

以无机铝盐为前驱体用溶胶凝胶法合成中孔氧化铝

郝志显* 刘辉 郭彬 李红
张佳伟 甘礼华 徐子颀 陈龙武

(同济大学化学系, 上海 200092)

摘要: 以水合硝酸铝($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)为前驱体, 通过乙醇介质中环氧丙烷的开环反应促使形成了透明的块状氧化铝凝胶. 凝胶在常压下干燥并于 700 °C 焙烧后得到中孔无定型氧化铝. 通过改变环氧丙烷的加入量实现了氧化铝孔径和孔体积等宏观结构性能的调节. 用扫描电镜(SEM)、傅立叶变换红外光谱(FT-IR)和差热分析(DTA)等方法对样品进行了表征. 由于合成中存在环氧丙烷开环产物作为液体模板剂的造孔作用, 在氧化铝凝胶中造成了孔分布曲线具有双峰分布的墨水瓶状孔. 反应过程中 pH 值的测定和红外光谱的表征结果都证明环氧丙烷是一种很好的质子消耗剂, 其开环促使铝离子水解聚合并形成凝胶网络结构. 同时根据表征结果对环氧丙烷参与的溶胶凝胶氧化铝的合成机理进行了探讨.

关键词: 溶胶凝胶法; 介孔氧化铝; 环氧丙烷

中图分类号: O647

Sol-Gel Synthesis of Alumina Using Inorganic Salt Precursor

HAO Zhi-Xian* LIU Hui GUO Bin LI Hong
ZHANG Jia-Wei GAN Li-Hua XU Zi-Jie CHEN Long-Wu
(Department of Chemistry, Tongji University, Shanghai 200092, P. R. China)

Abstract: A simple procedure based on gelatification, promoted by the ring-opening reaction of propylene oxide, was proposed for the synthesis of alumina, in which hydrated aluminium nitrate ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) was mixed with propylene oxide and gelated in ethanol solvent. After being dried and calcined under air atmosphere, a kind of amorphous alumina with a well-defined mesopores structure was obtained. The samples were characterized by BET, SEM, FT-IR, and DTA. The results of liquid nitrogen adsorption indicated that two clear peaks appeared in the pore size distribution of each sample, whereas the larger pores were inkbottle-like. The average pore size of the alumina could be controlled by tuning the molar ratio of propylene oxide to aluminium nitrate over a range of pore diameters from 2.8 to 6.0 nm. The mechanism of the gelatification was finally proposed according to the characterizations. Both pH detection and FT-IR results demonstrated that propylene oxide indeed acted as an irreversible proton scavenger that induced inorganic aluminium ions to undergo hydrolysis and condensation to form the aluminium oxide framework.

Key Words: Sol-gel method; Mesoporous alumina; Propylene oxide

由于氧化铝具有耐高温、耐腐蚀和良好的绝缘性能等优点, 其在催化工业、电子工业、生物医药、陶瓷、涂料以及光学材料等许多领域都获得了广泛的应用. 作为催化材料氧化铝可用于负载金属、金属氧化物以及酸碱等催化活性组分. 特别由于氧化铝具有良好的稳定性和较大的比表面积, 常常被用

于重要的工业催化加氢和氧化反应中. 但因制备方法的差异, 工业上使用的氧化铝载体往往孔分布范围较宽, 这对反应物料的传输以及反应产物的选择都有不利的影响, 因此合成孔径分布均匀以及可调的氧化铝对于开发新型催化剂具有重要意义.

将铝源前体制成凝胶, 进一步焙烧后得到氧

Received: August 10, 2006; Revised: October 19, 2006. English edition available online at www.sciencedirect.com

*Corresponding author. Email: haozhixian@mail.tongji.edu.cn; Tel: +8621-65982654-806.

国家自然科学基金(29973029, 20473057)和上海市科委纳米专项(0352nm094)资助项目

化铝载体,是均匀孔径氧化铝制备方法的一种很好的选择.自1975年Yoldas首次合成氧化铝凝胶材料以来^[1],溶胶凝胶法制备多孔氧化铝材料一直受到人们广泛的关注^[2-7].这些方法多数以铝的金属醇盐作为前驱体在催化剂的作用下水解聚合后形成凝胶.但金属醇盐具有较高的反应活性,对水、热和光等物理条件比较敏感,因此不宜存储,同时水解和缩聚过程不易控制,特别是金属纯盐原料价格昂贵,这些缺点在很大程度上降低了人们以实用为目的研究溶胶凝胶法合成氧化铝的兴趣.

近年来,Gash等人^[8]用无机金属盐前驱体乙醇溶液中加入有机环氧化合物的方法来合成氧化物溶胶凝胶取得了成功.作为一种普遍适用的方法可用于许多金属氧化物的制备,其中有机环氧化物参与的开环反应起到了关键性的作用^[9].本文以水合硝酸铝($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)作为前驱体,以乙醇介质中加入的环氧丙烷作为诱导剂,将得到的凝胶经过700℃焙烧后得到孔分布曲线呈双峰结构的介孔氧化铝.对改变环氧丙烷/硝酸铝摩尔比调变氧化铝的孔径和比表面积进行考察.

