

三维有序大孔 Al_2O_3 制备的新方法及表征*

邬泉周 沈勇 李玉光

(中山大学化学与化学工程学院, 广州 510275)

摘要 以聚苯乙烯胶晶为模板, 用 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为前驱物, 使用柠檬酸为配体, 成功地制备了孔径为 250 ~ 350 nm 的三维有序大孔 Al_2O_3 材料. SEM 观察表明, 所得大孔材料孔结构规则排列, 孔与孔之间通过小孔相连, 形成了一个三维有序排列的蜂窝状结构. 实验发现, 以 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为前驱物, 加入柠檬酸可以防止团聚子的产生, 有利于三维有序结构的形成. 前驱物浓度在 $0.5 \sim 0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内均能得到较好的三维有序大孔结构. 在 $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 2 h 后, Al_2O_3 大孔材料仍能保持完整的规则孔结构特征, 表现出较高的热稳定性.

关键词: 三维有序大孔, Al_2O_3 , 聚苯乙烯胶晶
中图分类号: O643

大孔 ($\geq 50 \text{ nm}$) 金属氧化物作为过滤分离材料、催化剂载体、色谱载体、细胞固定载体等在工业上应用广泛. 许多化学化工过程和分离过程, 常常通过材料孔尺寸控制或扩散控制达到分子水平的筛分效应. 但传统制备工艺很难控制大孔结构, 得到的大孔材料孔径分布比较宽^[1]. 上世纪九十年代末, Imhof 和 Velev 等^[2-3] 分别用微乳法和胶晶模板法成功地制备了有序的大孔材料, 引起广泛注意. 尤其是用胶晶模板法制备三维有序大孔材料, 不仅具有一般大孔材料的物理化学特性, 而且因为它孔径分布窄, 孔道排列整齐有序, 用作分离及载体材料更具有选择性. 如果材料孔径控制在可见光波长范围, 在光学上用作光子晶体有着诱人的应用前景. 因此, 这种模板法被认为是制备三维有序大孔材料最有效的一种方法. 近几年来, 对三维有序大孔材料的研究备受人们的关注. 胶晶模板法主要按以下三步进行: 1) 制备有序排列的胶晶模板; 2) 往模板间隙内填充所需目标产物的前驱物; 3) 去掉模板得到产物. 现在使用最多的模板胶晶是聚苯乙烯 (PS) 胶晶^[3-6]、 SiO_2 胶晶^[7] 和 PMMA (polymethyl methacrylate) 胶晶^[8]. 由于大孔材料的形成是在模板间隙内发生的流体-固体转变过程, 因此, 能否制备出理想的三维有序大孔产物, 与前驱物的物理化学特性、浓度、流动性和操作条件等

因素有关. 目前, 制备三维大孔材料新方法仍在不断开发, 原料选择、配比和实验条件仍在不断改进和探索中.

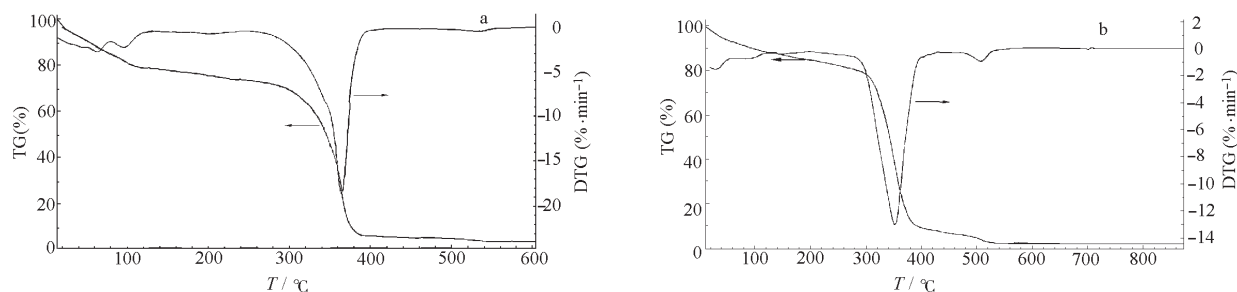
Al_2O_3 是工业上广泛使用的干燥剂、吸附剂、催化剂、催化剂载体及分离材料, 将 Al_2O_3 制成三维有序的大孔材料是十分有意义的课题. Bolland 等^[4] 用聚苯乙烯胶晶为模板, 用三仲丁醇铝为前驱物制备了具有三维有序大孔结构的 Al_2O_3 材料. 但用醇盐为铝源, 价格高, 且易受环境湿度的影响, 操作条件要求苛刻. Lei 等^[9] 以 AlCl_3 为前驱物, 用二次模板法制备了有序的大孔 Al_2O_3 , 即先以 SiO_2 胶晶为模板, 制备出有序大孔碳材料, 然后利用大孔碳为模板制备大孔 Al_2O_3 材料. 这种方法虽然原料比较便宜, 但制备过程比较复杂, 需要经过一次模板转换, 而且中间要用 HF 去除 SiO_2 模板.

