

文章编号: 1006-6144(2001) 05-0371-04

锆-铝复合氧化物的制备及酸腐蚀对其表面性质的影响

万剑砥 冯钰奇 胡玉玲 达世禄 王忠华
(武汉大学化学系, 武汉, 430072)

摘要: 利用溶胶-凝胶技术制备了 $ZrO_2-Al_2O_3$ 复合氧化物。考察了不同的投料比时复合氧化物的物理化学性质, 比较了不同浓度酸腐蚀前后氧化物微球的比表面积、孔径、表面酸碱性及复合氧化物中氧化锆、氧化铝摩尔比等物理化学参数的变化。

关键词: $ZrO_2-Al_2O_3$ 复合氧化物; 酸腐蚀; 色谱填料

中图分类号: O657. 7; O614. 41²; O614. 3⁺ 1 **文献标识码:** A

氧化锆等无机金属氧化物以其机械强度高、耐高温、化学稳定性好和使用 pH 范围广等诸多特点而引起众多色谱工作者的关注。迄今为止, 用作色谱填料的多孔 ZrO_2 微球的制备主要采用溶胶-凝胶法和聚合诱导胶体聚集法(PICA)。德国的 Unger^[1]和美国的 Carr^[2]等曾报道以溶胶-凝胶方法制备多孔 ZrO_2 微球作为高效液相色谱填料, Rassi^[3]和 Shalliker^[4]等也利用该方法制得 ZrO_2 微球。同时, 美国的 Carr 实验室又利用 PICA 法制备多孔 ZrO_2 微球, 并对制备条件进行了研究^[5-8]。本实验室也利用溶胶-凝胶技术制备了 ZrO_2 微球并对其正相色谱性能进行了评价^[9,10], 但所得到的 ZrO_2 微球存在孔结构为墨水瓶状, 比表面积和孔容较小等问题, 影响色谱柱效。另一方面, 复合氧化物却通常表现出与单一氧化物不同的物理化学性质, 如晶体结构、孔结构和表面性质等, 并且作为固体酸碱已广泛用作催化剂、吸附剂和离子交换剂等。1993 年, Kaneko 等^[11-13]曾采用共沉淀法制备了复合氧化物 SiO_2-TiO_2 、 $SiO_2-Al_2O_3$ 、 SiO_2-ZrO_2 、 SiO_2-MgO , 并在环境保护、痕量富集、氨基酸分离等方面取得较好效果。我们实验室从制备、表征到正相、反相色谱性能等方面也曾对 $MgO-ZrO_2$ 、 SiO_2-ZrO_2 复合氧化物作为色谱填料进行了较为系统的研究工作^[14-19], 发现 MgO 、 SiO_2 掺杂可以有效地改善 ZrO_2 的孔结构, 提高柱效。

本文在相关研究的基础上考察氧化铝掺杂及酸腐蚀等对氧化锆填料的孔结构、孔容和比表面积的影响, 用电子能谱、氮气吸附和电位滴定等方法对其表面性质进行了分析评价。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

JB90-D 型强力电动搅拌器(上海标本模型厂); XPS-18A 型显微镜(放大倍数为 400 倍); ST-03A 型比表面积孔度分析仪(北京分析仪器厂); Delta 320-s pH 计(梅特勒仪器公司, 上海); XSAM 800 型电子能谱仪(Kartos, AEI)。

氧化锆(中国医药上海化学试剂站), 硝酸铝(北京化工厂), 硝酸(武汉市中南化学试剂厂), 均为分析纯。Tween-85(中国医药上海化学试剂公司), Span-80(上海医药工业公司), 均为化学纯。石油醚, 乙醇, 氨水均为分析纯。实验用水为二次蒸馏水。

收稿日期: 2001-01-11 通讯联系人: 冯钰奇

基金项目: 国家自然科学基金(No. 29875020)

1.2 ZrO₂-Al₂O₃ 复合氧化物微球制备和表征

1.2.1 ZrO₂-Al₂O₃ 复合氧化物微球的制备 按质量投料比(硝酸铝 氧氯化锆= 20 64, 34 64, 49 64)分别取一定量的硝酸铝, 氧氯化锆溶于水, 并加入少量 Span-80 和 Tween-85 及 560 mL 石油醚, 搅拌, 混合均匀后, 通入氨气, 待反应完全后继续搅拌 24 h。产物经石油醚、乙醇、水洗涤干净后干燥, 然后在马弗炉中于 600 °C 灼烧 1 h 后, 得多孔 ZrO₂-Al₂O₃ 微球 (2~10 μm)。分别为 ZA 1, ZA 2 和 ZA 3。并取部分 ZA 1, ZA 2 和 ZA 3 微球以水作分散剂进行浮选, 得到适合于色谱应用的 ZrO₂-Al₂O₃ 微球 (4~6 μm)。

