

大孔钙铝石块体材料的制备及表征

郭兴忠, 蔡晓波, 宋 杰, 杨 辉

(浙江大学 材料科学与工程学院, 杭州 310027)

摘 要: 以无机盐二水氯化钙($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)和六水氯化铝($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)为原料, 1,2-环氧丙烷(PO)为凝胶促进剂, 粘均分子量 $M_w = 100000$ 的聚氧化乙烯(PEO)为相分离诱导剂, 乙二醇为络合剂, 甲酰胺为干燥控制化学添加剂(DCCA), 采用溶胶-凝胶伴随相分离制备了大孔钙铝石块体。利用扫描电镜(SEM)、压汞、X 射线衍射(XRD)等测试技术对所得的块体进行了表征。结果表明: 加入 PEO 能诱导体系发生相分离; PEO 用量和溶剂中醇水比会对多孔结构产生明显影响; 在合适凝胶温度下, 当加入适量 PEO 和溶剂时, 可以获得共连续大孔结构的钙铝石块体; 1000°C 热处理后, 干凝胶由无定型转变为钙铝石晶型 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{Cl}_2$, 块体的共连续大孔结构在热处理后被完整保留, 其大孔孔径分布在 $1\sim 2\ \mu\text{m}$, 孔隙率为 73.0%; 热处理前后的钙铝石块体均能保持光滑且致密的骨架。

关 键 词: 大孔块体; 钙铝石; 溶胶-凝胶; 相分离

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Preparation and Characterization of Macroporous Mayenite Monoliths

GUO Xing-Zhong, CAI Xiao-Bo, SONG Jie, YANG Hui

(School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Macroporous mayenite monoliths were successfully prepared *via* Sol-Gel process accompanied by phase separation using calcium chloride dihydrate and aluminum chloride hexahydrate as raw materials, propylene oxide (PO) as a gelation agent, and poly (ethylene oxide) with average molecular weight of 100,000 as a phase separation inducer. In addition, glycol was used as a chelating agent and formamide as a drying control chemical additive. Macroporous monoliths were characterized by scanning electron microscope(SEM), mercury porosimetry, and X-ray diffraction (XRD). The result shows that the addition of PEO induces phase separation; the amount of PEO and the ratio of ethanol to water have an important effect on porous structure, and monolithic mayenite with co-continuous macroporous structure is obtained at appropriate addition of PEO and solvent as well as gelation temperature. The dried gels are amorphous, and transform to $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{Cl}_2$ after heat-treatment at 1000°C in air, while the co-continuous macropores are retained. The monolith after heat-treatment has narrow pore size distribution of $1\sim 2\ \mu\text{m}$ and porosity of 73.0%. The monoliths before and after heat-treatment possess smooth and dense skeletons.

Key words: macroporous monolith; mayenite; Sol-Gel; phase separation

钙铝石($12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, C12A7)是 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 二元体系一种极具应用前景的材料。C12A7 具有立方晶胞结构, 每个单胞由 118 个原子组成化学式 $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+} \cdot 2\text{O}^{2-}$, 前一部分是由 12 个晶体学笼状

收稿日期: 2014-06-24; 收到修改稿日期: 2014-08-16

基金项目: 国家自然科学基金(51372225); 浙江省自然科学基金(LY13B010001)

National Natural Science Foundation of China (51372225); Natural Science Foundation of Zhejiang Province(LY13B010001)

作者简介: 郭兴忠(1974-), 男, 副教授. E-mail: msewj01@zju.edu.cn

通讯作者: 杨 辉, 教授. E-mail: yanghui@zju.edu.cn

结构组成的带正电结构,剩下的两个氧原子则占据 12 个 Ca-Al-O 笼中的两个,成为“自由氧离子”^[1]。尽管 C12A7 结构本身稳定,但很多研究表明结构中的自由氧离子可被其他离子取代^[2-4]。当自由氧离子被电子取代时, C12A7 成为一种室温稳定电子化合物^[5-9],在电子器件,电化学等领域有广泛应用前景^[10-11]。

