

水热-溶胶-凝胶法制备高比表面积 MgAl_2O_4 尖晶石^①

付启勇 徐育才 杜玉扣 杨平^②

(苏州大学材料与化学化工学部 江苏省苏州市独墅湖高教区仁爱路 199 号 215123)

摘 要 以金属硝酸盐为原料, 聚乙烯醇为稳定剂, 在 200℃ 水热反应温度下制备了氧化铝和氧化镁凝胶经 700℃ 焙烧 4h 后获得高纯度、结晶完整的镁铝尖晶石(MgAl_2O_4)。用 XRD、TG-DTA、SEM 和 BET 等表征结果表明, 加入 PVA-124 可以对胶体粒子起到保护作用, 阻止胶粒因热运动碰撞而聚集, 并使铝、镁氧化物胶粒均匀混合, 在较低温度焙烧即可获得 MgAl_2O_4 尖晶石。当 PVA-124 加入量为 20.8%, 200℃ 水热温度制备的前驱体经 700℃ 焙烧 4h 可获得表面积为 $153.3\text{m}^2/\text{g}$ 的镁铝尖晶石。

关键词 镁铝尖晶石; 溶胶-凝胶法; 水热法

中图分类号: O657.61

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2011)02-0499-05

1 引言

镁铝尖晶石具有熔点高(2135℃)、热稳定性好、机械强度大、介电常数和热膨胀率低等优良性质, 不仅作为耐火材料广泛用于陶瓷行业, 在化工、冶金、电子等方面也被广泛使用^[1,2]。另外, 由于镁铝尖晶石晶格密度大, 水分子难以进入晶体内部, 因而具有很高的水热稳定性, 是一种优良的新型催化剂载体^[3-5]。

镁铝尖晶石传统制备方法为固相法^[6]。此法的缺点是制备时烧结温度高(1700℃), 材料密度和纯度低, 因而只能用于一些要求不高的低端行业。为适应高科技产业对高纯、超细微镁铝尖晶石的要求, 近年来发展了很多制备镁铝尖晶石的新方法, 如共沉淀法^[7]、溶胶-凝胶法^[8]、水热法^[9]和燃烧法^[10]等, 采用这些方法可以在中等温度下(600—900℃)获得纯度较高的镁铝尖晶石。本文结合水热法和溶胶-凝胶法两者的优点, 报道了一种新颖的合成方法, 通过添加亲水高分子化合物, 制备出具有高比表面积、粒径均匀、纯度高的纳米级镁铝尖晶石。在降低合成温度的同时提高了镁铝尖晶石的物理化学性质, 并研究了合成条件对其性能的影响。

2 实验部分

2.1 试剂与制备

硝酸镁[$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, AR], 硝酸铝[$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, AR], 氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, AR), 均源自国药集团化学试剂有限公司; 聚乙烯醇(PVA-124, AR, 日本国进口, 广州医药站化学试剂公司分装, 粘度 0.054—0.066Pa·S)。实验用水为去离子水。

按物质的量 1:2 的比例称取硝酸镁和硝酸铝, 溶于 60mL 去离子水后加入到 250mL 三颈烧瓶中, 搅拌下升温至 60℃。恒温 30min 后加入计算量的 PVA-124, 待其完全溶解后, 在剧烈搅拌下

① 国家自然科学基金(No. 20673075)

② 联系人, 电话: (0512) 65880361; 手机: (0) 13524223284; E-mail: pyang@suda.edu.cn

作者简介: 付启勇(1984—), 男, 江苏省苏州市人, 硕士研究生, 主要从事多相催化方面研究工作。

收稿日期: 2010-03-12; 接受日期: 2010-06-10

缓慢滴加 25% 氨水, 调节溶液 pH 约等于 10, 保温继续反应 3h 后转移至具有聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中。在 150—200℃ 等不同温度下反应 10h 获得白色凝胶, 经洗涤、过滤后置于烘箱中于 100℃ 干燥, 再在马弗炉中经不同温度下焙烧 4h。样品编号为 S_{x-y-z} , 其中: x —— 水热反应温度; y —— 焙烧温度; z —— M/PVA-124 (金属与聚乙烯醇单体的摩尔比)。