1.2.2 腐蚀处理 取一定量未经浮选的 ZA 1 多孔 ZrO₂-Al₂O₃ 微球, 放入 250 mL 浓度分别为 0.3, 0.5, 0.7, 0.9 mol/L 的稀硝酸溶液中回流 50 h, 取出, 干燥备用。

1.2.3 电子能谱测定锆铝复合氧化物中氧化锆和氧化铝的摩尔比 其中 Al_{2p} 和 Zr_{3d} 的电子电位分别在 73.9 eV 和 182.4 eV, 激发源采用 MgKα 1253.6 eV, 16 mA × 12.5 kV, 以沾污碳 C_{1s}= 284.8 eV 为能量参考, 分析室真空优于 2 × 10⁻⁷ Pa。

1.2.4 表面酸碱性测定 采用电位滴定法^[20]。准确称取 0.2000 g 样品于烧杯中, 加入 100 mL 0.002 mol · L⁻¹ HCl + 0.01 mol · L⁻¹ NaCl 的混合液, 超声 5 min 后放置过夜, 然后用 0.0527 mol · L⁻¹ 的 NaOH 溶液滴定。每加入 0.02~0.1 mL NaOH 溶液搅拌 10 min 至溶液 pH 值在 1 min 内保持不变, 记录滴定体积及相应 pH 值, 滴定到 pH 值 11 以上结束。以消耗的 NaOH 溶液体积为横坐标, pH 值为纵坐标绘制滴定曲线, 同时绘制相应空白溶液的滴定曲线。由相应 pH 值的 V_{空白}-V_{样品} 计算氧化物碱度, 由相应的 V_{样品}-V_{空白} 计算氧化物酸度。

1.2.5 比表面积及孔径的测定 采用氮气吸附法 准确称取 0.2~0.5 g 试样于样品管中, 通氢气条件下 180 °C 处理 2~4 h, 应用双气路法于液氮温度下, 采用等温线吸附分支和脱附分支同时测定步骤进行测定。比表面积采用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方法在分压 (P/P₀) 0.05~0.30 范围进行计算, 其中 P 和 P₀ 分别为液氮温度下混合气中 N₂ 的分压和饱和蒸汽压。孔径分布以 Barrer-Joyner-Halenda (BJH) 法, 圆筒孔等效模型计算。

2 结果与讨论

2.1 不同投料比的 ZrO₂-Al₂O₃ 复合氧化物的物理化学性质

为了研究 Al₂O₃ 的含量对适当粒径 (4~6 μm) 的 ZrO₂-Al₂O₃ 复合氧化物性质的影响, 我们分别考察了浮选后三种不同质量投料比的 ZrO₂-Al₂O₃ 复合氧化物微球的物理化学性质, 以便推测出作为色谱填料其可能表现出的性能。表 1 列出不同组成的 ZrO₂-Al₂O₃ 复合氧化物的表面酸碱度、零电荷点及其平均孔径的分布情况。由表 1 可以看出, 掺杂在一定程度上可以提高比表面积 (S_{BET}), 并且 ZrO₂-Al₂O₃ 的孔径分布范围较窄, 孔径在中孔范围, 三种微球的吸附等温线 (未列出) 均接近为第 II 类吸附等温线和 H1 型滞后回线表明孔结构近似为圆筒状, 圆筒状的孔结构则表明在色谱分离过程中可以减小传质阻力, 提高柱效, 作为色谱填料比较理想。另外, 由微球表面的酸碱度可知, 三种微球的表面均为酸碱两性, 并且由于随 Al₂O₃ 掺杂比例的提高, 微球表面的酸碱度也相应提高, 表明微球的表面已存在较大量的 Bronsted 碱性中心和 Bronsted 酸性中心, 因此作为色谱填料很可能会表现出不同的分离选择性。

2.2 酸腐蚀后 ZrO₂-Al₂O₃ 复合氧化物微球的电子能谱

表 2 是酸腐蚀后 ZA 1 微球的电子能谱结果。可以看出, 随着硝酸浓度的增加, 锆铝的摩尔比不断增加, 到 0.9 mol/L 时已检测不到氧化铝的含量。但浓度在 0.7 mol/L 时, 锆铝的摩尔比却下降, 原因可能是浓度过大而导致了氧化锆骨架的破坏, 从而使氧化锆也有一定的损失引起了锆铝的摩尔比的下降。

