

低温镁铝尖晶石纳米粉末的制备与表征

范立群

(枣庄学院化学化工与材料科学学院, 枣庄 277160)

摘 要 以 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 为原料, Na_2CO_3 、 $NaOH$ 为沉淀剂, 采用化学共沉淀法制得 $MgAl_2O_4$ 尖晶石前驱体。用 TG、XRD、TEM 及物理吸附仪研究了试样的热稳定性、物相组成、显微形貌和表面性能。结果表明: 前驱体经 $800^\circ C$ 处理后, 几乎全部转变成粒径为 10nm 左右的 $MgAl_2O_4$ 尖晶石超细粉末, 并且颗粒分散性好, 比表面积大, 为 $136.35 m^2/g$, 比传统制备镁铝尖晶石粉末的温度低 $600\sim 700^\circ C$ 。

关键词 化学共沉淀法, 镁铝尖晶石, 纳米材料

Preparation and characterization of $MgAl_2O_4$ nano-powder at low temperature

Fan Liqun

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Material Science,
Zaozhuang University, Zaozhuang 277160)

Abstract The precursor of $MgAl_2O_4$ was prepared using $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ and $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ as raw materials, Na_2CO_3 and $NaOH$ as precipitation agent with the technique of chemical co-precipitation method. The thermal stability, phase composition, microstructure morphology and surface properties of sample were investigated by means of thermogravimetric analysis (TG), X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscope (TEM) and physical adsorption. The results showed that after heat treatment of $800^\circ C$, almost all precursor was transformed into $MgAl_2O_4$ phase with about 10nm particle size, good dispersion and large specific surface of $136.35 m^2/g$. The temperature in this way was $600\sim 700^\circ C$ lower than that in traditional process.

Key words chemical co-precipitation method, $MgAl_2O_4$ spinel, nanometer material

近年来, 尖晶石型的复合氧化物由于具有热稳定性高、不易烧结、高的机械强度和硬度等特点, 已成为当今催化领域的一个重要研究方向^[1-3]。其中, 镁铝尖晶石复合氧化物 $MgAl_2O_4$ 同时具有酸性和碱性两种活性中心这一独特的表面性质, 即可作为脱硫等反应的催化剂, 还可作为甲烷化、萘重整等反应中催化剂的载体, 它的催化及其作为催化载体的重要作用已逐渐引起人们的广泛关注^[4-5]。

传统制备镁铝尖晶石的方法有化学共沉淀法^[6]、酸法^[7]、溶胶-凝胶法^[8]、水热合成法^[9]、浸渍法^[10]等, 均存在合成温度高的缺点, 不但造成能耗高, 资源浪费严重, 而且制得的尖晶石粉体颗粒大, 比表面积小, 活化能低, 不适合催化领域的应用。因此, 寻找一种即能降低尖晶石的合成温度, 粒径又小、比表面积又大的尖晶石的合成方法, 是广大科研人员不断追求的目标。

本研究采用化学共沉淀法制备了 $MgAl_2O_4$ 尖晶石粉末, 具有分散性好, 热稳定性高, 比表面积大, 活性大等优点, 并着重用 TG、XRD、TEM 及物理吸附仪研究了试样的性能, 为纳米镁铝复合氧化物的制备及镁铝尖晶石的低温合成技术提供了一条新的途径。

1 实验部分

1.1 样品制备

以 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 为原料, Na_2CO_3 、 $NaOH$ 为沉淀剂, 采用化学共沉淀法制备 $MgAl_2O_4$ 尖晶石粉末, 所用试剂均为分析纯。首先分别称取 0.02mol $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、0.04mol $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 溶于 50mL 去离子水中配得混合盐溶液, 称 0.04mol Na_2CO_3 、0.06mol $NaOH$ 溶于 50mL 去离子水中配得混合碱溶液, 然后在快速搅拌下, 将盐溶液缓慢的加入碱溶液中, 使溶液的 PH 值保持在 10 左右。待溶液混合均匀后, 将白色絮状沉淀过滤, 用去离子水洗至中性, 然后置于 $80^\circ C$ 烘箱中过夜烘干。取烘干后的试样分别在 $600^\circ C$ 、 $800^\circ C$ 马弗炉中保温 4h, 升温速率为 $5^\circ C/min$ 。