本文以聚苯乙烯胶晶为模板, 采用廉价的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为铝源, 并用柠檬酸为螯合剂, 改善大孔骨架形成过程, 成功地制备出了具有三维有序大孔结构的 Al_2O_3 材料, 且其具有很高的热稳定性.

1 实验部分

1.1 试剂

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、柠檬酸、乙醇 (95%) 均为 AR 级试剂.

图 1 升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的样品热重曲线Fig. 1 TG curves of the samples at heating rate of $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

(a) sample A; (b) sample B

1.2 三维有序大孔 Al_2O_3 的制备及表征

直径在 600 nm 左右的聚苯乙烯微球胶晶按文献制备方法得到^[6].

前驱物溶液按是否加入柠檬酸配置成两种溶液: 将 0.01 mol $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于 10 mL 乙醇中, 搅拌溶解得无色透明溶液(I); 将 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和柠檬酸按等摩尔比混合后, 溶于乙醇, 配制浓度为 0.1、0.5、0.7 和 0.8 mol·L⁻¹ 的前驱物溶液(II). 将一定量的聚苯乙烯胶晶放置在布氏漏斗上, 在抽滤下将溶液滴加到胶晶上, 让其充分渗透进微球的间隙内, 然后在 60~70 °C 下干燥 1~2 h, 重复数次, 得干燥样品. 将所得样品置于管式炉内, 在空气气氛下缓慢升温至 300 °C, 恒温 5 h 以去掉聚苯乙烯模板, 然后再升至一定温度进行焙烧, 最后得 Al_2O_3 固体.

样品孔结构特征用日本电子 JSM-6330F 型场发射扫描电子显微镜和日本 Hitachi 公司 S-520 扫描电子显微镜表征, 晶相分析是用日本理学电机 D/Max-IIIAX 射线(粉末)衍射仪(XRD)测定, TG 测定使用德国 Netzsch 公司 TG-209 热重分析仪, TG-IR 分析用德国 Netzsch 公司 TG-209 和 Bruker 公司 Victor™-22 红外光谱联用仪, 积碳含量由德国 Elementar 公司的 Vario EL CHNS-O 元素分析仪测定.

2 结果与讨论

2.1 热重及热重-红外分析

TG 及 TG-IR 分析是在空气气氛下, 在 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率的条件下进行. 图 1(a) 和 1(b) 分别是用同体积摩尔浓度的溶液(I)和溶液(II)滴加 3 次所制备的样品 A 和 B 的热重曲线. 可以看到, 在 280 °C 前是缓慢失重, 失重率大约 20% (w), 主要是表面水、结构水、溶剂、 HNO_3 和硝酸根分解产物

(NO_2 、 N_2O 和 NO)^[10] 的挥发和未配位柠檬酸的氧化分解; 280~390 °C 快速失重是 PS 的氧化分解, 失重率约为 70%. 在 390 °C 时, 样品 A 和样品 B 的残留量各为 5.84% 和 10.7% (w), 表明样品 B 残留量较高; 390 °C 以后, 样品 B 失重加快. 两者热重曲线最显著的差别是: 样品 B 在 458~520 °C 有一个显著的失重峰, 失重率达 2.6% (w).

对前驱物溶液(II), 经 60 °C 烘干后进行了 TG-IR 分析, 图 2 是 TG-IR 分析结果, 可以看到, 在 480 °C 附近, IR 检测到很强的 CO_2 吸收峰, 这说明失重由柠檬酸铝的氧化分解所致. 陈忠等^[11]在用柠檬酸铝制备纳米 Al_2O_3 的研究中, 用 DTA 分析观察到在 473 °C 处有类似的放热峰. 550 °C 以后, 两个样品已基本恒重.