2.3 酸腐蚀对 ZrO₂-Al₂O₃ 复合氧化物微球比表面积和孔径的影响

在色谱填料的研究过程中, 填料的比表面积、孔结构和孔的大小对填料的色谱性能, 如柱效、柱容量等影响很大。因而如何提高比表面积, 改善孔结构、增大孔径成为色谱填料的研究的主要内容之一。表 3 给出了用不同浓度的硝酸腐蚀未经浮选的 ZA 1 微球的比表面积、孔容和平均孔径的变化情况。

Table 1 Summary of physicochemical properties of zirconia-alumina microparticles

Sample	ZA 1	ZA 2	ZA 3
S_{BET} (m^2/g)	39.0	155	108
V_P (cm^3/g)	0.10	0.16	0.10
P_d Average pore diameter (nm)	8.41	6.60	5.66
Total amount of acids (mmol/g)/pH	0.33/3.28	0.59/3.34	0.97/4.50
Total amount of bases (mmol/g)/pH	0.57/8.71	0.74/8.71	1.39/11.00
Point of zero charge (P.Z.C.)	7.00	6.50	7.80

Table 2 The results of XPS

Concentration of nitric acid ($mol \cdot L^{-1}$)	0.0	0.3	0.5	0.7	0.9
Zr/Al molar ratio	70:30	85:15	90:10	88.2:11.8	100:0

Table 3 The pore characterization data of zirconia-alumina composites at given concentration of nitric acid

Concentration of nitric acid (mol/L)	0.0	0.3	0.5	0.7	0.9
S_{BET} (m^2/g)	174	219	283	105	169
V_P (cm^3/g)	0.12	0.09	0.15	0.12	0.17
Average pore diameter (nm)	4.67	3.85	4.17	5.29	5.15

从表3可看出,随着酸浓度的增加, ZA1微球的孔径先变小后增加,相应的比表面积则先增大后减小。引起这种变化原因很可能是与在强酸的作用下氧化锆骨架的破坏有关。同时,测得腐蚀后吸附等温线(未列出)也均接近为第Ⅱ类吸附等温线和H1型滞后回线,表明腐蚀后孔结构近似为圆筒状,作为色谱填料比较理想。正如前面提到的,在设计和合成新的色谱填料时,除了合适的孔结构以外,比表面积的大小也直接影响着新填料的色谱性能的好坏。在此,我们利用了酸腐蚀的方法来提高锆铝复合氧化物的比表面积,并取得令人满意的结果。

2.3 酸腐蚀对 $ZrO_2-Al_2O_3$ 复合氧化物微球表面酸碱性的影响

就色谱填料而言,填料表面的酸碱性对色谱分离选择性有很大的影响。我们利用电位滴定法对腐蚀前后的锆铝复合氧化物的表面酸碱性进行了测定,发现腐蚀后填料的表面酸性增强,碱性减弱。如图1所示,随着硝酸浓度的提高ZA1微球的零电荷点(P.Z.C.)不断降低,在浓度为0.7 mol/L以后基本保持不变。引起这种变化的原因可能与腐蚀后锆表面羟基结构的变化和ZA1微球中氧化铝含量的减少有关。一般而言,色谱填料表面酸碱性的变化会使填料在色谱分离过程中表现出不同的分离选择性从而使其色谱行为发生相应的变化。

3 结语

本文利用溶胶-凝胶技术制备了 $ZrO_2-Al_2O_3$

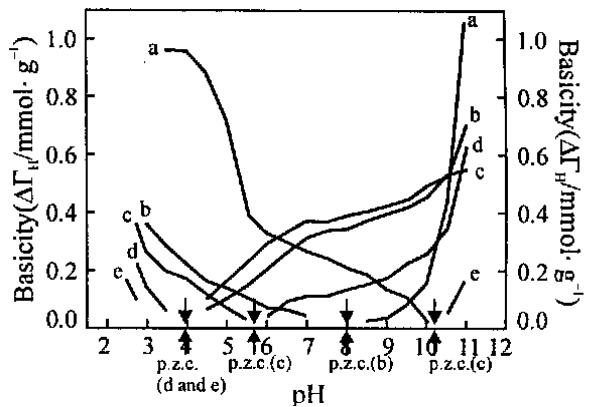


Fig. 1 Acidity and basicity of zirconia-alumina corroded at various concentration of nitric acid versus pH

concentration of nitric acid: a, 0.0 mol/L; b, 0.3 mol/L; c, 0.5 mol/L; d, 0.7 mol/L; e, 0.9 mol/L