1.2 样品的表征测试与分析

用法国 Setsys Evo16/18 同步热分析仪对试样进行热效应分析; 用荷兰帕纳科公司 X'pert X 射线衍射仪对试样进行物相分析; 用 Tecnai G2 Spirit 透射电子显微镜 (TEM) 观察粉末颗粒形貌、大小及粉末的团聚状况; 用美国麦克公司

基金项目: 山东省科技攻关计划项目 (2011GSF11818)

作者简介: 范立群 (1967—), 女, 硕士, 实验师, 主要从事有机合成制备及环境生态学研究。

ASAP2010/Auto Chem2920 全自动物理吸附仪分析试样的孔结构和比表面积。

2 结果与讨论

2.1 镁铝尖晶石前驱体的 TG-Heat Flow 分析

从 TG-Heat Flow 曲线 (见图 1) 可以看出: 从室温至 246℃, 试样的质量损失率为 14.81%, 这主要是由试样表面物理吸附水及结构水的脱除引起的, 对应于 Heat Flow-T 曲线上 226℃ 处的吸热峰; 在 246~488℃ 这一温度区间, 试样的质量损失率为 19.84%, 归因于晶格碳酸根离子和羟基的脱除, 对应于 Heat Flow-T 曲线上 262℃、400℃ 处的吸热峰; 在 712℃ 处, Heat Flow-T 曲线上出现了一个吸热峰, 这是由无定形尖晶石晶格重建转变为晶态尖晶石所引起的^[1]。

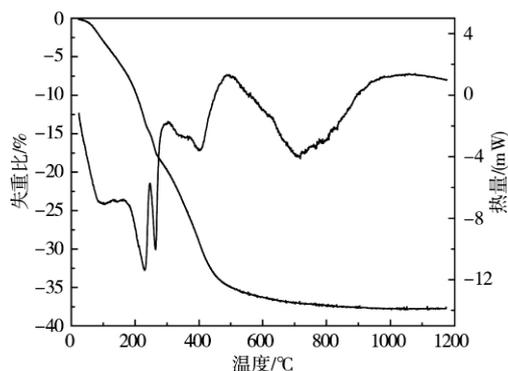


图 1 前驱体试样的 TG-Heat Flow 曲线

2.2 试样的 XRD 分析

图 2 为镁铝尖晶石前驱体分别在 600℃、800℃ 煅烧 4h 后的 XRD 衍射图, 由图 2 可知, 试样经 600℃ 煅烧后, 只在衍射角为 37.1°、45.3° 及 65.9° 处出现了尖晶石的 3 个特征峰, 说明已有少量尖晶石形成, 但主要产物为镁铝氧化物。而经 800℃ 煅烧后, 试样的衍射峰变得更加精锐、细化, 出现了尖晶石的 6 个特征峰, 与标准卡片 00-021-1152 完全吻合, 并基本没有其它杂峰出现, 说明形成了结晶状况良好的 MgAl₂O₄ 相。

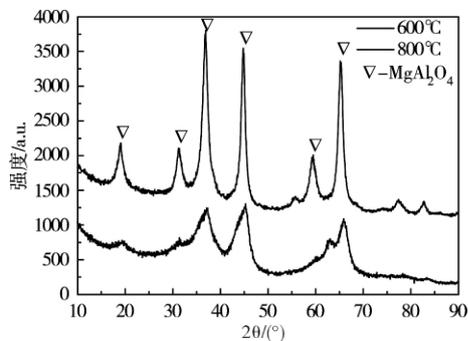


图 2 尖晶石前驱体在不同温度下煅烧后的 XRD 谱图

2.3 试样的 TEM 分析

图 3 为前驱体经 800℃ 煅烧后形成镁铝尖晶石的 TEM 照片, 由图 3 可以看出, 用化学共沉淀方法制备的镁铝尖晶石颗粒尺寸较小, 平均为 10nm 左右, 颗粒的形状近似球形, 且分散性较好, 基本无硬团聚存在。