2.2 柠檬酸对形成三维大孔结构的影响

图 3(a) 是样品 A 经 600 °C 焙烧 8 h 后所得产物的 SEM 图. 由图可见, 用溶液(I)制得的 Al_2O_3 材料能得到大孔骨架, 但三维骨架结构较差, 在孔结构破裂处发现有圆形及椭圆形的团聚粒子. 热重分析表明, 550 °C 焙烧后样品已基本恒重, 说明那些团聚粒子为 Al_2O_3 团聚体. 这些团聚粒子的确切形成过程还不很清楚, 可能与 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 热分解

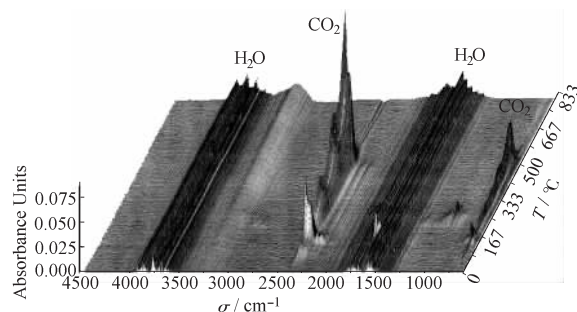


图 2 由前驱物溶液(II)所得样品的 TG-IR 谱图

Fig. 2 TG-IR image of the sample obtained from the precursorsolution (II)

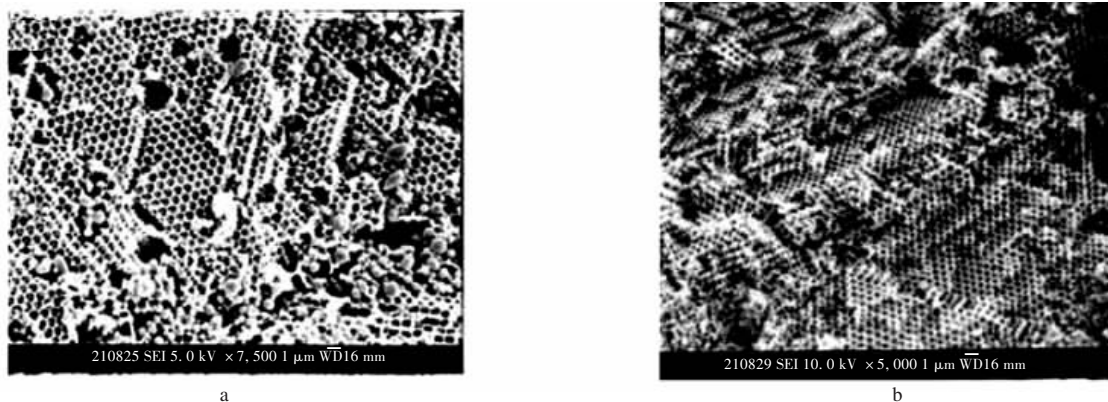


图3 分别用同浓度前驱物溶液(I)和(II)制备的大孔 Al_2O_3 的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of the macroporous Al_2O_3 obtained by using different precursor solution (I) and (II) for the same concentration

(a) solution (I); (b) solution (II)

过程密切相关。 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 在 73.5°C 熔化, 加热至 $130 \sim 135^\circ\text{C}$, 分解为硝酸和碱式硝酸铝 $\text{Al}(\text{OH})_x(\text{NO}_3)_y (x + y = 3)$, 加热至 500°C 以上分解为 Al_2O_3 和氮的氧化物^[12]。Pacowska 等^[10]用 TG、DTA、MS、IR 等技术对 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 热分解过程进行了详细研究, 发现这一过程中伴随着熔化及一系列的脱水、脱硝酸根、水解和脱羟基过程。在 170°C 以上即发生由水解产生的碱式硝酸铝脱羟基化作用, 从 IR 谱可观察到 200°C 处理后的样品有显著 NO_3^- 吸收峰, 400°C 处理后, 仍可检测到这个吸收峰。可以推测, 在 300°C 时, PS 氧化分解生成大量水, 碱式硝酸铝进一步水解。在后续热处理中, 带羟基的小粒子间脱羟基化聚合, 并可能进一步烧结形成较大球型的粒子。

