

多孔片状镁铝尖晶石的制备

吴 倩¹, 冯 果¹, 王三海², 江 峰², 苗立锋¹, 江伟辉^{1,2}

(1. 国家日用及建筑陶瓷工程技术研究中心, 江西 景德镇 333001;

2. 景德镇陶瓷大学材料科学与工程学院, 江西 景德镇 333403)

摘 要: 在催化剂载体和吸附等领域, 具有介孔结构的片状镁铝尖晶石因比表面积大、活性位点丰富、不易团聚等特性, 受到越来越多的关注。以铝丝为铝源、镁粉为镁源、无水乙醇为溶剂, Na_2MoO_4 为熔盐, 采用熔盐辅助非水解溶胶-凝胶法制备多孔片状镁铝尖晶石。借助 X 射线衍射仪、场发射扫描电子显微镜等测试手段研究了热处理温度及保温时间对镁铝尖晶石合成与形貌的影响, 运用透射电子显微镜(TEM)观察片状晶体的微观结构, 采用氮气吸附脱附测试对样品的比表面积和孔径进行了表征。结果表明: 热处理温度和保温时间均对镁铝尖晶石形貌有较大影响。优选热处理温度为 $900\text{ }^\circ\text{C}$, 保温时间为 8 h , 可制备出具有介孔结构的片状镁铝尖晶石, 片的长度为 $140\sim 160\text{ nm}$ 。所制得样品的比表面积为 $76\text{ m}^2/\text{g}$ 。TEM 和氮气吸附脱附曲线测试结果表明, 样品存在明显的介孔结构。为制备多孔片状镁铝尖晶石提供了一种新思路。

关键词: 镁铝尖晶石; 介孔; 熔盐法; 非水解溶胶-凝胶法

中图分类号: O614.41 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)01-0163-08

网络出版时间: 2022-11-29



Preparation of Mesoporous Petal-like MgAl_2O_4

WU Qian¹, FENG Guo¹, WANG Sanhai², JIANG Feng², MIAO Lifeng¹, JIANG Weihui^{1,2}

(1. National Engineering Research Center for Domestic and Building Ceramics, Jingdezhen 333001, Jiangxi, China;

2. School of Material Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333403, Jiangxi, China)

Abstract: In the field of catalyst support and adsorption, mesoporous petal-like MgAl_2O_4 has attracted much attention because of their large surface area, abundant and accessible catalytic sites and not easy to aggregate. Mesoporous petal-like MgAl_2O_4 was prepared by a molten salt assisted non-hydrolytic sol-gel method with aluminum wire as aluminum source, magnesium powder as magnesium source, absolute ethyl alcohol as a solvent and Na_2MoO_4 as a molten salt, respectively. The effects of heat treatment temperature and soaking time on the phase composition and morphology of petal-like MgAl_2O_4 were investigated by X-ray diffraction and field emission scanning electron microscopy. The microstructure of the petal-like MgAl_2O_4 was determined by transmission electron microscopy (TEM), and the specific surface area and pore volume were measured by N_2 adsorption-desorption analysis. The results show that heat treatment temperature and soaking time both have an influence on the morphology. MgAl_2O_4 prepared has a petal-like morphology with a length of $140\sim 160\text{ nm}$ when the heat treatment temperature and time are $900\text{ }^\circ\text{C}$ and 8 h . The specific surface area of the prepared MgAl_2O_4 is $76\text{ m}^2/\text{g}$. Based on the results by TEM and N_2 adsorption-desorption analysis, the petal-like MgAl_2O_4 exhibits a mesoporous structure. This work paves a promising approach to prepare mesoporous petal-like MgAl_2O_4 .

Keywords: magnesium aluminum spinel; mesoporous; molten salt; non-hydrolytic sol-gel method

镁铝尖晶石是一种重要的陶瓷材料, 其熔点高达 $2\text{ }135\text{ }^\circ\text{C}$, 比氧化铝和莫来石的熔点还要高。不仅如此, 镁铝尖晶石还具有抗热震性能好、高温强度

大、介电性能好、耐酸碱等一系列优异的物理化学性能^[1], 被广泛应用于耐火材料、透明陶瓷、催化剂和催化剂载体等领域^[2-3]。

收稿日期: 2022-08-08。 修订日期: 2022-09-08。

基金项目: 国家自然科学基金(52072162, 51962014); 江西省重点研发计划项目(20192BBEL50022); 江西省青年基金重点项目(20202ACBL214006); 景德镇陶瓷重大专项项目(2021ZDGG001); 江西省教育厅项目(GJJ211315)。

第一作者: 吴 倩(1987—), 女, 博士研究生。

通信作者: 江伟辉(1965—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-08-08. Revised date: 2022-09-08.

First author: WU Qian (1987—), female, Doctoral candidate.

E-mail: wuqian@jci.edu.cn

Correspondent author: JIANG Weihui (1965—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: jiangweihui@jci.edu.cn