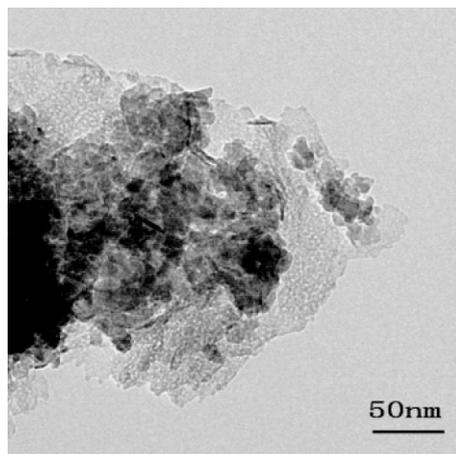


图 3 800℃ 处理后镁铝尖晶石试样的 TEM 照片

2.4 试样的 N₂ 吸附-脱附分析

图 4 是采用比表面分析仪测试的镁铝尖晶石的 N₂ 吸附-脱附等温曲线。根据 IUPAC 的分类方法, 此样品的氮气等温吸附曲线属于 IV 型, 是典型介孔材料的等温线类型。在相对压力为 0.80~0.99 处, 吸附等温线出现一个突跃, 吸附量明显增加, 这是由于毛细管凝聚而发生; 而在相对压力为 0.91~0.80 处, 脱附线呈现一个突然的下降; 吸附-脱附曲线形成了一个明显的 H1 型滞后环, 试样的比表面积为 136.35m²/g。由此推得, 用化学共沉淀法在较低的煅烧温度下即可反应合成镁铝尖晶石粉末, 且粉末比表面积大, 活性高。

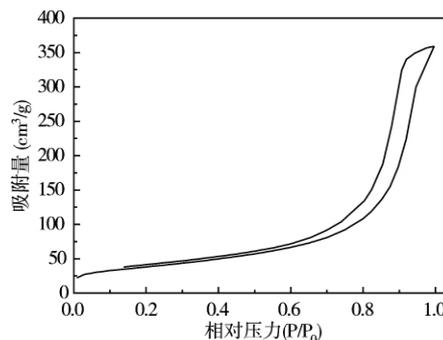


图 4 MgAl₂O₄ 的 N₂ 吸附-脱附等温曲线

3 结论

采用化学共沉淀法制备 MgAl₂O₄ 尖晶石前驱体, 在较低的煅烧温度 (800℃, 4h) 下, 前驱体即可反应生成超细 MgAl₂O₄ 粉末, 晶粒尺寸为 10nm 左右, 比表面积为 136.35m²/g, 且粉末分散性好, 热稳定性高, 比表面积大, 活性大, 在催化剂及催化剂载体领域具有广阔的应用前景。

参考文献

- [1] 清山哲郎, 著, 黄敏明, 译. 金属氧化物及其催化作用[M]. 合肥: 中国科技大学出版社, 1991, 41-49.
- [2] 赵九生, 时其昌, 马福善, 康慧敏. 催化剂生产原理[M]. 北京: 科学出版社, 1986, 287-288.

[3] 林仕伟,段文杰,李建保. 尖晶石型化合物的制备及光催化性能[J]. 硅酸盐学报, 2010, 28(3): 527-534.

[4] 姜瑞霞,谢在库,张成,陈庆龄. 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.

[5] Ganesh. A review on magnesium aluminate(MgAl₂O₄) spinel: Synthesis, processing and applications[J]. International Materials Reviews, 2013, 58(2): 63-112.

[6] Rashad M M, Zaki Z I, El-Shall H. A novel approach for synthesis of nanocrystalline MgAl₂O₄ powders by co-precipitation method[J]. Journal of Materials Science, 2009, 44 (11): 2992-2998.

[7] Magnabosco L M, Demme L E J. Synthetic spinels and processes for making them[P]. US, 5108979. 1992-04-28. <http://www.freepatentsonline.com/5108979.html>.

[8] Yang Yuhang, Qu Xilong, Luo Yiping, Yang Aimin. Fabrication and characterization of MgAl₂O₄ thin films by sol-gel method [J]. Advanced Materials Research, 2011, 216(514): 514-517.

[9] Fu Qiyong, Xu Yucai, Du Yukou, Yang Ping. Preparation of high specific surface area MgAl₂O₄ spinel by a hydrothermal-Sol-Gel method[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2011, 28(2): 499-503.

[10] 张兆斌,余长春,沈师孔. 甲烷部分氧化制合成气的 La₂O₃ 助 Ni/MgAl₂O₄ 催化剂[J]. 催化学报, 2000, 21(1): 14-18.

[11] 赵惠忠,葛山,张鑫,等. 共沉淀-真空冷冻干燥法制备纳米 MgAl₂O₄ 粉体[J]. 耐火材料, 2005, 39(3): 168-171.