目前,已有通过固相法^[12]制备 C12A7 粉体,提拉法^[5,13]制备 C12A7 单晶体,溶胶-凝胶法^[14]和脉冲激光沉积法^[6]制备 C12A7 薄膜的报道。但制备具有共连续孔结构的多孔钙铝石材料的报道很少。鉴于多孔材料受到越来越多的关注和应用^[15-16],多孔钙铝石的制备研究将很有价值。

Nakanishi 等^[17]最早报道了硅氧烷体系的溶胶-凝胶伴随相分离现象,建立了含聚合物体系溶胶-凝胶伴随相分离的理论判据,并先后制备 SiO₂、TiO₂、ZrO₂ 等^[17-19]多孔块体。Gash 等^[20-21]报道了通过环氧化物调控无机盐溶胶-凝胶过程制备氧化物粉体和薄膜等新材料。在该溶胶-凝胶过程中,环氧化物通过不可逆开环反应与体系中的游离质子反应,使整个体系的 pH 均匀提高,促进水合金属离子的水解和聚合反应。近年来,结合聚合物诱导相分离和环氧化物调控溶胶-凝胶过程, Nakanishi 等^[22-24]报道了 Al₂O₃、LiFePO₄/C、铁氧化物等多孔块体的制备。本课题组已采用该方法制备了 SiO₂、ZrO₂、莫来石、堇青石等^[25-28]多孔块体。与传统金属醇盐溶胶-凝胶相比,环氧化物调控溶胶-凝胶具有无机先驱体廉价、水解及聚合过程可控等特点,已成为溶胶-凝胶伴随相分离制备多孔块体的新途径。

本工作以无机盐二水氯化钙和六水氯化铝为原料,聚氧化乙烯为相分离诱导剂,水和乙醇为溶剂,

乙二醇为络合剂,甲酰胺为干燥控制化学添加剂,环氧丙烷为凝胶促进剂,采用溶胶-凝胶伴随相分离制备大孔钙铝石块体,重点研究了相分离诱导剂用量,混合溶剂中醇水相对比例以及凝胶温度对钙铝石块体形貌的影响规律,优化了大孔钙铝石块体的制备工艺参数。

1 实验方法

1.1 实验过程

所用试剂均为分析纯试剂,未标明的试剂均为分析纯的国药试剂,各试样的原料组成如表 1 所示。

将化学计量比的二水氯化钙和六水氯化铝(美国 Aldrich, 99%)溶于去离子水和乙醇的混合溶剂中,然后依次加入乙二醇(EG),聚氧乙烯(PEO: $M_w=100000$, 中国 Aladdin, AR)和甲酰胺(FA)。在室温下搅拌 1 h 后,将所得溶液置于冰水混合物中冷却至 0℃,然后缓慢滴加环氧丙烷(PO: 美国 Aldrich, 99.5%)搅拌 2 min 后,置于不同温度烘箱中进行凝胶和陈化。陈化 24 h 后,将凝胶置于 60℃烘箱中干燥 72 h,得到钙铝石干胶块体试样。取一部分试样在 1000℃下热处理 2 h,得到大孔钙铝石块体。

1.2 测试方法

采用场发射扫描电子显微镜(SIRION-100, FEI 公司, 荷兰)观察热处理前后试样自然断面的微观形貌。采用 X 射线衍射仪(Empyrean 200895, PANalytical B.V., 荷兰)分析热处理前后试样的物相组成。采用压汞仪(AutoPore IV 9510, Micromeritics 仪器, 美国)测试热处理前后试样的大孔孔径分布。

表 1 试样的原料组成
Table 1 Starting compositions of samples

	(CaCl ₂ /AlCl ₃) /(g·g ⁻¹)	(EtOH/H ₂ O) /(mL·mL ⁻¹)	EG ^a /mL	FA ^b /mL	PO ^c /mL	PEO ^d /g
CA01	1.044 / 2.000	3.00 / 3.00	0.40	0.50	1.50	0
CA02	1.044 / 2.000	3.00 / 3.00	0.40	0.50	1.50	0.100
CA03	1.044 / 2.000	3.00 / 3.00	0.40	0.50	1.50	0.200
CA04	1.044 / 2.000	3.00 / 3.00	0.40	0.50	1.50	0.400
CA05	1.044 / 2.000	3.50 / 2.50	0.40	0.50	1.50	0.200
CA06	1.044 / 2.000	4.00 / 2.00	0.40	0.50	1.50	0.200
CA07	1.044 / 2.000	2.50 / 3.50	0.40	0.50	1.50	0.200
CA08	1.044 / 2.000	2.00 / 4.00	0.40	0.50	1.50	0.200