复合氧化物微球, 结果表明, 氧化铝的掺杂在一定程度上改善了填料的孔结构和提高了比表面积, 并使填料表面呈现出酸碱两性。进行酸腐蚀作进一步改进以后, 发现填料的表面性质发生了变化, 表面碱性降低, 比表面积增大。同时, 填料的孔径分布变窄, 孔径变小, 孔容增大。因此, 腐蚀后的 $ZrO_2-Al_2O_3$ 复合氧化物微球具有良好的表面性质和孔结构。

参考文献:

- [1] Trudinger U, Muller G, Unger K K. J. Chromatogr. [J], 1990, **535**: 111.
- [2] Carr P W, Funkenbusch E F, Rigney M P et al. U.S. Patent [P], 1991, 5015373.
- [3] Yu J, Rassi Z E. J. Chromatogr. [J], 1993, **631**: 91.
- [4] Shalliker R A, Rintoul L, Douglas G K, Russell S C. J. Mater. Sci. [J], 1997, **32**: 2949.
- [5] Sun L, Annen M J, Lorenzano-porras F, Carr P W, McCormick A V. J. Colloid and Interface Sci. [J], 1994, **163**: 464.
- [6] Annen M J, Kizhappali R, Carr P W, McCormick A V. J. Mater. Sci. [J], 1994, **29**: 6123.
- [7] Lorenzano-porras C F, Annen M J, Flickinger M C et al. Colloid and Interface Sci. [J], 1995, **170**: 299.
- [8] Lorenzano-porras C F, Reeder D H, Annen M J et al. Ind. Eng. Chem. Res. [J], 1995, **34**: 2719.
- [9] 冯钰琦, 张庆合, 达世禄. 分析化学 [J], 1999, **27**: 938.
- [10] 张庆合, 冯钰琦, 达世禄. 色谱 [J], 1999, **17**: 284.
- [11] Kaneko S, Mitsuzawa T, Ohmori S, Nakamura M, Nobuhara K, Masatani M. Chem. Lett. [J], 1993, : 1275.
- [12] Kaneko S, Mitsuzawa T, Ohmori S, Nakamura M, Nobuhara K, Masatani M. J. Chromatogr. [J], 1994, **669**: 1.
- [13] Nobuhara K, Kato M, Nakamura M, Takami M, Kaneko S. J. Chromatogr. [J], 1995, **704**: 45.
- [14] Feng Y-Q, Zhang Q-H, Da S-L, Zhang Y-J. Anal. Sci. [J], 2000, **16**(6): 579.
- [15] Feng Y-Q, Fu H-J, Zhang Q-H, Da S-L, Zhang Y-J. Chromatographia [J], 2000, **52**: 165.
- [16] Zhang Q-H, Feng Y-Q, Da S-L. Anal. Sci. [J], 1999, **15**: 767.
- [17] Zhang Q-H, Feng Y-Q, Da S-L. Chromatographia [J], 1999, **50**: 654.
- [18] Zhang, Q-H, Feng Y-Q, Da S-L. J. Liq. Chromatogr. & Rel. Tech [J]. 2000, **23**: 1461.
- [19] Fu H-J, Feng Y-Q, Zhang Q-H, Da S-L, Zhang Y-J. Anal. Lett. [J], 1999, **32**: 2761.
- [20] Kita H, Henmi N, Shimazu K, Hattori H, Taneba K. J. Chem. Soc. [J], Faraday Trans. 1981, **77**: 2451.

Preparation and Evaluation of Acid-Corroded Zirconia-Alumina Composites as HPLC Support

WAN Jian-di, FENG Yu-qi^{*}, HU Yu-ling, DA Shi-lu, WANG Zhong-hua
(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan, 430072)

Abstract: A new support, zirconia-alumina spherical particles, was synthesized by means of a sol-gel method. The physicochemical properties such as the acid-base properties, the pore volume, the surface area and the average pore diameter of this novel support before and after acid treatment were investigated. The results show that the acid-corroded zirconia-alumina support is of a larger surface area and better pore structure as compared with the native zirconia-alumina particles.

Keywords: Zirconia-alumina composites; Acid corrosion; Stationary phase for HPLC