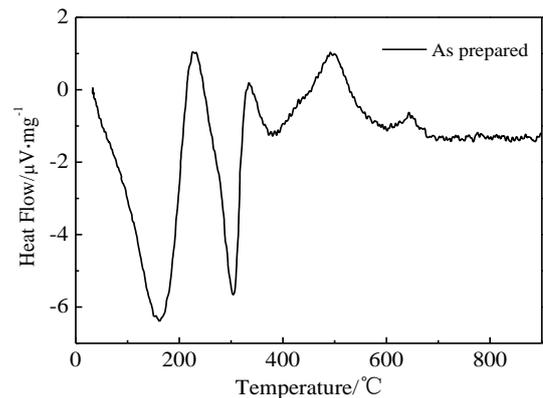


图 4 室温制备的多孔块体的 DTA 曲线

Fig.4 DTA curve of the as-prepared porous monolith

2.4 红外光谱分析

图 5 是多孔块体热处理前后的红外光谱图。图 5 中谱线 a, b 分别为室温制备的干凝胶样品及经过 600 °C 煅烧的样品的红外光谱图。从谱线 a, b 中均可以观察到 3440 和 1635 cm^{-1} 附近的 2 个强吸收峰。这是样品中残留的少量水和乙醇的羟基伸缩振动产生的。而在谱线 b 中可以观察到 497, 557, 670 cm^{-1} 处存在着 3 个强吸收峰，分别是由于 Al-O 的伸缩振动，Zn-O 弯曲振动以及 Al-O 的弯曲振动产生的^[19]，而在谱线 a 中未观察到这 3 个峰，这说明干凝胶在 600 °C 下煅烧后形成了铝尖晶石。谱线 a 中在 1384 cm^{-1} 附近可以发现 1 个较弱的吸收峰，这是由于铝水滑石层板间的阴离子 CO_3^{2-} 的弯曲振动导致的^[20]。在 600 °C 下煅烧后 CO_3^{2-} 完全分解，所以在谱线 b 中观察不到这个吸收峰。

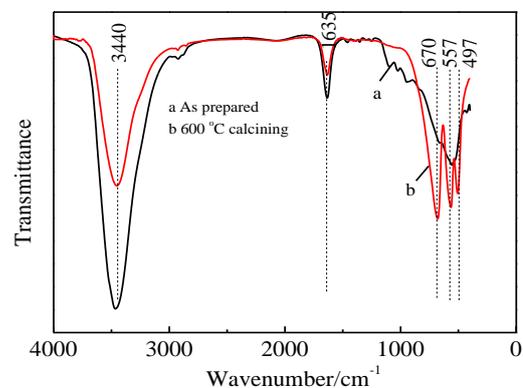


图 5 多孔块体热处理前后的红外光谱图

Fig.5 FT-IR spectra of porous monoliths

3 结 论

1) 采用溶胶凝胶伴随相分离法通过调节相分离诱导剂聚氧乙烯 (PEO) 的添加量, 可以制备出锌铝尖晶石多孔块体材料, 该块体材料具有共连续的孔道结构, 并具有三维的贯通孔。

2) 常温下制备的多孔块体其晶相为锌铝水滑石 (ZnAl-LDHs), 在 600 °C 下高温煅烧后发生羟基脱除, 碳酸根离子分解等反应, 得到单相的锌铝尖晶石。

参考文献 References

- [1] Walker E H, Owens J W, Etienne M *et al. Mater Res Bull*[J], 2002, 37(6): 1041
- [2] Zawadzki M. *Solid State Sci*[J], 2006, 8(1): 14
- [3] Satapathy K K, Khan F. *Adv Mat Lett*[J], 2013, 4(4): 323
- [4] Wang Y, Liao Q, Lei H *et al. Mater*[J], 2006, 18(7): 943
- [5] Sampath S K, Cordaro J F. *J Am Ceram Soc*[J], 1998, 81(18): 649
- [6] Kumar B R, Rao T S. *AIP Conf Proc*[J], 2012, 303(1461): 303
- [7] Valenzuela M A, Bosch P, Aguilar-Rios G *et al. J Sol-Gel Sci Technol*[J], 1997, 8(3): 107
- [8] Ranjbar M, Salavati-Niasari M, Hosseinpour-Mashkani S M. *J Organomet Polym*[J], 2012, 22(5): 1093
- [9] Sun Guangzhuang, Sun Guangai, Zhong Y M. *J Adv Res Phys*[J], 2016, 90(3): 691
- [10] Stringhini Fabiane Marconato, Foletto Edson Luiz *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 588(5): 305
- [11] Yu Huan(于 欢), Yang Hui(杨 辉), Yao Rui(姚 睿). *Acta Physico-Chimica Sinica*(物理化学学报)[J], 2014, 30(7): 1384
- [12] Guo Xingzhong, Kazuki Nakanishi, Kazuyoshi Kanamori *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2014, 34: 817
- [13] Li Wenyan, Guo Xingzhong, Zhu Yang *et al. J Sol-Gel Sci Technol*[J], 2013, 67: 639
- [14] Acro M. Trujillano, Rives V. *J Mater Chem*[J], 1998, 8: 761
- [15] Yang W S, Kim Y M, Liu P K T *et al. Chem Eng Sci*[J], 2002, 57(2): 2945
- [16] Hasegawa G, Kanamori K, Nakanishi K. *J Am Ceram Soc*[J], 2010, 93(10): 3110
- [17] Lu Lua, Jia Lia, Dickon H L N *et al. Journal of Industrial and Engineering Chemistry*[J], 2017, 46(25): 315
- [18] Baliarsingh N, Parida K M, Pradhan G C. *RSC Adv*[J], 2013, 3(46): 23 865
- [19] Othman M R, Rasid N M, Fernando W J. *Chem Eng Sci*[J], 2006, 64(5):1555
- [20] Shashikant V G, Hifjur R Shashikant V G, Hifjur Raheman. *Biomass Bioenerg*[J], 2005, 85(2): 601

Preparation of Porous ZnAl₂O₄ Spinel Monoliths Through Sol-Gel Route Accompanied with Phase Separation

Yin Pengan, Lei Wei, Yang Hui, Guo Xingzhong
(Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Zinc chloride and aluminum chloride (AlCl₃·6H₂O, Aladdin, 97%) were chosen as zinc and aluminum precursors, a mixture of distilled water (H₂O) and ethanol was used as the solvents, propyleneoxide was used to immediate the gelation process, and poly(ethylene-oxide) was used as a phase-separation inducer. All the chemical reagents were used as received. Porous ZnAl₂O₄ spinel monolith has been successfully prepared via the sol-gel route accompanied with phase separation. The as-prepared samples were characterized by XRD, DTA, SEM and FT-IR. The effect of heat-treatment on the structure and phase transition were discussed. The results show that phase separation can be induced by PEO, thus obtaining porous monoliths with an interesting pore structure with co-continuous solid skeletons and well-controlled pores. The as-prepared samples shows a phase of ZnAl-LDHs. The ZnAl₂O₄ crystalline phase is obtained after the decomposition of -OH and carbonate anions during the heat treatment at 600 °C in air.

Key words: sol-gel; porous monoliths; ZnAl₂O₄

Corresponding author: Guo Xingzhong, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, P. R. China, Tel: 0086-571-8795 3313, E-mail: msewj01@zju.edu.cn (X. Guo)