^aEG: ethylene glycol; ^bFA: formamide; ^cPO: propylene oxide; ^dPEO: poly (ethylene oxide)

2 结果与讨论

2.1 PEO 用量对大孔块体形貌的影响规律

在本体系中, 氯化钙和氯化铝为原料, PEO 为相分离诱导剂, PO 为凝胶促进剂, EG 为络合剂络合体系中 Ca^{2+} 离子, 通过溶胶-凝胶伴随相分离过程得到均匀稳定的湿凝胶。为了保持体系的化学计量比, 未对凝胶后的湿凝胶进行溶剂置换处理, 而是通过加入 FA 作为干燥控制添加剂增加骨架强度, 减少凝胶在干燥过程中的收缩^[29]。

图 1 是不同 PEO 用量制备的钙铝石干凝胶的 SEM 照片。从图 1 可以看出, 当不加入 PEO 时, 体系几乎不发生相分离, 干凝胶的结构致密(CA01, 图 1(a)); 当加入少量 PEO 时, 可得到孔径约为 $0.5 \mu\text{m}$ 的独立孔结构(CA02, 图 1(b)); 随着 PEO 用量的进一步增加, 体系在微米尺度形成骨架均匀光滑的共连续结构(CA03, 图 1(c)), 但当 PEO 用量过多时, 大孔结构消失, 凝胶基体由球形颗粒堆积而成(CA04, 图 1(d))。

根据 Nakanishi 建立的初步相分离理论判据, 含有至少一种聚合物的混合体系的相容性可使用弗洛里-哈金斯晶格理论进行分析, 该混合体系的自由能变化 ΔG 为^[17]:

$$\Delta G \propto RT(\phi_1/P_1 \ln \phi_1 + \phi_2/P_2 \ln \phi_2 + \chi \phi_1 \phi_2) \quad (1)$$

$$\chi \propto (\delta_1 - \delta_2)^2 / (K_B T) \quad (2)$$

其中 ϕ_i 和 P_i ($i=1, 2$) 分别是成分 1 和 2 的体积分数和聚合度, R 是气体常数, T 是反应温度, χ 是成分 1 和 2 的相互作用参数, δ_i ($i=1, 2$) 是成分 1 和 2 的溶解参数, K_B 为 Kauri-Butanol 值。当 ΔG 由负值变为正值, 即 $\Delta G > 0$ 时, 混合体系发生相分离。本体系

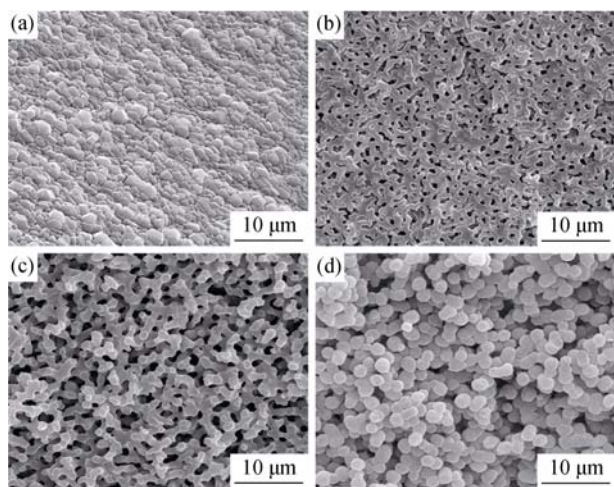


图 1 不同 PEO 用量制备的钙铝石干凝胶的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of gels prepared with varied W_{PEO}

