

文章编号:1674-2869(2018)01-0052-05

胶体晶体模板法制备有序多孔镁铝水滑石

任秀梅,周爱军*,孙贺雷,夏 瑞

武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430205

摘 要:以粒径约1 μm 的单分散三聚氰胺-甲醛微球制备得到胶体晶体模板,采用低过饱和沉淀法制备的镁铝摩尔比为2:1的镁铝水滑石,将合成的水滑石悬浊液通过毛细效应的作用填充至胶体晶体模板间,待固化后经过煅烧去除胶体晶体模板,制备有序多孔镁铝水滑石。通过傅里叶红外光谱、X射线衍射分析、热重分析、差示扫描热分析、扫描电子显微镜对有序多孔镁铝水滑石的结构及形貌进行表征。结果表明,当加入体积分数为5%镁铝水滑石悬浊液时,去除模板后可得到孔径大小较为均一且排列有序的多孔镁铝水滑石。

关键词:有序多孔材料;镁铝水滑石;胶体晶体;模板法;三聚氰胺-甲醛微球

中图分类号:TB303 文献标识码:A doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2018.01.009

Preparation of Magnesium Aluminum Hydrotalcite with Orderly Porous Structure by Colloidal Crystal Template

REN Xiumei, ZHOU Aijun*, SUN Helei, XIA Rui

School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

Abstract: The colloidal crystal templates were prepared by using monodisperesed melamine formaldehyde microspheres with particle sizes about 1 μm , and the Mg-Al hydrotalcite-like compounds with 2:1 mole ratio of Mg and Al were successfully synthesized by a supersaturated precipitation method. Then the magnesium aluminum hydrotalcite serous was filled into the colloidal crystal templates with the effection of capillary, and the colloidal crystal templates were removed by calcification after the solidification process. The morphology and structure of orderly porous magnesium aluminum hydrotalcite were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction analysis, thermogravimetric analysis, differential scanning calorimeter and scanning electron microscopy. The results showed that the orderly porous magnesium aluminum hydrotalcite with more uniform aperture size was obtained when the volume fraction of magnesium aluminum hydrotalcite serous was 5%.

Keywords: orderly porous materials; magnesium aluminum hydrotalcite; colloidal crystal; supersaturated precipitation method; melamine formaldehyde microspheres

近年来,有序多孔材料因其特定的孔道结构,如孔道分布较均匀且结构有序等特征而备受关注,有序多孔材料可应用于分离^[1-2]、吸附^[3-4]、催化材料^[5]、阻隔材料等多个领域^[6-8]。

利用模板法合成有序多孔材料具有过程简单、方式快捷、可重复性高等优点,以高分子微球

制备得到胶体晶体模板,可以通过微球的粒径来调节多孔材料的孔径大小,大大简化制备流程。Fu等^[9]利用胶体晶体模板法制备多孔氧化铜粒子,可有效控制多孔形态。三聚氰胺-甲醛(melamine formaldehyde, MF)微球单分散性良好,制备方法简单且成本较低,是一种制备多孔材料

收稿日期:2017-02-20

基金项目:湖北省自然科学基金(2014CFB785)

作者简介:任秀梅,硕士研究生。E-mail:1326562959@qq.com

*通讯作者:周爱军,硕士,教授,硕士研究生导师。E-mail:zhouaijun3@sina.com

引文格式:周爱军,任秀梅,孙贺雷,等.胶体晶体模板法制备有序多孔水滑石[J].武汉工程大学学报,2018,40(1):52-56.

的优良模板。

镁铝水滑石又称为分层碳酸双氢氧化物(Mg-Al layered double hydroxides, MgAl-LDHs), 镁铝水滑石天然成分的化学式为 $Mg_6Al_2(OH)_{10}CO_3 \cdot 4H_2O$ 。其他的水滑石都类似于其衍生物^[10], 被称为类水滑石(hydrotalcite-like compounds, HT), 其结构类似于 $Mg(OH)_2$, 是一类典型的二维分层无机材料^[11-14]。当类水滑石在450℃~600℃温度条件下煅烧之后, 转化为混合金属氧化物, 这一特性可作为催化剂及催化剂载体的应用^[15-17]。