陶瓷的性能与初始粉末的结构、粒径和形貌直接相关^[4], 其中具有介孔结构的片具有较大的比表面积、丰富的孔隙结构, 在催化剂、催化剂载体和吸附等领域备受关注^[5]。目前能够制备出具有介孔结构的片状镁铝尖晶石的方法包含: 水热法^[6-7]、沉淀法^[8]、溶胶-凝胶法^[9]和乙醇热还原法^[10]等。然而, 采用熔盐法制备具有介孔结构的镁铝尖晶石片的报道鲜为少见。众所周知, 熔盐法是一种有效调控晶体形貌的方法。熔盐法制备材料时, 晶体的生长机制包括溶解-沉淀机制和模板生长机制^[11]。目前科研工作者普遍认为, 镁铝尖晶石在熔盐中的形成与生长主要是遵循模板机制^[12-13]。Jayaseelan 等^[14]以六边形片状 α - Al_2O_3 和 MgO 为原料, LiCl 为熔盐时, 制备出的 MgAl_2O_4 同样为六边形片状, 保持了其铝源(氧化铝)的形貌。原因在于, Al_2O_3 与 MgO 在熔盐中的溶解度差异极大, 热处理时, MgO 溶解在盐熔体中, 随后扩散到在熔融盐中溶解度很小的 Al_2O_3 表面, 与之发生反应形成镁铝尖晶石。因此制备出的镁铝尖晶石的形貌往往与铝源的形貌一致, 所制得镁铝尖晶石表面粗糙, 不具有介孔结构。也就是说, 采用传统的熔盐法制备镁铝尖晶石时, 产物的形貌通常即为铝源的形貌。正因如此, 传统的熔盐法想要制备出具有介孔结构的片, 或是其他不同于铝源形貌的镁铝尖晶石材料是比较困难的。

本课题组前期采用非水解溶胶-凝胶法制备出镁铝尖晶石粉体^[15], 结果显示, 凝胶中形成了 $\text{Al}-\text{O}-\text{Mg}$ 异质键合, 凝胶粉在热处理过程中直接转化成镁铝尖晶石晶相, 不产生氧化镁、氧化铝等杂质相。为此, 本工作提出采用熔盐辅助非水解溶胶-凝胶法制备多孔片状镁铝尖晶石。本方法的优点在于所用的凝胶粉为单相结构, 其溶解于熔盐后不存在溶解度差异的问题。因此在生长机制上将有别于传统熔盐法制备镁铝尖晶石。本工作选用 Na_2MoO_4 为熔盐, 考察了热处理温度及保温时间对镁铝尖晶石形貌的影响, 同时对片状镁铝尖晶石的显微结构、比表面积和孔径进行了表征。

1 实验

1.1 镁铝尖晶石的制备

在通风橱中, 量取 100 mL 无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 分析纯, 国药集团化学试剂上海有限公司)置于 250 mL 的锥形瓶中, 随后按照镁铝尖晶石的化学计量比, 称取 0.08 mol 铝丝(Al , 质量分数 99.999%, 国药集团化学试剂上海有限公司)、0.04 mol 镁粉

(Mg , 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司)以及 0.006 mol 的碘(I_2 , 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司)加入到锥形瓶中。将装有反应物的锥形瓶移至冷凝回流装置, 在 80 °C 边搅拌边回流。8 h 后, 铝丝和镁粉消失, 继续回流 24 h 得到 MgAl_2O_4 湿凝胶。湿凝胶在 100 °C 充分干燥后, 在 300 °C 热处理 30 min 即可获得预烧干凝胶粉。

将熔盐二水钼酸钠($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司)经 200 °C 热处理保温 1 h 后, 获得无水 Na_2MoO_4 待用。按质量比 1:3 称取干凝胶粉与熔盐 Na_2MoO_4 , 在玛瑙研钵中充分研磨后, 转移至刚玉坩埚中。在 900 °C 热处理保温 8 h 后, 将产物进行水洗、抽滤、烘干即可制得片状镁铝尖晶石粉体。

1.2 测试与表征

借助德国 NETZSCH STA449C 型综合热分析仪对干凝胶粉与熔盐的混合粉料进行热重-差热分析(TG-DTA)。测试范围为室温-1 000 °C, 升温速率 10 °C/min, Ar 气氛。运用辽宁丹东 DX-2700B 型粉末 X 射线衍射仪(XRD)对制得样品的物相组成进行检测(Cu 靶, K_α 辐射, $\lambda=0.154$ nm), 工作电压 40 kV, 电流 30 mA, 采样时间 0.2 s。采用日本 Hitachi SU8010 型冷场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)检测所制得镁铝尖晶石的微观形貌, 加速电压 5 kV, 工作距离 8 mm。采用日本 JEOL 公司 JEM-2010 型透射电子显微镜(TEM)观察片状镁铝尖晶石的显微结构, 并用选区电子衍射(SAED)和高分辨透射电子显微镜(HR-TEM)表征样品的结构, 加速电压 200 kV。采用美国麦克默瑞提克仪器公司 ASAP 2020M 型比表面与孔隙度分析仪对片状镁铝尖晶石进行 N_2 吸附脱附测试, 测试方法: 样品先经 300 °C 脱气 6 h, 随后在温度为 77 K 进行测试。

2 结果与讨论

2.1 镁铝尖晶石在熔盐中的物相转变过程

图 1a 和图 1b 为 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 以及镁铝尖晶石干凝胶粉与 Na_2MoO_4 混合物(质量比为 1:3)的 TG-DTA 曲线。图 2 为混合物经不同温度煅烧制得样品的 XRD 谱。在图 1a 中, 138.8 °C 时的吸热峰是由二水钼酸钠中 2 个分子的结晶水脱除所致, 随后分别在 461.0、588.2、643.7 °C 以及 687.7 °C 存在 4 个吸热峰。前 3 个吸热峰是由于钼酸钠的固-固相变所致^[16], 随着温度的升高, 晶体之间的连接键合被部分破坏, 晶型由低对称的晶系向高对称的晶

系转变。发生的相转变方程如式(1)和式(2)所示, 687.7 °C 是 Na_2MoO_4 熔盐熔化吸热峰。因此, 熔盐 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在使用之前, 需先经过 200 °C 保温