2.2 结构与性能表征

X 射线粉末衍射 (XRD) 测试在 X'Pert-Pro MPD 型 X 射线衍射仪 (荷兰帕纳科公司) 上进行, 实验条件为: Cu $K\alpha$ 辐射源 ($\lambda = 0.1541\text{nm}$), 管电压为 40kV, 管电流为 40mA, 扫描速度为 $2^\circ/\text{min}$, 扫描范围为 $10\text{--}80^\circ$ 。热重/差热分析实验 (TG-DTA) 在 Pyris-1 差热重量分析仪 (美国 PE 公司) 上进行, 实验条件为: 空气气氛, 室温—900℃, 升温速率 $20^\circ/\text{min}$ 。用 S-4700 型 SEM 电镜 (日本日立公司) 观测载体形貌。

3 结果和讨论

3.1 XRD 分析

图 1 为不同水热反应温度下获得的镁铝干凝胶的 XRD 图。对比标准谱图可知凝胶组成主要为 AlOOH 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和少量 $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{18} \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ 等物相。 $a\text{--}c$ 曲线中各样品出峰位置相同, 峰型相似, 说明在不同水热反应温度下合成的凝胶物质组成基本相同。随水热反应温度增加, 对应于 AlOOH 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 物相的衍射峰强度增大, 峰宽降低, 表明随水热反应温度增加, 凝胶中这两个物相晶粒长大, 晶型趋于完整。谱图中 34.6° 、 60.7° 和 61.8° 处的衍射峰与 $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{18} \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ 物相对应, 随着水热反应温度升高, 这些衍射峰强度有所下降, 表明该物相发生部分分解。图中 19.9° 衍射峰对应于晶相 PVA-124, 随着水热反应温度升高, 该晶相衍射峰强度下降, 表明水热反应温度升高, PVA-124 在体系中分散度增加; 同时随水热反应温度升高, PVA-124 发生分子内缩合也导致此衍射峰下降。PVA-124 为长链聚合物, 聚合物长链中的极性基团能与溶液中的胶粒相互作用, 使得 PVA-124 包裹在无机胶粒表面, 对胶粒起到稳定作用, 防止胶粒由于热碰撞而聚集长大。因此在水热条件下无法直接制备镁铝尖晶石, 但水热条件下生成的 AlOOH 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 以纳米级胶态粒子相互混合, 有利于进一步反应生成镁铝尖晶石。

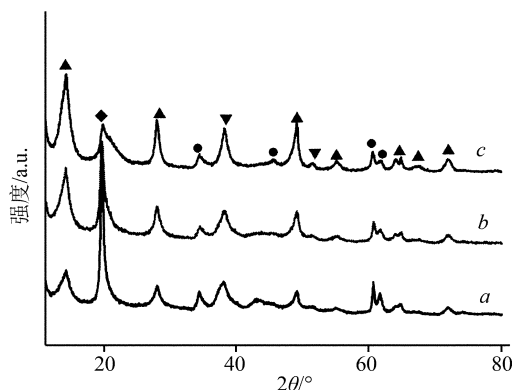


图 1 不同水热反应温度下制备的镁铝干凝胶的 XRD

$a\text{--}150^\circ\text{C}$; $b\text{--}170^\circ\text{C}$; $c\text{--}200^\circ\text{C}$ 。▲ —— AlOOH ;
▼ —— $\text{Mg}(\text{OH})_2$; ● —— $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{18} \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$;
◆ —— PVA-124。

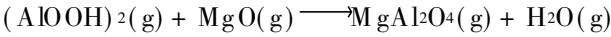
图 2 为 200℃ 水热反应温度下获得的混合凝胶经不同温度焙烧后样品的 XRD 谱与标准谱图对照, 其衍射峰分别与镁铝尖晶石 (111)、(220)、(311)、(400)、(511)、(440) 和 (533) 晶面衍射峰对应。水热法合成的凝胶经 500℃ 焙烧 4h 时就可以获得较为完美的镁铝尖晶石, 比采用其他方法所需温度要低。提高焙烧温度, 衍射峰强度明显增加, 半峰宽变小, 镁铝尖晶石晶型趋于完整。 AlOOH 具有八面体结构^[11], 高温下镁离子由 AlOOH 基质表层向基体内扩散, 进入八面体结构中氧四面体空穴生成镁铝尖晶石。显然, AlOOH 晶粒越小越有利于镁离子扩散。

不同水热反应温度下获得的凝胶经 500℃ 焙烧 4h 后, XRD 结果 (图略) 显示样品衍射峰强度随水热反应温度增加而增加, 进一步说明提高水热反应温度对合成高纯镁铝尖晶石有利, 但过高的水热反应温度将导致 PVA-124 分解而达不到稳定和分散胶粒的效果, 故控制水热反应温度为