本文将粒径约1 μm的单分散三聚氰胺-甲醛微球经过特定的方式形成有序的胶体晶体模板, 待水滑石悬浊液充分填充至模板间后, 经65℃固化, 高温500℃煅烧后得到孔径大小较为均一且排列有序的多孔镁铝水滑石。

1 实验部分

1.1 实验原料

三聚氰胺、六水合硝酸镁、九水合硝酸铝均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 甲醛, 分析纯, 西陇化工股份有限公司; 甲酸, 分析纯, 南京化学试剂有限公司; 氢氧化钠(质量分数≥96.0%), 无水碳酸钠(质量分数≥99.8%), 无水乙醇均为天津博迪化工股份有限公司; 去离子水, 自制。

1.2 试样制备

1.2.1 镁铝水滑石悬浊液的制备 称取0.06 mol的 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和0.03 mol的 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 溶于90 mL去离子水中得到混合溶液A。另取0.3 mol氢氧化钠及0.025 mol的无水碳酸钠溶于150 mL去离子水中得到混合溶液B。将溶液A和B同时逐滴加到250 mL去离子水中, 控制滴加速度, 并剧烈搅拌, 维持体系pH值在9~11。当溶液滴加完毕, 将所得悬浊液置于65℃烘箱中陈化18 h, 再用去离子水将沉淀洗涤至中性, 配成200 mL的悬浊液备用。取一定量的水滑石悬浊液置于烘箱65℃条件下烘干并标记为MgAl-LDHs。

1.2.2 三聚氰胺-甲醛微球及胶体晶体模板的制备 在250 mL三口烧瓶中加入4.9 g甲醛和100 mL去离子水, 磁力搅拌, 水浴加热升温至80℃。待温度稳定后加入1.25 g三聚氰胺, 搅拌20 min, 直至三聚氰胺完全溶解再加一定体积的甲酸稀液调节体系的pH值。约2 min后, 出现白色浑浊, 继续搅拌40 min后, 得到乳白色溶液, 停止反应, 冷却至室温, 将溶液分别用无水乙醇、去离子水分别离心洗涤3次, 60℃烘干, 即得到MF模板。

1.2.3 有序多孔镁铝水滑石的制备 称取1 g MF微球模板置于培养皿中, 加入10 mL(体积分数5%)镁铝水滑石悬浊液浸没三聚氰胺-甲醛微球模板, 使其充分填充至微球模板间隙中, 静置24 h后, 置于65℃烘箱中烘干取出样品。经马弗炉500℃煅烧2 h, 升温速率为2℃/min, 得到有序多孔镁铝水滑石样品并标记为OPMgAl-LDHs。

1.3 测试与表征

将样品粉末与KBr研细压制成膜, 采用Magna-IR750(美国Nicolet公司)型傅立叶红外分析测试仪测试其红外吸收光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FI-IR)。采用D8Focus(德国Bruker-axs公司)型X射线衍射分析(X-ray diffraction analysis, XRD)仪对样品进行晶型测试。测试管电压30 kV, 管电流30 mA, Cu K α 射线发射波长 1.5486×10^{-10} m, 扫描速度4(°)/min, 扫描角度范围10°~80°。样品的热稳定性采用(美国Waters公司)热重分析仪, 在N₂气体中以10℃/min从室温升高至800℃测定样品的热重分析(thermogravimetric analysis, TG)曲线。差示扫描量热分析(differential scanning calorimetry, DSC)采用美国Q200差示扫描量热仪在升温速率10℃/min条件下, 从室温升高至480℃测定样品的DSC曲线。采用JSM-5510LV(日本JEOL公司)型扫描电子显微镜(scanning electron microscopy, SEM)观察样品的形貌和粒径, 表征前样品需离子溅射喷金2 min。