收稿日期: 2013-03-17

(上接第 71 页)

物表面润湿效果。这是由于氧等离子体处理过程中溅射刻蚀作用使纤维表面粗糙度增加,同时在其表面引入了一些含氧的极性基团(羟基、羧基等),从而增加纳米铜颗粒与涤纶纤维间的相互作用力^[7],所以样品亲水性能明显改善。

3 氧等离子体预处理对样品拉伸性能影响

图 4 显示 1#、2#、3# 样品经、纬向断裂伸长力和断裂伸长率的变化。等离子处理前后,1#、2#、3# 样品纬向断裂伸长力、断裂伸长率几乎不变。2# 样基材未经预处理,表面镀铜后,织物经向断裂伸长力、断裂伸长率较 1# 涤纶原样有点增加,3# 样基材经氧等离子体预处理后,镀铜织物经向断裂伸长力、断裂伸长率相对于 2# 样,稍微有增加,说明基材经氧等离子体预处理,提高了镀铜织物拉伸性能。一方面由于氧等离子体处理明显增加纤维表面粗糙度,使得纱线间、纤维间内应力增加,当织物受外力作用拉伸断裂前,需较多的作用力来克服纱线间、纤维间内应力,导致镀铜织物断裂伸长力增加^[8],另一方面,氧等离子体预处理使纳米铜颗粒更能均匀致密地覆盖在纤维表面,这与图 2(b)结论一致,纤维与纱线之间粘合力得到提高,阻止纤维、纱线间相对运动,所以当外力作用于样品至拉伸断裂前,提高镀铜织物断裂伸长力。

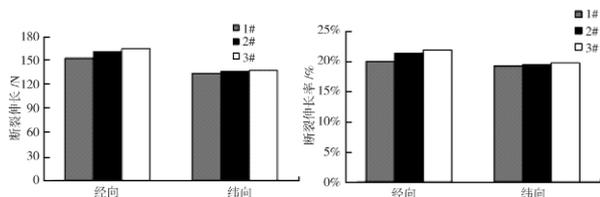


图 4 样品经、纬向断裂伸长力和断裂伸长率

4 结论

(1) 基材经氧等离子体预处理,涤纶纤维表面刻蚀明显,出现凹凸不平现象,纳米铜颗粒分布均匀致密地分布在纤维表面,使得纤维表面粗糙度、纳米铜颗粒大小均明显增加。

(2) 蒸馏水液滴在涤纶织物表面形成的接触角为 93.02°,水滴状态近似于球形,表现为疏水性;但基材经氧等离子体处理后,镀层样品表面的接触角从 88.54°明显降至 59.96°,水滴形态由球形不润湿状态逐渐转为铺展的润湿状态,表明氧等离子体处理明显改善样品亲水性能。

(3) 2# 样基材未经氧等离子体预处理,镀铜织物经向断裂伸长力、伸长率较 1# 样有增加,3# 样基材经氧等离子体预处理后,镀铜织物经向断裂伸长力相对于 2# 样,又有增加,而纬向断裂强力、断裂伸长率几乎不变。

参考文献

[1] Altman M S, Chung W F, He Z Q, et al. Quantum size effect in low energy electron diffraction of thin films[J]. Applied Surface Science, 2001, 15(169/170): 82-87.

[2] 范东华. ZnO 纳米结构的制备、表征及其光学性质研究[D]上海:上海交通大学, 2008: 1-3.

[3] 苏远,彭赛平,彭细毛. 等离子体处理丙纶纤维上染率的研究[J]. 化工时刊, 2007, 21(7): 26-28.

[4] Yoony, Moon H S, Lyoo W S, et al. Super hydrophobicity of cellulose triacetate fibrous mats produced by electrospinning and plasma treatment[J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 75(2): 246-250.

[5] 霍纯青,桑利军,陈强等. 等离子体处理提高金属镀层与有机基底附着力的研究[J]. 真空科学与技术学报, 2008, 28(4): 379-382.

[6] 张春明. 常压等离子体处理对涤纶织物的颜料喷墨印花性能研究[D]无锡:江南大学, 2010: 57-59.

[7] 王春莹. 聚酯低温等离子体表面改性及喷墨印花引用性能研究[D]无锡:江南大学, 2011: 68-69.

[8] C. W. M. Yuen, S. Q. Jiang, C. W. Kan, et al. Influence of surface treatment on the electroless nickel plating of textile fabric[J]. Applied Surface Science, 2007, 253(12): 5250-5257.

收稿日期: 2012-06-24