200℃。

3.2 TG-DTA 分析

图 3 为水热反应温度为 150℃时制得的凝胶的 TG-DTA 曲线。从 TG 曲线中可以看出从室温升温至 500℃, 凝胶总失重为 36. 9%, 与理论计算量 36. 2% $[\text{AlOOH} + \text{PVA-I24} + \text{Mg}(\text{OH})_2]$ 接近。500℃以后, TG 和 DTA 不再有明显变化。TG 曲线失重变化主要分为二个阶段, 第一阶段为室温—300℃, 失重为 6. 9%, 对应于 DTA 曲线中第一个和第二个吸热峰, 第一个吸热峰主要对应于凝胶中物理吸附水脱附; 第二个吸热峰对应于失去化学吸附水; 第二阶段为 300—500℃, 失重约为 30%。在此温度区间内存在于凝胶内的 PVA-I24 受热分解, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 分解生成 MgO , MgO 与其临近的 $(\text{AlOOH})_2$ 形成新的过渡结构, 在此温度下 MgO 中的 Mg^{2+} 将以一定的速度跨越两相界面扩散进入到 $(\text{AlOOH})_2$ 的氧四面体空穴, 同时, MgO 中的氧负离子与 $(\text{AlOOH})_2$ 中的氢原子结合成 H_2O , 最终形成具有稳定结构的 MgAl_2O_4 。由于 H_2O 的生成会产生较大的反应热, PVA-I24 分解吸收的热量和 Mg^{2+} 所需能量大部由此抵消, 因而在 DTA 曲线上只有一个较小的吸热峰。固相反应化学式可以写为:



Jayaseelan 等^[12] 认为固相反应速度与粒子的尺寸、混合的程度和温度有关系。Prabhakaran^[13] 等人认为在较低温度下合成出 MgAl_2O_4 是由于 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 形成共配物而混合均匀。本文使用水热法在密闭的环境中形成纳米 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 AlOOH 物相, 两者混合充分, 因而有效地提高了 Mg^{2+} 离子在焙烧温度下通过相界面的扩散效率, 因此可以在较低的焙烧温度下合成出镁铝尖晶石。

图 4 为 700℃焙烧 4h 获得样品的 TG-DTA 曲线。从 TG 曲线可以看出样品总失重约为 6. 5%, 在室温—320℃区间内失重 5. 3%, 应为镁铝尖晶石中失去物理和化学吸附水, 在 DTA 曲线中可以看到以 200℃为中心的宽吸热峰。而 DTA 曲线中在 320—800℃之间无明显热效应变化, 所以制备的样品具有较好的热稳定性。随焙烧温度的升高, 样品的比表面积下降, 所以焙烧温度选择为 700℃。