2 结果与讨论

2.1 FI-IR分析

图1为MF微球、MgAl-LDHs、OPMgAl-LDHs的FI-IR光谱图。从曲线a中看出, 在3 368 cm⁻¹处出现—OH或—NH₂基团的吸收峰, 在1 559 cm⁻¹(1 497 cm⁻¹、1 350 cm⁻¹)对应于—NH₂基团的振动吸收峰, 在1 164 cm⁻¹处对应于C—N基团的振动吸收峰, 在1 000 cm⁻¹处对应于C—O—C基团的振动吸收峰, 在814 cm⁻¹处出现C—N—C基团的振动吸收峰, 这些特征吸收峰表现为MF树脂的特征吸收^[18-19]。从曲线b中看出在3 450 cm⁻¹处出现层板间—OH基团和层间H₂O的伸缩振动峰, 在1 632 cm⁻¹处对应于结晶H₂O的弯曲振动峰, 在1 384 cm⁻¹(1 359 cm⁻¹)处为CO₃²⁻的特征收缩振动峰, 在783 cm⁻¹(681 cm⁻¹)处归属于CO₃²⁻和金属氧键的收缩振动吸收峰, 在554 cm⁻¹处对应于金属氧键的收缩振动吸收峰^[20-21]。从曲线c中看出, 煅烧后得到的OPMgAl-LDHs在3 436 cm⁻¹(1 362 cm⁻¹)处对应

于—OH基团的吸收峰, $1\,384\text{ cm}^{-1}$ ($1\,319\text{ cm}^{-1}$) 处为 CO_3^{2-} 的特征收缩振动峰, 这可能是由于煅烧后样品冷却后吸收空气中水及二氧化碳而出现特征振动收缩峰的原因。在 777 cm^{-1} (512 cm^{-1}) 处出现的峰为金属氧键的收缩振动吸收峰。当在 $800\text{ cm}^{-1}\sim 1\,200\text{ cm}^{-1}$ 之间的MF微球特征振动吸收峰已经消失, 说明MF微球模板已经完全去除。

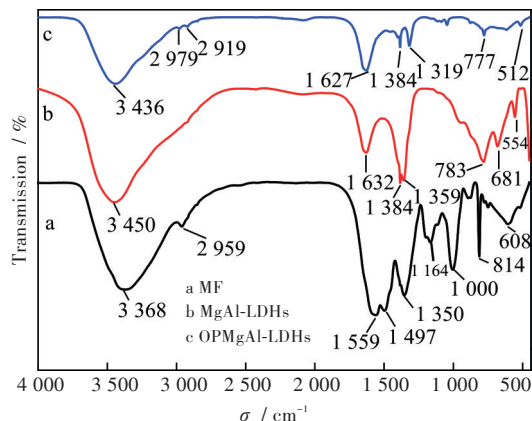


图1 样品的FI-IR光谱图

Fig. 1 FI-IR spectra of different samples

2.2 XRD分析

图2为镁铝水滑石悬浊液经过干燥研磨成粉末后MgAl-LDHs及OPMgAl-LDHs的XRD谱图, 由图2曲线a可以看出过饱和沉淀法制备的镁铝水滑石具有较明显的结晶形态。衍射角为 11.88° 、 23.38° 、 35.14° 、 39.30° 、 46.90° 、 61.59° 、 62.58° 所对应的衍射峰(003)、(006)、(009)、(015)、(018)、(110)、(113)均较为明显^[22-23]。由图2曲线b可知, 经过 500°C 煅烧后得到的OPMgAl-LDHs的衍射角为 11.88° 、 46.90° 所对应的(003)、(018)结晶峰相对于a曲线明显减弱, 但还是存在较为明显的结晶形态, 其他峰可能为样品物质的杂质峰。