1 h 的脱水处理。

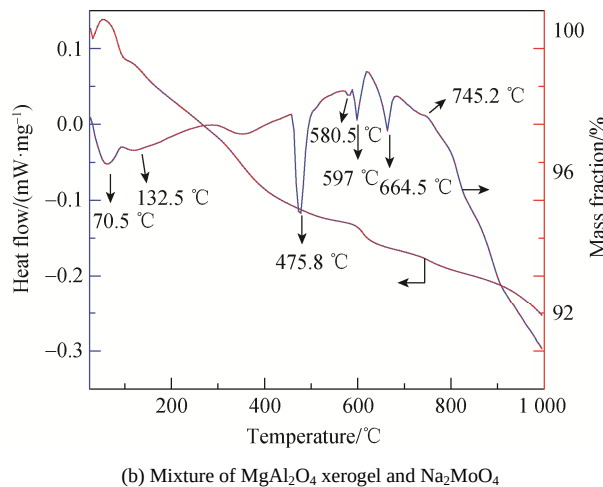
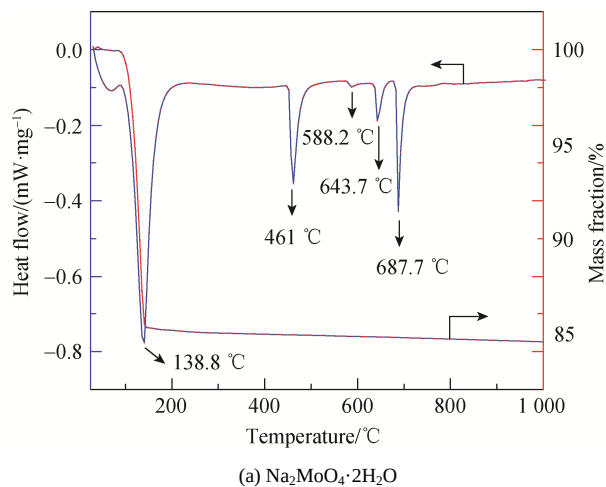


图 1 熔盐和前驱体与熔盐混合物的 DTA-TG 曲线

Fig. 1 DTA-TG curves of $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and mixture of MgAl_2O_4 xerogel and Na_2MoO_4

在图 1b 中, 70.5 °C 和 132.5 °C 处较弱的吸热峰, 主要是由于残留少量的乙醇和有机物的脱除所致, 随后在 475.8、580.5、597.0 °C 以及 664.5 °C 对应的为熔盐 Na_2MoO_4 的固-固转变吸热峰以及熔化吸热峰。与图 1a 不同之处在于, DTA 曲线上在 745.2 °C 存在 1 个较弱的放热峰, 该放热峰是由于 MgAl_2O_4 由无定形相晶化所致。

由图 2 可见, 混合粉料在 700~950 °C 热处理范围内, 制得样品的晶相均为镁铝尖晶石, 不含有其他杂质相。由本课题组前期工作可知^[15], 镁铝尖晶石凝胶粉在 600~700 °C 即可转变成单一的镁铝尖晶石, 因此在熔盐法生长镁铝尖晶石的过程中, 不存在由于反应物原料成分不同, 导致在盐熔体中溶解度存在差异的问题, 进而有望制备出与前驱体原料不同形貌的镁铝尖晶石材料。

2.2 热处理温度和时间对镁铝尖晶石合成与形貌的影响

图 3 为不同温度煅烧后所得样品的 FE-SEM 照片(保温时间为 8 h)。从图 3 可以看出, 700 °C 热处理所得样品由镁铝尖晶石晶粒构成。升高温度, 750 °C 和 800 °C 煅烧后, 样品中除了大量颗粒状的镁铝尖晶石外, 出现了几处片状晶体(虚线标记处)。850 °C 时, 薄片状晶体的数量有所增加, 但此时晶体形貌仍以粒状为主; 煅烧温度升高到 900 °C 时, 产物形貌以二维生长的片状晶体为主, 片的长度约 140~160 nm, 相比于 850 °C 得到的样品, 其粒状晶体也明显减少。950 °C 时, 薄片状的镁铝尖晶石发

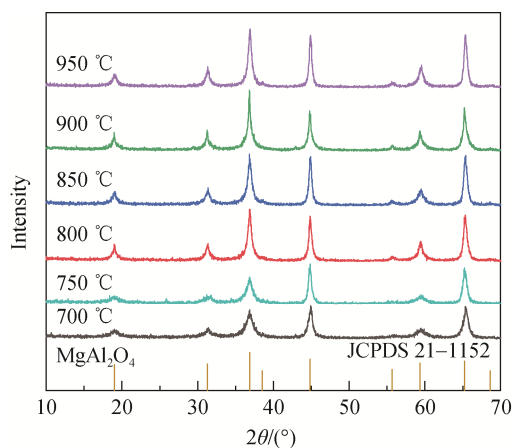


图 2 不同热处理温度保温 8 h 合成样品的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of samples synthesized at different temperatures

育程度并未进一步提升, 片的尺寸反而有所减少, 且发育程度变差。因此, 900 °C 得到的片状镁铝尖晶石的质量最佳。

一般来说, 温度可直接影响熔盐的黏度, 熔盐的黏度具有随温度的升高呈指数式降低的特点, 黏度低有利于反应物的扩散和传质。此外, 物质在盐熔体中的过饱和度也受温度的影响。当熔盐熔化之后, 盐熔体在进一步升高温度的过程中逐渐挥发, 物质在盐熔体中的过饱和度也随之增大, 从而影响晶体的生长发育。当热处理温度较低, 如 700~800 °C 时, 由于熔盐的黏度较大, 盐熔体的流动性较差, 导致镁铝尖晶石基元在熔盐中的移动速率较低, 传质困难, 不利于晶体定向排布过程中的物料供给, 因此样品中多为细小