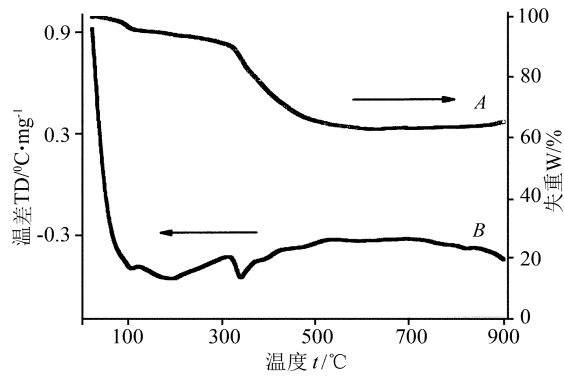


图 3 水热反应温度为 150℃时制得的凝胶的 TG-DTA

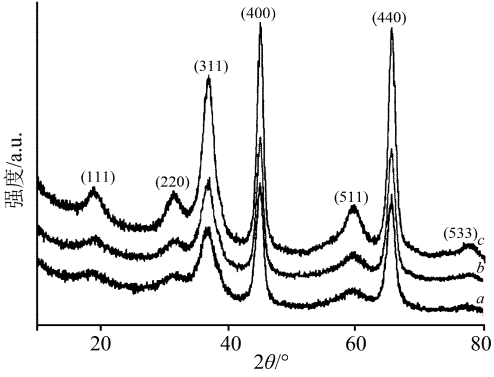


图 2 镁铝干凝胶不同焙烧温度下的 XRD
a——S200-500-15:1; b——S200-600-15:1;
c——S200-700-15:1。

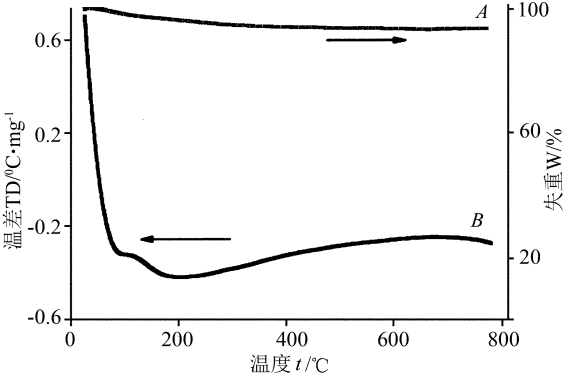


图 4 $\text{S}_{200-700-15:1}$ 的 TG-DTA
A——TG 曲线; B——DTA 曲线。

3. 3 比表面积和形貌分析

表 1 给出了不同制备条件下样品的比表面积。 $S_{150-500-30:0}$ 和 $S_{150-500-15:1}$ 两样品的唯一区别是后者加入了 0. 9% 的 PVA-124, 但 BET 比表面积增加了 90%。PVA-124 为亲水高分子, 少量加入可以很大程度上分散和稳定胶体粒子。同时随 PVA-124 的加入量由 0. 9% 到 28. 3%, BET 比表面积增加了 73%, 当加入较少时长链聚合物仅起桥接作用, 长链极性基团能从溶液中吸引一些胶粒并能局部阻止胶粒聚集。当加入量最适宜时, PVA-124 起遮蔽和保护作用, 阻止了胶粒的相互接触, 从而使得胶粒粒子不会增大, 且增长的趋势呈火山型增长, 加入量为 20. 8% 最佳。同时随水热反应和焙烧温度上升, 水热反应的高温高压和高焙烧温度导致粒子长大, 从而使样品的 BET 比表面积发生少量降低。

表 1 在不同合成条件下镁铝尖晶石的比表面积

编号	$S_{150-500-30:0}$	$S_{150-500-15:1}$	$S_{170-500-15:1}$	$S_{200-500-15:1}$	$S_{200-600-15:1}$
比表面积(m^2/g)	79. 7	151. 8	142. 2	119. 0	108. 8
编号	$S_{200-700-15:1}$	$S_{200-700-2:1}$	$S_{200-700-1:1}$	$S_{200-700-1:2}$	$S_{200-700-1:3}$
比表面积(m^2/g)	96. 5	101. 1	120. 9	153. 3	167. 2

图 5 为水热反应温度 200℃制得的凝胶和经 700℃焙烧 4h 后样品的 SEM 图,A 图中水热反应后湿凝胶颗粒小且均匀, 平均粒径约为 23nm。经高温焙烧后, 样品平均粒径增至 30nm。合成出来的镁铝尖晶石热稳定好, 抗烧结能力强, 具有较高的比表面积, 因此是一种优秀的催化剂载体。

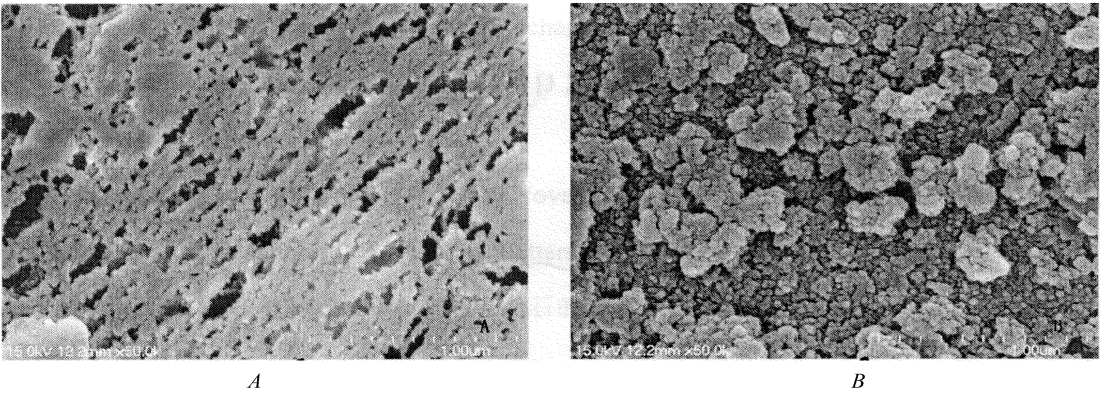


图 5 水热反应 200℃湿凝胶和焙烧后样品的 SEM
A —— 镁铝湿凝胶; B —— $S_{200-700-15:1}$ 。

4 结论

- (1) 本文用水热-溶胶-凝胶法成功地制备了纳米镁铝尖晶石, XRD、TG-DTA、SEM 和 BET 表征结果表明, 制备的样品粒径在 20—40nm 之间, 具有较高的比表面积, 良好的结晶度和均匀性。
- (2) 随水热反应和焙烧温度的上升, 粒子长大而使得比表面积下降, 但随着温度上升, 尖晶石晶华程度上升, 稳定性提高, 抗烧结能力增强。
- (3) 适量加入 PVA-124 可以显著提高镁铝尖晶石的比表面积, 加入量从 0. 9%—28. 3%, 比表面积上升了 73%, 最佳加入量为 20. 8%, 比表面积为 $153. 3 m^2/g$ 。