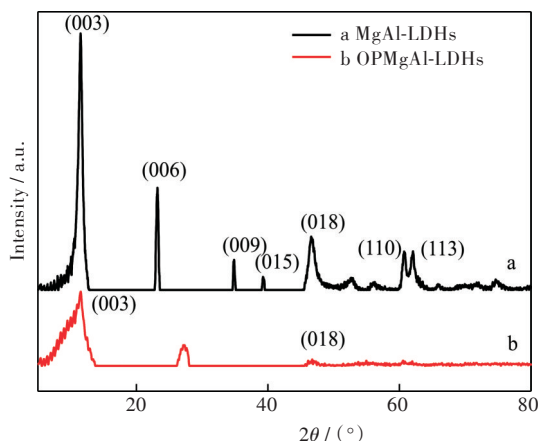


图2 样品的XRD图

Fig. 2 XRD patterns of different samples

2.3 热重分析

2.3.1 样品的TG分析 图3中曲线a,b,c分别为MF模板、MgAl-LDHs、OPMgAl-LDHs的TG曲线。由图3曲线a可知, 在小于 100°C 时热失重主要是由于MF模板表面附着的水气化引起的; 当温度达到 409°C 左右时急剧失重, 这是由MF模板脱水以及MF模板内化学键的断裂, CO_3^{2-} 分解成小分子物质造成的; 当温度达到 500°C 时, 热失重不低于71%, 说明煅烧至 500°C 时, MF模板几乎已经完全去除。从图3曲线b看出MgAl-LDHs的热失重大致分为2个阶段^[24]: 第1阶段, 在室温至 220°C 之间热失重主要是MgAl-LDHs样品脱除表面吸附水以及层板间以氢键形式结合的结晶水的过程; 第2阶段主要是在 $300^\circ\text{C}\sim 500^\circ\text{C}$ 之间, 该阶段热失重主要是MgAl-LDHs层板间 CO_3^{2-} 以及镁羟基的脱除过程。由图3曲线c可知, 500°C 之前的热失重主要是样品脱除在冷却静置时吸附水和 CO_2 的过程, 从室温至 500°C 这个过程热失重为21%; 在 800°C 时, OPMgAl-LDHs整个热失重不到40%, 在 $500^\circ\text{C}\sim 800^\circ\text{C}$ 的热失重主要是MF模板的残留小分子的脱除过程导致。

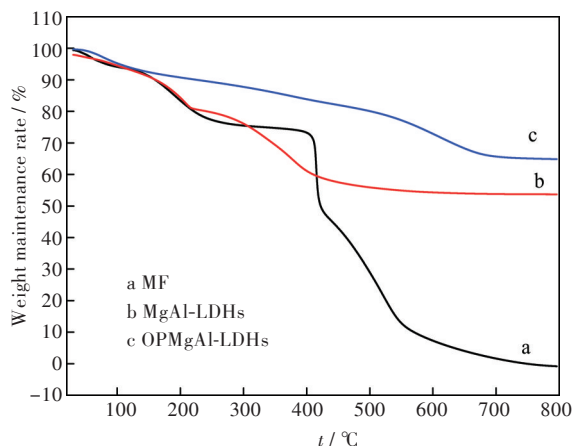


图3 样品的TG图

Fig. 3 TG curves of different samples

2.3.2 MgAl-LDHs样品的DSC分析 图4为MgAl-LDHs样品的DSC图。图4中的吸热峰分别在 183°C 、 282°C 、 442°C , 对应于样品表面吸附水、吸附水及层板间结晶水、金属氧键、层板间 CO_3^{2-} 以及镁羟基脱除的过程^[24]。

2.4 SEM分析

图5(a)、图5(b)分别为MF模板、MgAl-LDHs的SEM图。由图5可以看出, MF微球粒径约 $1\text{ }\mu\text{m}$, 表面光滑, 大小均匀, 排列较为规整, 单分散性好; MgAl-LDHs为片状结构的水滑石。