(a) 0; (b) 0.100 g; (c) 0.200 g; (d) 0.400 g

中, PEO ($M_v = 100000$) 作为相分离诱导剂加入, PEO 用量的增加增大了体系的相分离趋势。适量的 PEO 可使凝胶保留相分离过程中具有共连续结构的过渡态, 过量的 PEO 则使凝胶保留相分离后期 Ostwald 熟化结构^[15]。

2.2 溶剂中醇水比对大孔块体形貌的影响

采用溶胶-凝胶伴随相分离法制备多孔块体时, 需要精确控制体系的溶剂种类和用量。这是因为溶剂在相分离后主要形成液相, 包围在凝胶相周围, 这些液相在后续干燥时蒸发形成孔隙, 溶剂的用量很大程度上决定了块体孔结构的大小和形貌^[15,17]。控制体系溶剂的总体积不变, 调整水与乙醇的相对用量 (CA05-CA08) 会对大孔形貌产生明显影响。图 2 是醇水比较高时, 制备的钙铝石干凝胶的 SEM 照片。随着醇水相对用量的增加, 在微米尺度的凝胶形貌由完整的共连续结构(CA03, 图 2(a))向介孔结构(CA05, 图 2(b))转变, 最后形成无孔的致密凝胶(CA06, 图 2(c))。而体系的凝胶时间只缩短了很少(从 18 min 到 12 min), 由此证明这种结构的产生是由相分离过程主导的。

PEO 具有 $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$ 结构单元, 在水溶液中有较好的溶解性, 但在乙醇中溶解性较差^[30]。前期研究已证明 Ca-Al-O 体系的溶胶-凝胶伴随着相分离过程, PEO 在相分离后进入溶剂相, 相分离趋势由凝胶相与 PEO 溶剂相之间的相互作用决定, 这与 Al_2O_3 体系相似^[22], 而传统的 SiO_2 体系不同^[17,25]。随着醇水比的提高, PEO 在醇水混合溶剂中的溶解度逐渐降低, 这减小了 PEO 与凝胶相之间的分离趋势, 即式(1)中 χ 值减小抑制了相分离, 体系凝胶后得到相分离初期的无孔或介孔形貌。

图 3 是醇水比较低时, 制备的钙铝石干凝胶的 SEM 照片, 可以发现, 随着醇水比的减小, 块体微观形貌由共连续结构(CA03, 图 3(a))经过粗大的骨架结构(CA07, 图 3(b))向大约 $10 \mu\text{m}$ 的独立孔结构(CA08, 图 3(c))转变。这种结构的变化可由水在溶剂相和凝胶相之间的分布情况解释: 当水用量进一步增加时, 部分水进入凝胶相, 在亚微米尺度发生二次分相, 生成相分离后期形貌, 即球形小颗粒, 附着在粗大的骨架上; 当进入凝胶相的水过多时, 原有的共连续结构被破坏, 得到被颗粒包围的独立孔结构。

2.3 凝胶温度对大孔块体形貌的影响规律

根据相分离理论判据, 反应温度也会对体系相分离产生影响。随着凝胶温度的上升, 体系凝胶时间迅速变短, 从 20°C 的 35 min 减少到 80°C 的 2.5 min。图 4 是 CA03 试样在不同凝胶温度得到的干凝胶的 SEM 照片。不同凝胶温度下得到的钙铝石干凝胶块

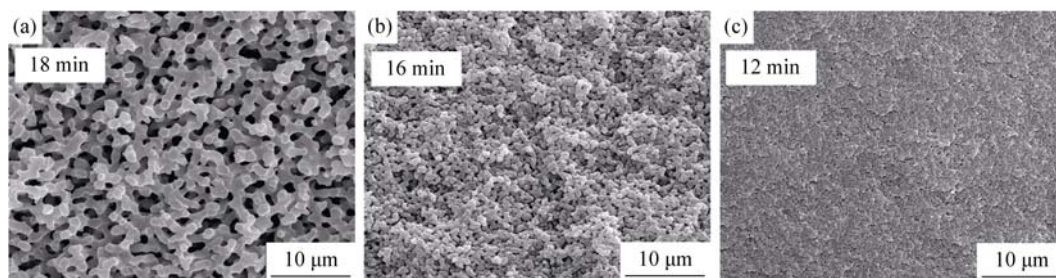


图 2 醇水比较高时制备的钙铝石干凝胶的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of dried gels prepared with high volume ratios of ethanol to water (a) 1/1, (b) 7/5, (c) 2/1. Time inserted each image indicates the length of gelation time