图 3(b) 是样品 B 经 800°C 焙烧 8 h 后所得产物的 SEM 图。可以观察到, 经高温长时间焙烧, 产

物仍具有良好的三维大孔骨架, 并在大面积范围内都未发现有团聚粒子。说明柠檬酸的加入改善了 Al_2O_3 三维大孔结构形成过程。柠檬酸是一种含硬碱 O^- 的配位体, 能和“硬酸” Al^{3+} 离子形成稳定的柠檬酸铝螯合物。柠檬酸含有四个供氧基, 有多种配位可能性, NMR 研究已经表明, 在酸性 ($\text{pH} < 3$) 条件下, 主要以单核络合物 $[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)]^+$ 和 $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$ 存在, 在 $\text{pH} = 4 \sim 9$ 时, 以热力学最稳定的三聚体形式存在^[13]。本工作的 TG 和 TG-IR 结果表明, 柠檬酸铝直至 458°C 才开始氧化分解。这意味着, 在 300°C PS 氧化分解过程中, 柠檬酸铝螯合物未发生分解, 仍然保留原来的状态。陈忠等^[11]利用柠檬酸铝的特性, 制备出纳米 Al_2O_3 。本工作进一步表明, 加入柠檬酸避免粒子团聚, 有利于三维规则排列大孔结构的形成。本文以下所制备的三维有序大孔 Al_2O_3 样品均选择溶液 (II) 为前驱物溶液。

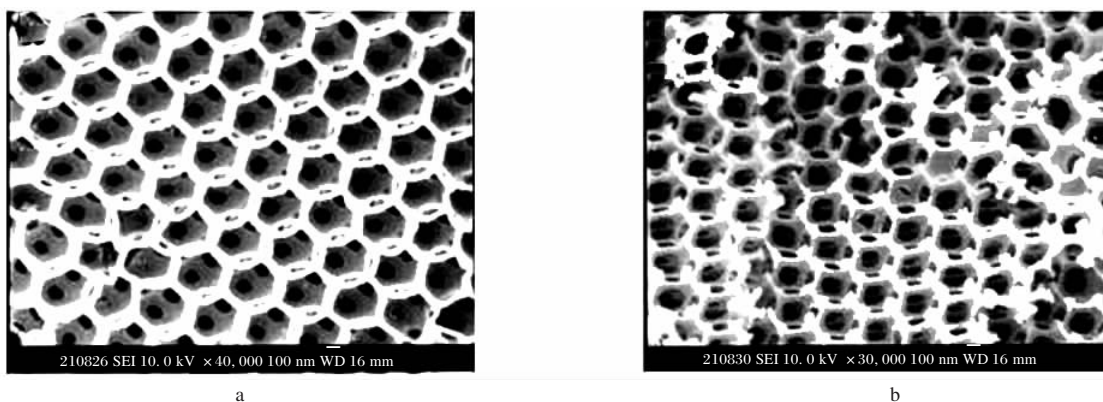


图4 大孔 Al_2O_3 的 SEM 图

Fig. 4 SEM images of macroporous Al_2O_3

(a) $0.7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ precursor, dropped 3 times, calcined at 800°C for 8 h; (b) $0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ precursor, dropped 3 times, calcined at 800°C for 8 h

表 1 不同制备参数对大孔结构的影响

Table 1. Effect of the preparation parameters on the structure of the macroporous Al_2O_3 materials

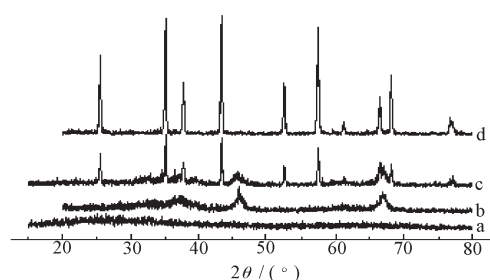
No.	$\frac{c}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}$	Drop time (time)	$T_{\text{calcinations}}/^\circ\text{C}$	$t_{\text{calcinations}}/\text{h}$	$d_{\text{pore}}/\text{nm}$	Shrinkage extent (%)	XRD phase
Sample 1	0.1	1	600	8	—	—	Amorphous
Sample 2	0.1	3	600	8	~ 290	~ 52	Amorphous
Sample 3	0.5	3	600	8	250 ~ 310	48 ~ 58	Amorphous
Sample 4	0.5	3	800	8	~ 250	~ 58	γ - Al_2O_3
Sample 5	0.7	3	800	8	~ 340	~ 44	γ - Al_2O_3
Sample 6	0.8	3	800	8	~ 350	~ 42	γ - Al_2O_3
Sample 7	0.8	3	1100	2	270 ~ 300	50 ~ 55	δ , θ - Al_2O_3
Sample 8	0.8	3	1200	2	—	—	θ - Al_2O_3