参考文献

[1] Robert I, Radu L. Combustion Synthesis, Characterization and Sintering Behavior of Magnesium Aluminate ($MgAl_2O_4$)

Powders[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, **115**(2—3): 645—648.

- [2] Guo J J, Lou H, Zhao H *et al.* Novel Synthesis of High Surface Area MgAl_2O_4 Spinel as Catalyst Support[J]. *Materials Letters*, 2004, **58**(12—13): 1920—1923.
- [3] 姜瑞霞, 谢在库, 张成芳等. 镁铝尖晶石的制备及在催化反应中的应用[J]. 工业催化, 2003, **11**(1): 47—51.
- [4] 宋海燕, 杨平, 华南平等. 负载型无铬超细铁基变换催化剂的制备和催化性能[J]. 催化学报, 2003, **24**(5): 374—378.
- [5] 郭晓勇, 杜玉扣, 杨平等. 嵌入式纳米钉基催化剂的制备及其催化水煤气变换反应的性能[J]. 催化学报, 2007, **28**(2): 137—142.
- [6] Ganesh I, Saha B P, Mahajan Y R. A New Sintering Aid for Magnesium Aluminate Spinel[J]. *Ceramics International*, 2001, **27**(7): 773—779.
- [7] Anna W, Henryk T, Ewa D C *et al.* Study of Magnesium Aluminate Spinel Formation from Carbonate Precursors[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, **28**(13): 2495—2500.
- [8] Julien P, Mireille R P, Serge V. Influence of the Sol-Gel Synthesis on the Formation of Spinel MgAl_2O_4 [J]. *Materials Research Bulletin*, 1998, **33**(11): 1717—1724.
- [9] 李军, 周晓奇, 宋志安等. 水热法制备镁铝尖晶石载体[J]. 工业催化, 2003, **11**(10): 44—49.
- [10] Ali S, Farhad G F, Hosein S. Chemical Synthesis of Nanocrystalline Magnesium Aluminate Spinel Via Nitrate-Citrate Combustion Route[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, **462**(1—2): 142—146.
- [11] 郝保红, 方克明, 向兰等. 添加剂对纳米 AlOOH 晶体生长形态的影响[J]. 中国粉体技术, 2009, **15**(3): 45—47.
- [12] Jayaseelan D D, Zhang S, Hashimoto S *et al.* Template Formation of Magnesium Aluminate (MgAl_2O_4) Spinel Microplatelets in Molten Salt[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, **27**(16): 4745—4749.
- [13] Prabhakaran K, Patil D S, Dayal R *et al.* Synthesis of Nanocrystalline Magnesium Aluminate (MgAl_2O_4) Spinel Powder by the Urea-Formaldehyde Polymer Gel Combustion Route[J]. *Material Res. Bull.*, 2009, **44**(3): 613—618.

Preparation of High Specific Surface Area MgAl_2O_4 Spinel by a Hydrothermal-Sol-Gel Method

FU Qi-Yong XU Yu-Cai DU Yu-Kou YANG Ping

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Suzhou University, Suzhou, Jiangsu 215123, P. R. China)

Abstract A hydrothermal-sol-gel route, using metal nitrates as precursors and PVA-124 as the stabilizer, was developed for the synthesis of high specific surface area MgAl_2O_4 spinel. The well crystallization and high-purity spinel can be obtained from the alumina and magnesium oxide gel prepared by hydrothermal reaction at 200°C and then calcination at 700°C in air for 4h. XRD, TG-DTA, SEM and BET results showed that the added PVA-124 could protect colloidal particles from aggregation caused by thermal motion of the collision, and enhance the mixing of alumina and magnesium oxide colloidal particles. The calcination temperature for MgAl_2O_4 spinel formation was lower than that reported by the conventional preparation methods. By adding 20.8% PVA-124, the specific surface area of MgAl_2O_4 spinel can reach $153.3\text{ m}^2/\text{g}$.

Key words Magnesium Aluminate Spinel; Sol-Gel Method; Hydrothermal Method