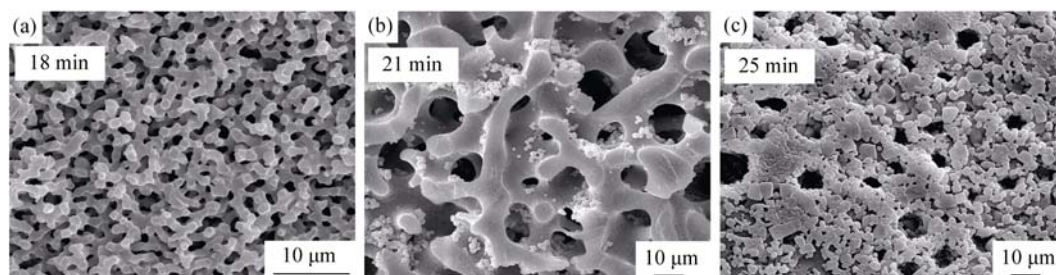


图 3 醇水比较低时制备的钙铝石干凝胶的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of dried gels prepared with low volume ratios of ethanol to water (a) 1/1, (b) 5/7, (c) 1/2. Time inserted each image indicates the length of gelation time

体均具有共连续结构, 但孔结构和骨架变化明显。当凝胶温度较低时, 块体的大孔孔径较小, 骨架较细(20℃, 图 4(a)); 当凝胶温度适当升高时, 可以得到共连续孔结构和光滑且致密的骨架(40℃, 图 4(b)); 当温度进一步升高时, 骨架变得粗大不均匀, 可以观察到骨架上的颗粒(60℃和 80℃, 图 4(c)、(d))。当体系温度升高时, 聚合物 PEO 在醇水混合溶剂中的溶解度上升, 体系的相分离趋势加强。同时, 反应温度升高促进体系的水解和聚合过程, 加快体系凝胶。在较高的相分离趋势和较快的凝胶速率共同作用下, 由凝胶过程保留的相分离过渡态不

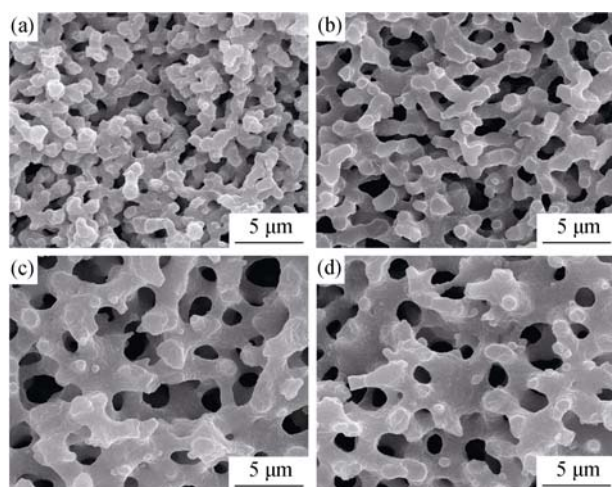


图 4 不同凝胶温度得到的钙铝石干凝胶的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of dried gels prepared at different gelation temperatures (a) 20℃; (b) 40℃; (c) 60℃; (d) 80℃

会产生明显的差别。20℃时凝胶时间过长, 试样凝胶后的骨架强度下降, 导致干燥时孔结构收缩, 得到相对致密的结构。试样在 60℃和 80℃凝胶时的形貌相似, 凝胶时间也较为接近, 这可能是因为反应温度过高时, 体系还未升温至该温度已凝胶。