的晶粒。850 °C 时, 传质困难的问题有所缓解, 因此出现了少量片状晶体。当热处理温度为 900 °C 时, 比 Na_2MoO_4 的熔点高出近 200 °C, 此时盐熔体黏度较低, 液相传质剧烈, 同时伴随部分熔盐挥发, 导致体系过饱和度增大, 因此有利于获得二维生长的片状晶体。当温度继续上升到 950 °C 时, 虽然会有更低的

熔盐黏度、更快的液相传质速率, 熔盐的挥发量也进一步增大, 但获得的片状晶体发育程度不仅未进一步提升, 反而出现片状晶体瓦解的现象。这是由于此时温度较高, 使得镁铝尖晶石各个晶面能量趋于接近, 要按照某个方向定向的堆积难度增大。因此无法制备出高质量的片状晶体。

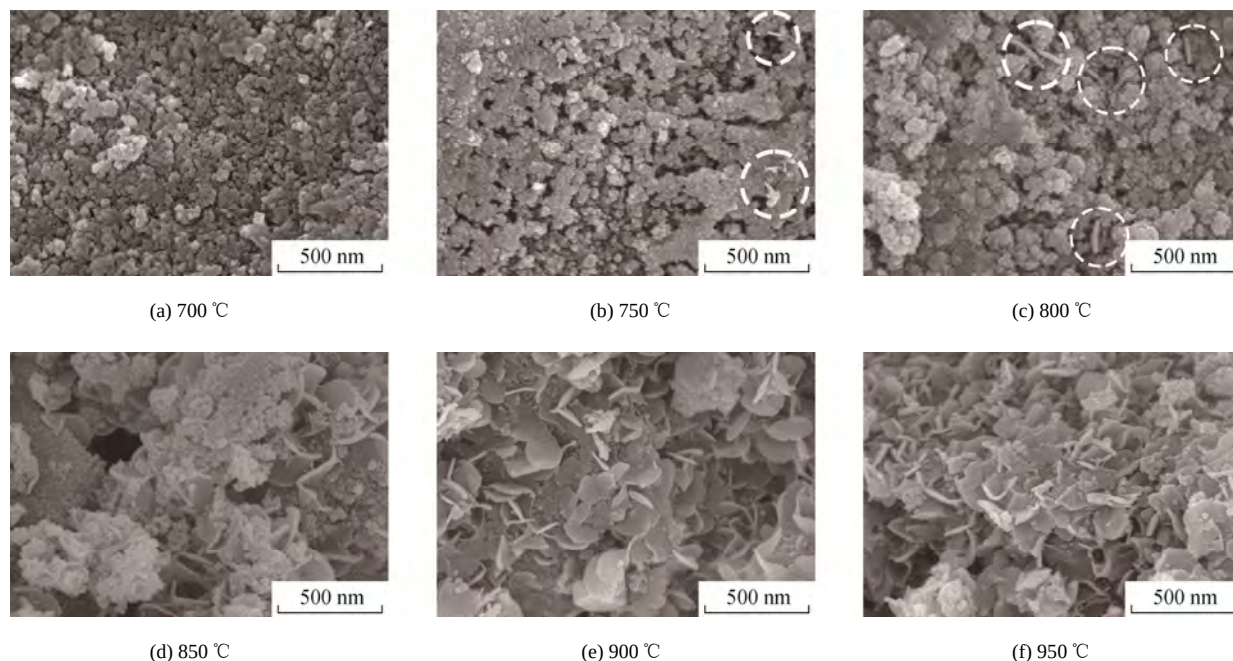


图 3 不同热处理温度保温 8 h 合成样品的 FE-SEM 照片

Fig. 3 FE-SEM images of samples synthesized at different temperatures for holding 8 h

图 4 为不同保温时间制得样品的 XRD 谱, 相应的 FE-SEM 照片如图 5 所示。热处理温度固定为 900 °C。

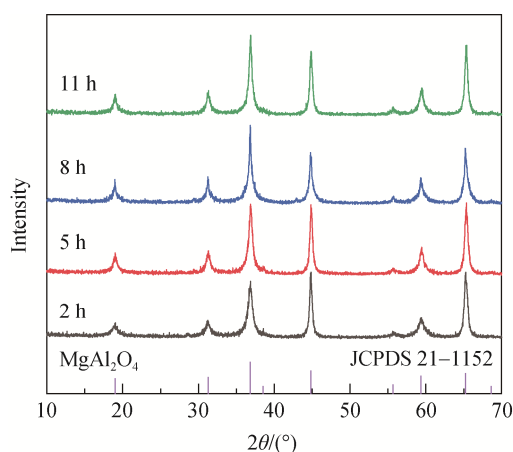


图 4 在 900 °C 不同保温时间下制得样品的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of samples synthesized at 900 °C for different soaking time

由图 4 可见, 在 900 °C 保温 2~11 h, 均能合成纯度高并且不含杂质相的镁铝尖晶石。由图 5 可见,

经 2 h 的保温处理之后, 产物中只有颗粒状形貌出现。随着时间延长至 5 h, 样品中出现了发育不完全的片状晶体, 同时存在大量颗粒状晶体。而保温 8 h 的样品中, 出现明显的片状晶体, 片的发育程度较完整且数量显著增多。片状晶体长度大约为 140~160 nm。然而继续延长保温时间至 11 h, 片状晶体的数量并未继续增多, 并且发育程度变差, 样品形貌以颗粒状为主。从上述实验结果可知, 随着保温时间的延长(0~8 h), 片状晶体形成更加完全, 但过长的保温时间(>8 h)不利于形成二维生长。