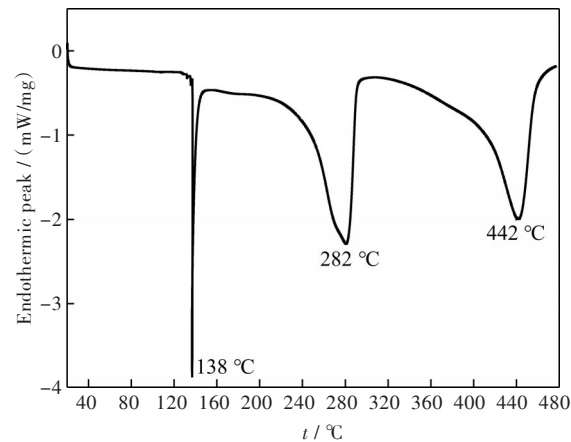


图4 MgAl-LDHs的DSC图

Fig. 4 DSC curve of the MgAl-LDHs

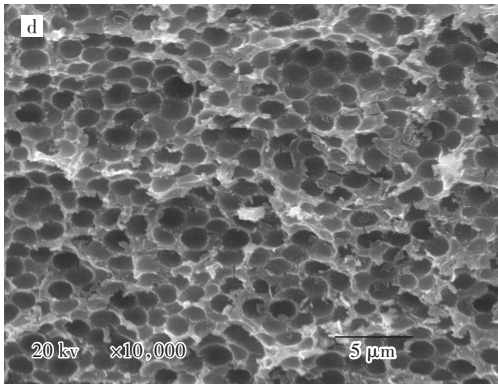
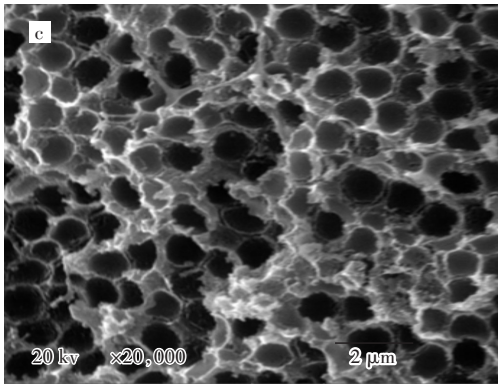
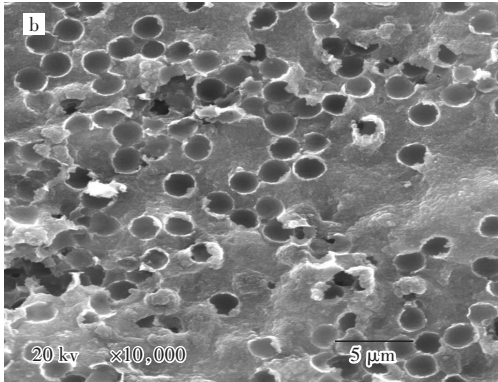
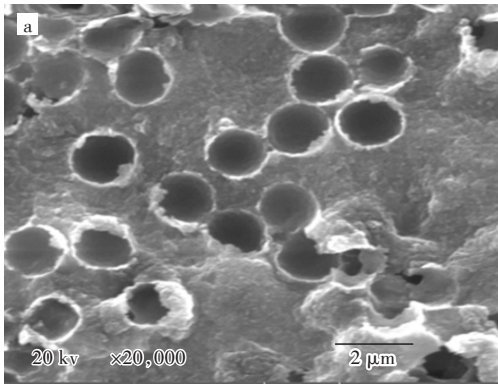


图5 (a) MF模板,(b) MgAl-LDHs的SEM图

Fig. 5 SEM images of (a) MF template and (b) MgAl-LDHs

2.5 MgAl-LDHs悬浊液的用量对多孔结构的影响

图6为不同MgAl-LDHs悬浊液用量制备的OPMgAl-LDHs经煅烧去除模板后的SEM图,图6(a)、图6(b)、图6(c)(高倍数图)、图6(d)(低倍数图)水滑石悬浊液的体积分数分别为8%、6%、5%、5%。由图6(b)可知煅烧后所得的OPMgAl-LDHs的孔洞分布较为稀疏,说明可能是水滑石悬浊液用量较多。图6(c)、图6(d)是水滑石悬浊液体积分数为5%时煅烧所得OPMgAl-LDHs的整体形貌,可见其孔径约为1 μm,且孔洞分布较为均匀,OPMgAl-LDHs有少量破损,这是由于煅烧时脱除水以及CO₃²⁻所致。

图6 MgAl-LDHs悬浊液体积分数为(a) 8%、(b) 6%、(c) 5%(高倍数图)、(d) 5%(低倍数图)的OPMgAl-LDHs的SEM图

Fig. 6 SEM images of OPMgAl-LDHs with MgAl-LDHs suspension volume fraction of (a) 8%, (b) 6%, (c) 5% (high magnification) and (d) 5% (low magnification)

3 结 语

利用 MF 微球制备得到胶体晶体模板,通过 SEM 图可见微球粒径为 $1\ \mu\text{m}$ 左右,且分布较均匀。将制备的镁铝水滑石悬浊液充分填充在 MF 模板间,经过固化,500 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧 2 h 后几乎能够完全去除 MF 模板得到较好的 OPMgAl-LDHs。所得的有序多孔材料有望应用于吸附及光催化等多个领域。

参考文献:

- [1] 马和平. 吸附分离导向的有机多孔材料的设计合成与气体分离性质研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2014.
- [2] 张放为. 手性金属-Salan 多孔材料的设计合成及气相色谱分离性能[D]. 上海: 上海交通大学, 2014.
- [3] 卢琪. 堇青石结晶机理的研究及有序多孔堇青石材料的制备[D]. 武汉: 武汉工程大学, 2012.
- [4] 赵文鹏, 李爱琴, 丁三元. 多孔有机聚合物在水处理中的应用[J]. 应用化学, 2016, 33(5): 513-523.
- [5] GUO Y, HU C, WANG X, et al. Microporous decatungstates: synthesis and photochemical behavior [J]. Chemistry of Materials, 2001, 13(11): 4058-4064.
- [6] 周爱军, 李铭果, 江学良, 等. 胶体晶体模板法制备有序多孔堇青石材料研究[J]. 化工新型材料, 2009, 37(8): 97-99.
- [7] 吴晓森, 张学鹭, 吴文健, 等. 无机有序多孔材料研究进展[J]. 材料导报, 2005, 19(6): 8-12.
- [8] 陈鸿奎, 霍书娟, 高建平, 等. 有机大分子在有序多孔材料制备中的应用[J]. 高分子材料科学与工程, 2004, 20(4): 11-15.
- [9] FU M, ZHAO A L, HE D W, et al. Colloidal crystal templates direct the morphologies of fabricated porous cuprous oxide particles [J]. Chemistry of Materials, 2014, 26(10): 3084-3088.
- [10] 吴健松, 肖应凯, 汪剑宇, 等. 水滑石晶体生长机理[J]. 中国科学: 技术科学, 2012, 42(4): 486-492.
- [11] MALLAKPOUR S, DINARI M. Hybrids of Mg-Al-layered double hydroxide and multi-walled carbon nanotube as a reinforcing filler in the l-phenylalanine-based polymer nanocomposites [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2015, 119(3): 1905-1912.
- [12] WILLIAMS G R, O'HARE D. Towards understanding, control and application of layered double hydroxide chemistry [J]. Cheminform, 2006, 37(45): 3065-3074.
- [13] KOSTADINOVA D, PEREIRA A C, LANSALOT M, et al. Intercalation and structural aspects of macro RAFT agents into MgAl layered double hydroxides [J]. Beilstein Journal of Nanotechnology, 2016, 7(1): 2000-2012.
- [14] HE J, WEI M, LI B, et al. Preparation of layered double hydroxides. [J]. Cheminform, 1970, 38(10): 89-119.
- [15] CARJA G, DELAHAY G. Mesoporous mixed oxides derived from pillared oxovanadates layered double hydroxides as new catalysts for the selective catalytic reduction of NO by NH_3 [J]. Applied Catalysis B Environmental, 2004, 47(1): 59-66.
- [16] CHELLAM U, XU Z P, ZENG H C. Low-temperature synthesis of $\text{Mg}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_4$ spinel catalysts for N_2O decomposition [J]. Chemistry of Materials, 2000, 12: 650-658.
- [17] LI F, DUAN X. Applications of layered double hydroxides [J]. Cheminform, 2006, 37(24): 193-223.
- [18] JIA G, KAI L, ZHENG Y H, et al. Facile synthesis and luminescence properties of highly uniform MF/ YVO_4 : Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Dy}$, and Sm) composite microspheres [J]. Crystal Growth & Design, 2009, 9(8): 3702-3706.
- [19] CHOI W S, KOO H Y, KIM D Y. Facile fabrication of core-in-shell particles by the slow removal of the core and its use in the encapsulation of metal nanoparticles [J]. Langmuir: the Acs Journal of Surfaces & Colloids, 2008, 24(9): 4633-4638.
- [20] 邓欣, 方真, 胡远飞, 等. 微水相超声波协同纳米 Ca-Mg-Al 固体碱催化制备生物柴油[J]. 石油化工, 2009, 38(10): 1074-1078.
- [21] 曾虹燕, 冯震, 廖凯波, 等. Mg-Al 水滑石的制备及其催化合成丙二醇单甲醚的性能[J]. 石油化工, 2008, 37(8): 788-792.
- [22] ZENG H Y, DENG X, WANG Y J, et al. Preparation of Mg-Al hydrotalcite by urea method and its catalytic activity for transesterification [J]. Aiche Journal, 2009, 55(5): 1229-1235.
- [23] 邓欣, 方真, 张帆, 等. 小桐子油超声波协同纳米催化剂制备生物柴油[J]. 农业工程学报, 2010, 26(2): 285-289.
- [24] 王超, 于长流, 吕明灿, 等. 纳米 KF-LDO 催化制备生物柴油优化条件[J]. 辽宁化工, 2016, 45(9): 1132-1136.

本文编辑: 苗 变