2.4 大孔块体的热处理

对干凝胶块体形貌最佳的试样 CA03 在空气中进行热处理, 图 5 是试样 CA03 热处理前后的 XRD 图谱。热处理前的干凝胶是无定型的, 1000℃热处理后形成了钙铝石晶相 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{Cl}_2$ (PDF#45-磷 0568)。该物相不是纯钙铝石相 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, 这主要是由于使用了氯盐原料引起的, 氯离子进入钙铝石笼状结构中取代原有的“自由氧离子”, 形成更稳定的晶型^[31]。

图 6(a)、(b)分别是试样 CA03 热处理前后的宏观

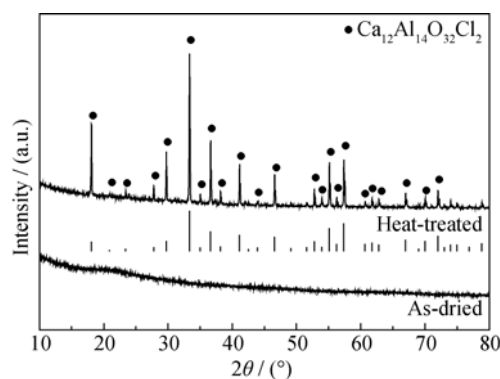


图 5 钙铝石试样 CA03 在 1000℃热处理前后的 XRD 图谱
Fig. 5 XRD patterns of sample CA03 before and after heat-treated at 1000℃

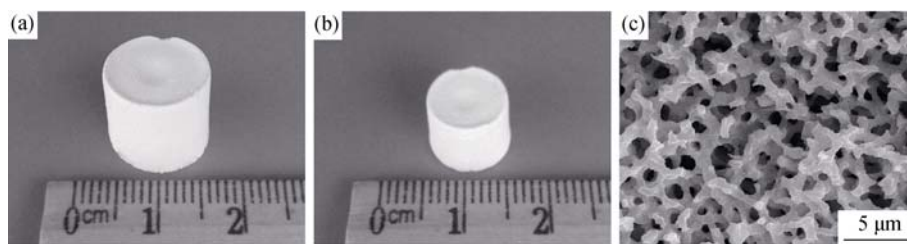


图6 试样CA03热处理前(a)和1000℃热处理后(b)的宏观形貌和(c)热处理后的SEM照片

Fig. 6 Appearance of sample CA03 (a) before and (b) after heat-treatment at 1000°C; (c) SEM image of sample CA03 after heat-treatment at 1000°C

形貌,图6(c)是CA03热处理后的SEM照片。可以看出,干燥后的钙铝石块体呈白色,表面无明显裂纹;热处理后的钙铝石块体较热处理前有明显的收缩,但仍保持均匀无裂纹的白色块体。热处理后的钙铝石微观形貌显示,热处理完整地保留了原有的共连续结构。共连续骨架产生了收缩,变得更加光滑和致密,大孔结构基本没有变化。

图7是压汞法测试试样CA03热处理前后的大孔孔径分布,结果表明,热处理前后的块体均具有非常窄的孔径分布,根据Nakanishi的研究^[17],窄的孔径分布是体系凝胶过程中发生亚稳态分解相分离的结果。热处理前试样CA03的大孔孔径分布在1~2 μm,中位孔径为1.8 μm。热处理后块体的中位孔径有少量减小,孔径分布相对变宽,但孔容明显上升,这与SEM分析结果相符。由表观密度和孔体积计算得到热处理前后钙铝石块体的孔隙率分别为59.6%和73.0%。

3 结论

以无机盐二水氯化钙和六水氯化铝为原料,环氧丙烷为凝胶促进剂,聚氧化乙烯为相分离诱导剂,乙二醇为络合剂,甲酰胺为干燥控制化学添加剂,

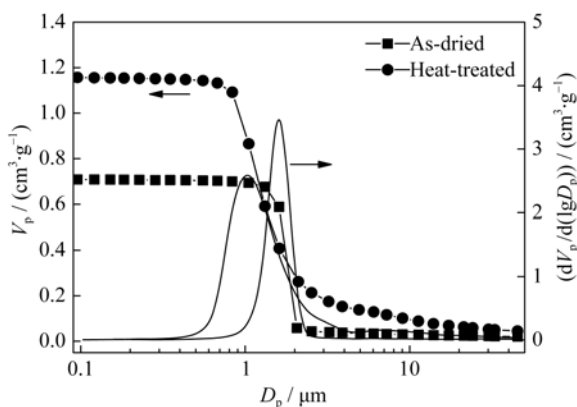


图7 热处理前后试样CA03的大孔孔径分布

Fig. 7 Macropore size distribution of sample CA03 before and after heat-treatment at 1000°C