由于片状镁铝尖晶石符合溶解-沉淀生长机制, 即镁铝尖晶石晶核不断溶于熔盐中, 达到过饱和度之后, 晶体逐渐析出。保温时间的长短, 能够影响熔盐的挥发量, 从而影响镁铝尖晶石在盐熔体中的过饱和度, 进而对晶体形貌产生影响^[17]。当温度固定为 900 °C, 物料在熔盐中的溶解度相对固定。该温度下, 随着保温时间不断延长, 熔融盐的挥发量不断增大, 这导致原料在熔盐中的过饱和度也逐渐增大。由于 Na_2MoO_4 在熔化之后的质量损失较少,

因此短时间保温(<5 h), 熔盐的挥发量较少, 镁铝尖晶石在盐熔体的过饱和度较小, 晶体很难通过过饱和析出的机制长大。因此, 900 °C 保温 2 h 获得的样品呈颗粒状形貌, 保温 5 h 后, 出现了少量的片状镁铝尖晶石。在 900 °C 经过较长的保温时间处理后(8 h), 熔盐的挥发量逐渐增大, 原料在熔体中的过

饱和度慢慢增大, 晶体实现定向堆积, 长度逐渐变大, 样品中出现了二维片状晶体。然而过长的保温时间下, 片状晶体不能进一步长大。从后续片状晶体的 TEM 照片可知, 该晶体是由颗粒堆积而成。当保温时间过长, 不利于颗粒堆积体保持稳定, 片状形貌难以保持。

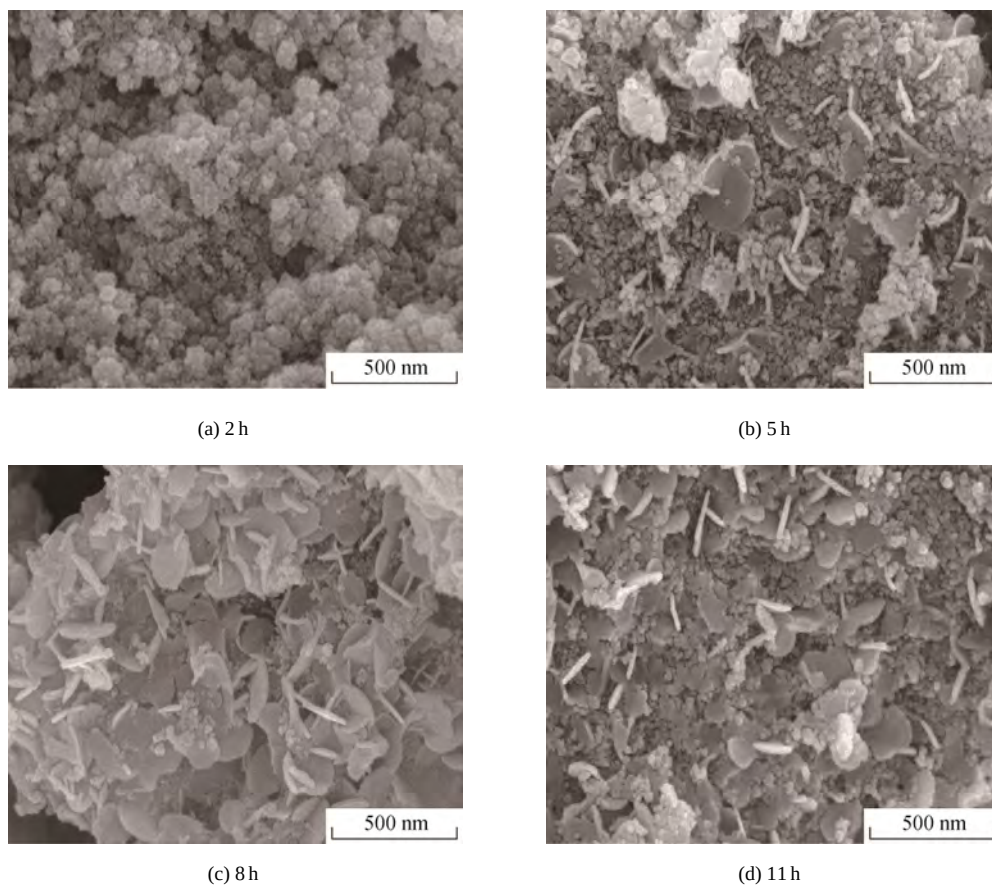


图 5 900 °C 时不同保温时间下制得样品的 FE-SEM 照片

Fig. 5 FE-SEM images of samples synthesized at 900 °C for different soaking time

2.3 片状镁铝尖晶石的微观结构和比表面孔径表征

为了确定以非水解溶胶-凝胶工艺结合熔盐法制备片状 MgAl_2O_4 的晶体结构, 对于凝胶粉与 Na_2MoO_4 质量比为 1:3, 经 900 °C 保温 8 h 的样品进行了 TEM、SAED 和 HR-TEM 分析。结果如图 6 所示。

由图 6a 可见, 该片的尺寸约 150 nm, 与扫描照片中片的尺寸相当。图 6b 为该片的高倍 TEM 照片, 可见片状晶体是由直径为 5~10 nm 的颗粒组装而成, 并且在颗粒与颗粒之间留下了很多空隙, 这表明本方法制备出的片状晶体上存在大量介孔结构。文献[4]表明, 这种独特的结构有利于提高材料比表面积, 当用于催化剂、催化剂载体或吸附领域,