2.3 前驱物浓度对形成三维大孔结构的影响

前驱物溶液浓度对形成三维大孔结构是重要影响因素之一。实验结果表明,以 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的前驱物溶液浓度滴加一次,前驱物在模板间隙中沉积量太少,不足以形成大孔结构骨架。增加滴加次数可以弥补浓度低的不足,如滴加三次,能形成大孔骨架,但仍未能形成大尺度的三维有序结构。增大沉积量的另一有效方法是增大前驱物溶液的浓度。本研究表明,前驱物浓度在 $0.5 \sim 0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围能得到三维有序的大孔结构。

图 4(a)和(b)分别是浓度为 $0.7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的前驱物滴加 3 次所得样品的 SEM 照片。由照片可见,大孔孔结构规则排列,孔与孔之间有孔相通,形成了一种三维有序的蜂窝状结构,此结构可认为是具有面心立方结构的聚苯乙烯胶晶的翻版,原来胶晶的位置变为空腔。图 4(a)是面心立方结构的(111)面,图 4(b)是面心立方结构的(100)面。可以看出,空腔通过小孔相连,形成纵横交错孔道。图 4(b)显示,孔结构不甚完整,孔壁厚度不很均匀,这可能是浓度偏高,粘度较大,滴加过程容易发生局部积聚,较难在模板间隙内达到均匀分布的缘故。从 SEM 图中还测出孔壁的厚度约在 $37 \sim 50 \text{ nm}$ 之间。

比较所得大孔材料的孔径(相邻大孔中心与中心间的距离)与模板聚苯乙烯微球的直径可以发现,不同浓度所制备样品的孔径有不同程度的收缩,如表 1 所示。前驱物浓度在 $0.1 \sim 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 内,孔径收缩约为 $48\% \sim 58\%$,前驱物浓度为 $0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,孔径收缩约为 42% 。说明在一定范围内增大前驱物的浓度可以减小收缩率,因为高浓度前驱物在模板间隙内沉积量比低浓度大。比较文献

图 5 大孔 Al_2O_3 XRD 晶相分析图谱Fig. 5 Powder XRD patterns of the macroporous Al_2O_3

(a) and (b) calcined at 600°C and 800°C for 8 h, respectively; (c) and (d) calcined at 1100°C and 1200°C for 2 h, respectively

结果,我们样品的孔径收缩率明显比用金属醇盐溶胶-凝胶法制备的样品大一些^[4],但是,与 Zhang 等^[4]用 EDTA 作为配体所制备的稀土大孔材料的孔径收缩率相当,说明不同分子大小的配体热分解对孔径收缩有显著影响。

2.4 焙烧温度对孔结构和 Al_2O_3 晶型的影响

焙烧目的在于去掉聚苯乙烯模板,同时使柠檬酸铝转化成具有一定晶型的氧化铝。升温速率过大,将产生大量气泡不利于规则大孔的形成^[5],本实验选择升温速率 $< 5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,并根据热重分析结果,在 300°C 时恒温 5 h,以缓慢燃烧去掉聚苯乙烯模板。样品经 600°C 进一步焙烧 8 h 后,只有痕量积碳检出 ($w < 0.8\%$),产物 Al_2O_3 呈蓝色及白色, XRD 测定结果(图 5)表明,此时得到的 Al_2O_3 为无定形。产物经 800°C 焙烧 8 h 后,呈白色,此时晶型转为 γ 型。经 1100°C 焙烧 2 h 后,晶型转为 θ 型,并有 δ 型存在,同时仍能保持较好的规则大孔结构,表现出高的热稳定性。经 1200°C 焙烧 2 h 后,

Al₂O₃ 仍为 θ 型, 但大孔孔壁完全破坏. 本方法制备的大孔 Al₂O₃ 样品比 Vaudreuil 等^[15]用三仲丁醇铝制得的大孔 Al₂O₃ 的热稳定性高, 他们制备的大孔 Al₂O₃ 在 1 000 °C 焙烧 2 h 孔结构就完全破坏.