通过溶胶-凝胶伴随相分离制备了大孔钙铝石块体。

1) PEO用量和溶剂中醇水比对大孔结构产生明显影响。在40℃凝胶温度下,使用0.200 g的PEO,3.00 mL乙醇和3.00 mL水的混合溶剂,可以获得具有共连续大孔结构的钙铝石块体。

2) 1000℃热处理后块体物相由无定型转变为钙铝石晶相,热处理并未破坏块体的大孔结构,但大孔孔径分布变宽,分布在1~2 μm,孔隙率上升至73.0%。热处理前后大孔块体均具有光滑且致密的共连续骨架。通过后续的还原处理,该大孔钙铝石块体材料有望在电化学领域得到广泛应用。

参考文献:

- [1] HOSONO H, ABE Y. Occurrence of superoxide radical ion in crystalline calcium aluminate $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ prepared via solid-state reactions. *Inorg. Chem.*, 1987, **26**(8): 1192–1195.
- [2] JEEVARATNAM J, GLASSER F P, GLASSER L S. Anion substitution and structure of $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1964, **47**(2): 105–106.
- [3] LI J, HUANG F, WANG L, *et al.* High density hydroxyl anions in a microporous crystal: $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+} \cdot 4(\text{OH}^-)$. *Chem. Mater.*, 2005, **17**: 2771–2774.
- [4] HAYASHI K, HIRANO M, MATSUSHI S, *et al.* J. Microporous crystal $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ encasing abundant O⁻ radicals. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**(5): 738–739.
- [5] HAYASHI K, MATSUSHI S, KAMIYA T, *et al.* Light-induced conversion of an insulating refractory oxide into a persistent electronic conductor. *Nature*, 2002, **419**: 462–465.
- [6] MIYAKAWA M, HAYASHI K, HIRANO M, *et al.* Fabrication of highly conductive $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ thin films encasing hydride ions by proton implantation. *Adv. Mater.*, 2003, **15**(13): 1100–1103.
- [7] MATSUSHI S, TODA Y, MIYAKAWA M, *et al.* High-density electron anions in a nanoporous single crystal. *Science*, 2003, **301**: 626–629.
- [8] TODA Y, MATSUSHI S, HAYASHI K, *et al.* Field emission of electron anions clathrated in subnanometer-sized cages in