有助于增大活性点位的暴露面积。图 6c 的 SAED 花样中可见清晰的衍射环, 分别对应镁铝尖晶石晶体的(311)、(400)、(440)晶面, 表明了该片属于多晶结构。图 6d 中 0.286 nm 和 0.466 nm 的晶格间距属于镁铝尖晶石的(220)和(111)晶面。TEM 检测结果进一步证实了已成功合成多孔片状镁铝尖晶石。

此外, 对该样品进行了比表面孔径分析。图 7 为样品的 N_2 吸附脱附等温线和样品的孔径分布曲线。根据 IUPAC 分类, 图 7 中吸附脱附等温线曲线属于典型的 Langmuir IV 型等温线, 且吸附脱附曲线形成的回滞环属于 H3 型回滞环, 表明了样品具有典型的介孔结构, 这与颗粒聚集形成狭缝状孔隙有关^[8]。在相对压力 $p/p_0=0.4\sim0.9$ 和 $0.9\sim1.0$ 时, 回滞环可分成 2 部分, 这可能与样品中包含 2 种孔隙

有关。 $p/p_0=0.4\sim 0.9$ 范围内的回滞环, 主要由多孔片状中的孔隙贡献。高压区的 N_2 吸附主要对应是大孔

的贡献, 大孔来自于样品中部分颗粒状的镁铝尖晶石之间的孔隙。另外, 该样品的比表面积为 $76\text{ m}^2/\text{g}$ 。

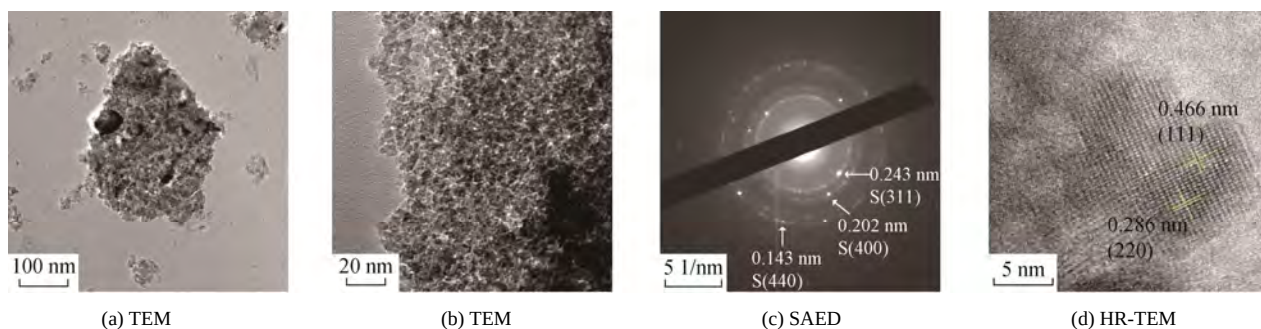


图6 样品的 TEM、SAED 和 HR-TEM 照片

Fig. 6 TEM images, selected area electron diffraction (SAED) pattern and HR-TEM image of the petal-like MgAl_2O_4

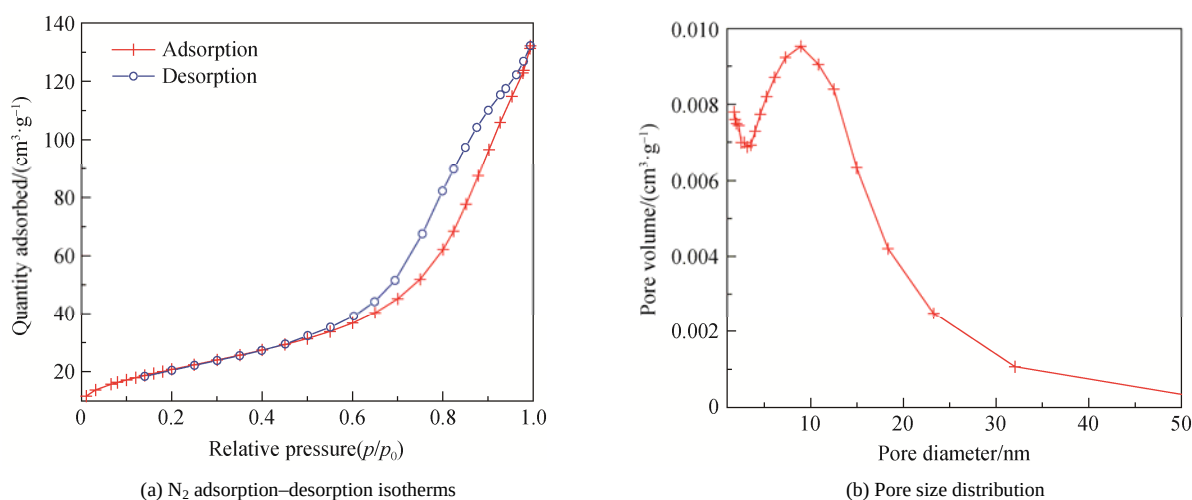


图7 MgAl_2O_4 粉体的 N_2 吸附脱附曲线图和孔径分布图

Fig. 7 N_2 adsorption-desorption isotherms and pore size distribution of MgAl_2O_4 synthesized at $900\text{ }^\circ\text{C}$ for 8 h

通过 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 8 h 制备出了片状镁铝尖晶石。根据热处理温度和时间对镁铝尖晶石形貌的影响, 可以发现晶体是在保温的过程中生长而来的。借助 TEM、HR-TEM 以及 SAED 表征可知, 片状镁铝尖晶石呈多晶结构, 并且片是由纳米晶粒组装而成。样品的 N_2 吸附-脱附曲线也证实样品呈介孔结构。