References

- 1 Wang, D. ; Caruso, R. A. ; Caruso, F. *Chem. Mater.*, **2001**, **13**: 364
- 2 Imhof, A. ; Pine, D. J. *Nature*, **1997**, **389**: 948
- 3 Velev, O. D. ; Jede, T. A. ; Lobo, R. F. ; Lenhoff, A. M. *Nature*, **1997**, **389**: 447
- 4 Holland, B. T. ; Blandford, C. F. ; Do, T. ; Stein, A. *Chem. Mater.*, **1999**, **11**: 795
- 5 Yan, H. ; Blandford, C. F. ; Holland, B. T. ; Smyrl, W. H. ; Stein, A. *Chem. Mater.*, **2000**, **12**: 1134
- 6 Shen, Y. ; Wu, Q. Z. ; Li, Y. G. *Chin. J. Catalysis*, **2002**, **23**: 179
[沈 勇, 邬泉周, 李玉光. 催化学报 (*Cuihua Xuebao*), **2002**, **23**: 179]
- 7 Zakhidov, A. A. ; Baughman, R. H. ; Iqbal, Z. ; Cui, C. ; Khayrullin, L. ; Dantas, S. O. ; Marti, J. ; Ralechenko, V. G. *Science*, **1998**, **282**: 897
- 8 Yan, H. ; Blandford, C. F. ; Lytle, J. C. ; Carter, B. ; Smyrl, W. H. ; Stein, A. *Chem. Mater.*, **2001**, **13**: 4314
- 9 Lei, Z. ; Li, J. ; Ke, Y. ; Zhang, Y. ; Zhang, H. ; Li, P. ; Xing, J. *J. Mater. Chem.*, **2001**, **11**(12): 2930
- 10 Pacewska, B. ; Keshr, M. *Thermochimica Acta*, **2002**, **385**: 73
- 11 Chen, Z. ; Yang, S. Q. ; Jiang, H. Y. *Inorganic Chemicals Industry*, **1997**, **4**: 10 [陈 忠, 杨松青, 蒋汉瀛. 无机盐工业 (*Wujiyan Gongye*), **1997**, **4**: 10]
- 12 Chen, G. R. *Encyclopaedia of Chemical Industry*. Beijing: Chemical Industry Press, 1996: 966 [陈桂荣. 化工百科全书. 北京: 化学工业出版社. 1996: 966]
- 13 Feng, T. L. ; Gurian, P. L. ; Healy, M. D. ; Barron, A. R. *Inorg. Chem.*, **1990**, **29**: 408
- 14 Zhang, Y. G. ; Lei, Z. B. ; Li, J. M. ; Lu, S. M. *New J. Chem.*, **2001**, **25**: 1118
- 15 Vaudreuil, S. ; Bousmina, M. ; Kaliaguine, S. ; Bonneviot, L. *Microporous and Mesoporous Mater.*, **2001**, **44-45**: 249

A New Route to Fabricate Highly Ordered Three-dimensional Macroporous Al₂O₃*

Wu Quan-Zhou Shen Yong Li Yu-Guang

(*School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-Sen (Zhongshan) University, Guangzhou 510275*)

Abstract Using low-cost Al(NO₃)₃ · 9H₂O as raw material and citric acid as chelator, highly ordered three-dimensional macroporous (3DOM) Al₂O₃ with pore size of 250 ~ 350 nm has been successfully fabricated by a template method in which polystyrene colloidal crystal with diameter of about 600 nm were used as template. The TGA, TG-IR and SEM observations show that adding citric acid is in favor of forming the three-dimensional ordered structure since it can avoid forming agglomerated particles during heat treatment. Within the range of 0.5 ~ 0.8 mol · L⁻¹ of the precursor concentration, the Al₂O₃ samples obtained are highly ordered three-dimensional macroporous materials, and such macroporous structure is maintained up to 1 100 °C, showing a high thermostability.

Keywords: Three-dimensional ordered macropore, Al₂O₃, Polystyrene colloidal crystal