- [Ca₂₄Al₂₈O₆₄]⁴⁺·4(e⁻). *Adv. Mater.*, 2004, **16**(8): 685–689.
- [9] LI Z, YANG J, HOU J G, *et al.* Is mayenite without clathrated oxygen an inorganic electride. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, **43**: 6479–6482.
- [10] SUSHKO P V, SHLUGER A L, HIRANO M, *et al.* From insulator to electride: a theoretical model of nanoporous oxide 12CaO·7Al₂O₃. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**(4): 942–951.
- [11] TODA Y, YANAGI H, IKENAGA E, *et al.* Work function of a room-temperature, stable electride [Ca₂₄Al₂₈O₆₄]⁴⁺·4(e⁻). *Adv. Mater.*, 2007, **19**: 3564–3569.
- [12] MATSUIISHI S, NOMURA T, HIRANO M, *et al.* Direct synthesis of powdery inorganic electride [Ca₂₄Al₂₈O₆₄]⁴⁺·4(e⁻) and determination of oxygen stoichiometry. *Chem. Mater.*, 2009, **21**: 2589–2591.
- [13] KURASHIGE K, TODA Y, MATSUIISHI S, *et al.* Czochralski growth of 12CaO·7Al₂O₃ crystals. *Cryst. Growth Design*, 2006, **6**(7): 1602–1605.
- [14] ZAHEDI M, RAY A K, BARRATT D S. Preparation and crystallization of Sol-Gel C12A7 thin films. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2008, **41**: 035404–035408.
- [15] NAKANISHI K, TANAKA N. Sol-Gel with phase separation hierarchically porous materials optimized for high-performance liquid chromatography separations. *Acc. Chem. Res.*, 2007, **40**(9): 863–873.
- [16] KITADA A, HASEGAWA G, KOBAYASHI Y, *et al.* Selective preparation of macroporous monoliths of conductive titanium oxides Ti_nO_{2n-1} (n = 2, 3, 4, 6). *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**: 10894–10898.
- [17] NAKANISHI K. Pore structure control of silica gels based on phase separation. *J. Porous Mater.*, 1997, **4**(2): 67–112.
- [18] HASEGAWA G, KANAMORI K, NAKANISHI K, *et al.* Facile preparation of hierarchically porous TiO₂ monoliths. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2010, **93**(10): 3110–3115.
- [19] KONISHI J, FUJITA K, OIWA S, *et al.* Crystalline ZrO₂ monoliths with well-defined macropores and mesostructured skeletons prepared by combining the alkoxy-derived Sol-Gel process accompanied by phase separation and the solvothermal process. *Chem. Mater.*, 2008, **20**(6): 2165–2173.
- [20] GASH A E, TILLOTSON T M, SATCHEL J H, *et al.* Use of epoxides in the Sol-Gel synthesis of porous iron(III) oxide monoliths from Fe(III) salts. *Chem. Mater.*, 2001, **13**: 999–1007.
- [21] GASH A E, SATCHEL J H, SIMPSON R L, *et al.* Strong akaganeite aerogel monoliths using epoxides: synthesis and characterization. *Chem. Mater.*, 2003, **15**: 3268–3275.
- [22] TOKUDOME Y, FUJITA K, NAKANISHI K, *et al.* Synthesis of monolithic Al₂O₃ with well-defined macropores and mesostructured skeletons via the Sol-Gel process accompanied by phase separation. *Chem. Mater.*, 2007, **19**(14): 3393–3398.
- [23] HASEGAWA G, ISHIHARA Y, KANAMORI K, *et al.* Facile preparation of monolithic LiFePO₄/Carbon Composites with well-defined macropores for a lithium-ion battery. *Chem. Mater.*, 2011, **23**: 5208–5216.
- [24] KIDO Y, NAKANISHI K, MIYASAKA A, *et al.* Synthesis of monolithic hierarchically porous iron-based xerogels from iron(III) salts via an epoxid-mediated Sol-Gel process. *Chem. Mater.*, 2012, **24**: 2071–2077.
- [25] GUO X Z, LI W Y, ZHU Y, *et al.* Macroporous SiO₂ monoliths prepared via Sol-Gel process accompanied by phase separation. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, 2013, **29**(3): 646–652.
- [26] GUO X Z, LÜLIN Y X, YANG H. Preparation of macroporous zirconia monoliths via Sol-Gel process accompanied by phase separation. *J. Chin. Ceram. Soc.*, 2014, **42**(1): 6–10.
- [27] GUO X Z, LI W Y, NAKANISHI K, *et al.* Preparation of mullite monoliths with well-defined macropores and mesostructured skeletons via the Sol-Gel process accompanied by phase separation. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2013, **33**(10): 1967–1974.
- [28] GUO X Z, NAKANISHI K, KANAMORI K, *et al.* Preparation of macroporous cordierite monoliths via the Sol-Gel process accompanied by phase separation. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2014, **34**: 817–823.
- [29] XU Z J, GAN L H, PANG Y C, *et al.* Preparation of Al₂O₃ bulk aerogels by non-supercritical fluid drying. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, 2005, **21**(2): 221–224.
- [30] SAEKI S, KUWAHARA N, NAKATA M, *et al.* Upper and lower critical solution temperatures in poly (ethylene glycol) solutions. *Polymer*, 1976, **17**(8): 685–689.
- [31] SUN J Q, GONG L, SHEN J, *et al.* Sol-Gel preparation of porous C12A7-Cl⁻ crystals. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, 2010, **26**(3): 795–798.