通常, 晶体在熔盐中的生长机制包含溶解-沉淀传质机制以及模板机制。根据本章研究结论可知, 所形成片状镁铝尖晶石的形貌明显不同于镁铝尖晶石前驱体的形貌, 因此符合溶解-沉淀传质机制。综合以上测试和表征结果, 片状镁铝尖晶石的具体形成过程可以用图 8 来表示。大致可以分为 3 个步骤: 首先, 当热处理温度低于熔盐熔点时, 镁铝尖晶石干凝胶粉与熔盐组成的混合粉料处于固态混合状态; 其中, 镁粉、铝丝与乙醇反应形成乙醇镁铝的反应见式(3), 乙醇镁铝通过

非水解缩聚反应形成含 $\text{Mg}-\text{O}-\text{Al}$ 异质键合的 MgAl_2O_4 干凝胶, 见反应式(4)^[15]; 其次, 当温度超过熔盐钼酸钠的熔点时($687\text{ }^\circ\text{C}$), 钼酸钠熔化成液相, 非晶的镁铝尖晶石随后逐渐溶解于熔盐中, 伴随着持续的溶解以及非晶态的 MgAl_2O_4 形成晶核并且不断长大, 当镁铝尖晶石在盐熔体中的溶解度达到饱和时, 将逐渐析出; 最后, 晶体在析出的过程中, 由于镁铝尖晶石的晶型为立方晶系, 晶胞中 $a=b=c$, 这种晶型的晶体, 要实现在某晶轴方向定向生长的单晶是比较困难的。因此在本体系中, 在合适的生长条件下, 从熔盐中析出的小晶粒通过自发聚集并组装成更稳定的结构^[18]。通过定向附着生长机制形成的 MgAl_2O_4 颗粒并不是各向同性的^[19], 在合适的环境中, 能够形成具有介孔的片状镁铝尖晶石。温度若进一步升高, 片状形貌的稳定性变低, 片的形貌逐渐消失, 被颗粒团聚体取代。

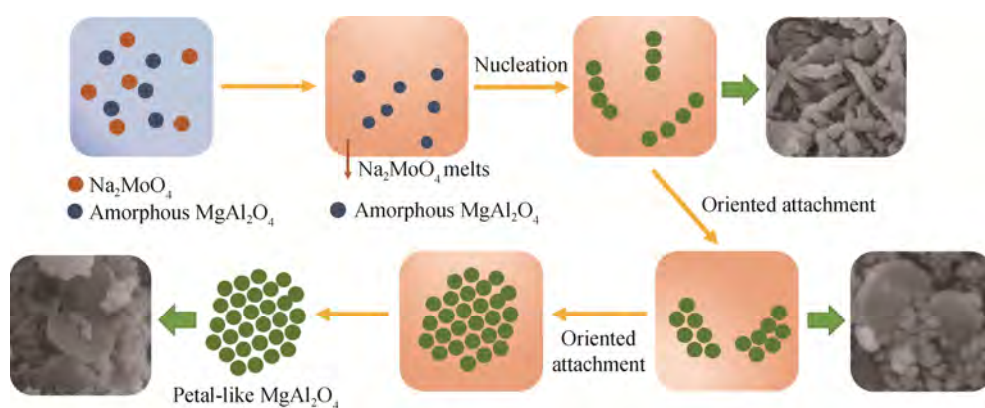
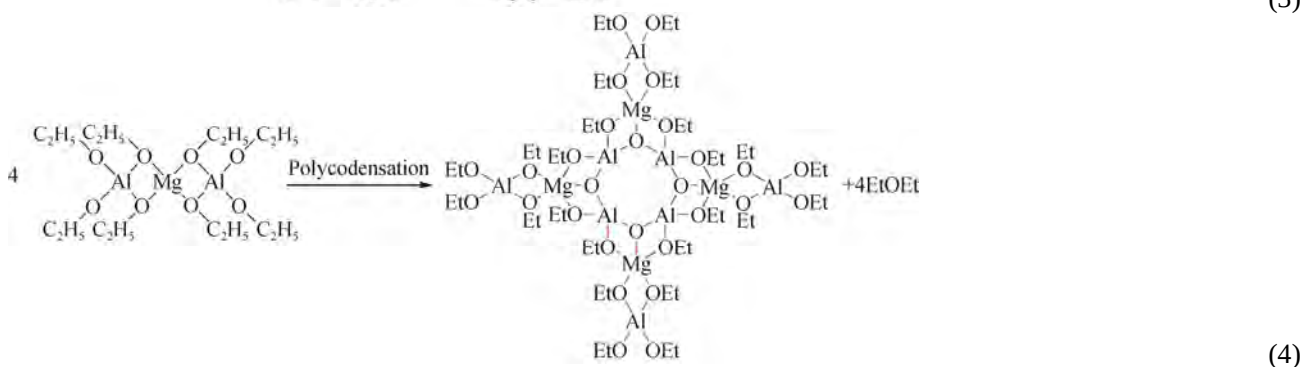
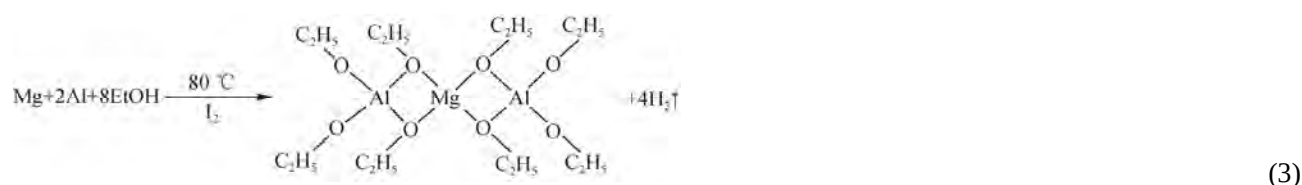


图8 片状镁铝尖晶石的形成机理
Fig. 8 Growth model of petal-like MgAl_2O_4

3 结论

采用熔盐辅助非水解溶胶-凝胶法, 选用 Na_2MoO_4 为熔盐, 在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理保温 8 h 可制得具有介孔结构的片状镁铝尖晶石, 片的直径约 $140\sim 160\text{ nm}$, 片是由粒径约 $5\sim 10\text{ nm}$ 左右的晶粒组装而成, 样品的比表面积为 $76\text{ m}^2/\text{g}$ 。由于非水解溶胶-凝胶法制备出的镁铝尖晶石凝胶粉为单相的非晶 MgAl_2O_4 , 因此其溶于熔盐之后, 与传统熔盐法制备镁铝尖晶石不同, 不存在铝源镁源在盐熔体中溶解度差异较大的问题, 因此片状晶体的形成符合溶解-沉淀传质机制。

参考文献:

- [1] GANESH I. A review on magnesium aluminate (MgAl_2O_4) spinel: Synthesis, processing and applications[J]. Int Mater Rev, 2013, 58(2): 63–112.
- [2] LIU H, WANG S, GAO H, et al. A simple polyacrylamide gel route for the synthesis of MgAl_2O_4 nanoparticles with different metal sources as an efficient adsorbent: Neural network algorithm simulation,

equilibrium, kinetics and thermodynamic studies[J]. Sep Purif Technol, 2022, 281: 119855.

- [3] MILANI S S, KAKROUDI M G, VAFA N P, et al. Synthesis and characterization of MgAl_2O_4 spinel precursor sol prepared by inorganic salts[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(4): 4813–4819.
- [4] YANG K, LI J, ZHOU L, et al. Synthetic strategies of two-dimensional porous materials towards highly effective catalysts[J]. *FlatChem*, 2019, 15: 100109.
- [5] REN B, ZHANG L, TANG C, et al. Construction of hierarchical MgAl_2O_4 spinel as catalytic supports[J]. *Mater Lett*, 2015, 159: 204–206.
- [6] KIM J, LEE D. Core-shell metal-ceramic microstructures: Mechanism of hydrothermal formation and properties as catalyst materials[J]. *Chem Mater*, 2016, 28(8): 2786–2794.
- [7] SUN G, SUN L, WEN H, et al. From layered double hydroxide to spinel nanostructures: Facile synthesis and characterization of nanoplatelets and nanorods[J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110(27): 13375–13380.
- [8] LI D, LU M, CAI Y, et al. Synthesis of high surface area MgAl_2O_4 spinel as catalyst support via layered double hydroxides-containing precursor[J]. *Appl Clay Sci*, 2016, 132–133: 243–250.
- [9] HABIBI N, ARANDIYAN H, REZAEI M. Mesoporous $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ nanopowder-supported meso-macroporous nickel catalysts: A new

- path to high-performance biogas reforming for syngas[J]. RSC Adv, 2016, 6(35): 29576–29585.
- [10] SHAN Y L, WANG T, SUI Z J, et al. Hierarchical MgAl_2O_4 supported Pt-Sn as a highly thermostable catalyst for propane dehydrogenation[J]. Catal Commun, 2016, 84: 85–88.
- [11] SAFAEI-NAEINI Y, AMINZARE M, GOLESTANI-FARD F. The effects of temperature and different precursors in the synthesis of nano spinel in KCl molten salt[J]. Ceram Int, 2012, 38(1): 841–845.
- [12] FAZLI R, FAZLI M, SAFAEI-NAEINI Y, et al. The effects of processing parameters on formation of nano-spinel (MgAl_2O_4) from LiCl molten salt[J]. Ceram Int, 2013, 39(6): 6265–6270.
- [13] HOU X, LI X, LIU M, et al. Molten salt synthesis and formation mechanism of magnesium aluminate spinel using different shape Al_2O_3 as the templates[J]. Ceram Int, 2019, 45(11): 14397–143403.
- [14] JAYASEELAN D D, ZHANG S, HASHIMOTO S, et al. Template formation of magnesium aluminate (MgAl_2O_4) spinel microplatelets in molten salt[J]. J Eur Ceram Soc, 2007, 27(16): 4745–4749.
- [15] JIANG F, FENG G, XU C, et al. Novel facile nonhydrolytic sol-gel synthesis of MgAl_2O_4 nanocrystal from bimetallic alkoxides[J]. J Sol-Gel Sci Technol, 2021, 100(3): 555–561.
- [16] 武克忠, 崔维真, 刘晓地. Na_2MoO_4 固固相变的 DTA-TG 测定[J]. 中国钼业. 2001, 45(1): 49–50.
WU Kezhong, CUI Weizhen, LIU Xiaodi. Chin Molybdenum Ind (in Chinese), 2001, 45(1):49–50.
- [17] 刘健敏, 高啟蔚, 江伟辉, 等. 氧化锆晶须的制备工艺[J]. 硅酸盐学报. 2017, 45(7): 984–989.
LIU Jianmin, GAO Qiwei, JIANG Weihui, et al. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(7): 984–989.
- [18] YE L, ZHAO L, LIANG F, et al. Facile synthesis of hexagonal boron nitride nanoplates via molten-salt-mediated magnesiothermic reduction[J]. Ceram Int, 2015, 41(10, Part B): 14941–14948.
- [19] TAN D, ZHOU W, OUYANG W, et al. Growth of magnesium aluminate nanocrystallites[J]. CrystEngComm, 2014, 16(8): 1579–1583.