1 实验部分

1.1 试剂

制备介孔氧化铝的主要药品和试剂: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (分析纯,≥99.0%,上海振欣试剂厂);无水乙醇(分析纯,≥99.7%,上海振兴化工一厂);环氧丙烷(化学纯,沸程33-35℃,国药集团化学试剂有限公司).

1.2 制备过程

室温下于250 mL烧杯中加入8.04 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和40.0 mL无水乙醇,磁力搅拌使硝酸铝完全溶解.加入一定量的环氧丙烷搅拌均匀后用塑料薄膜密封静置,并观察凝胶反应过程.反应混合物在大约5 min后形成稳定的乳白色半透明凝胶,同时伴随大量反应热放出.室温下将凝胶产物静置老化两天后捣碎转入70℃烘箱中干燥两天,然后在马弗炉中焙烧.焙烧过程分段控制升温,在室温到400℃之间升温速率为 $2\text{℃} \cdot \text{min}^{-1}$.180℃时样品中有机物剧烈分解,生成大量刺激性气体,同时样品变成黄色或桔黄色.由于考虑到450-500℃范围可能存在的晶型转变^[10]或有机物焙烧对样品物理化学性能的影响,选择 $1\text{℃} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率从400℃升温至550℃.最后直接升温至650℃保持1 h,此时样品变成白

色,再升温至700℃保持1 h得到稳定的白色氧化铝固体粉末.

1.3 表征

在Micromeritics Tristar 3000表面和孔径分析仪上对材料的表面积及孔分布进行测定;红外光谱用溴化钾压片法在Thermo Nicolet NEXUS型傅立叶变换红外光谱仪上测定;差热分析在上海天平仪器厂CDR-1型差热分析仪上进行;用FEI Quanta 200 FEG场发射扫描电镜(10 kV)以环境扫描模式(ESEM)对凝胶材料进行形貌分析.

2 结果与讨论

2.1 BET测定

凝胶样品在700℃焙烧处理后,分别于90℃和300℃抽真空脱气1 h和2 h,然后进行液氮吸附-脱附分析.图1是氧化铝比表面积随环氧丙烷/硝酸铝摩尔比(以下简称“P/A摩尔比”)的变化关系曲线,可以看出当P/A摩尔比为6.0时氧化铝的比表面积约为 $90\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,但当P/A摩尔比从6.0升到6.5时氧化铝的比表面积突然增加到约 $300\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,此后随P/A摩尔比增加比表面积稍增高后基本维持在 $300\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 不变.

图2为氧化铝的孔体积和孔径随P/A摩尔比的变化关系曲线,当P/A摩尔比小于6.0时氧化铝的孔体积和孔径均较小,且接近常数,孔体积约为 $0.060\text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,孔径约为2.8 nm.当P/A摩尔比大于6.5时随P/A摩尔比的增加孔径急剧增大,从P/A摩尔比为6.5时的3.0 nm增加到P/A摩尔比为9.0时的6.0 nm,而孔体积则从P/A摩尔比为6.5时的

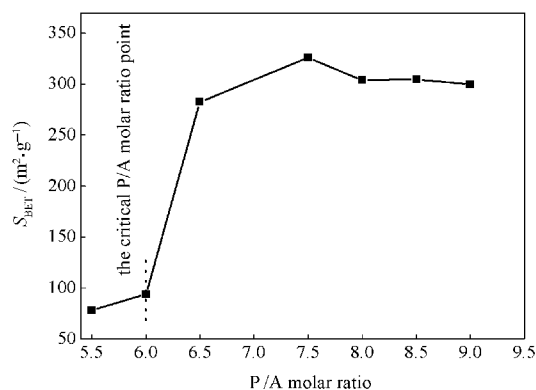


图1 介孔氧化铝比表面积随P/A摩尔比变化曲线

Fig.1 Specific surface area of the alumina as a function of the P/A molar ratio

P/A molar ratio: the molar ratio of propylene oxide to hydrated aluminium nitrate used in the reaction

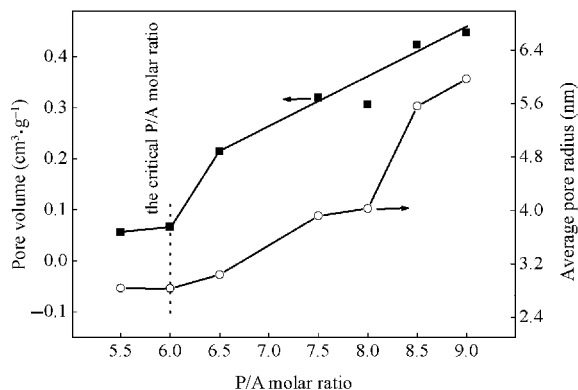


图2 介孔氧化铝孔体积与孔尺寸随 P/A 摩尔比变化曲线
Fig.2 Pore volume and size in the alumina as functions of the P/A molar ratio

0.20 cm³·g⁻¹ 直线增加到 P/A 摩尔比为 9.0 时的 0.45 cm³·g⁻¹. 这些都说明 P/A 摩尔比为 6.0 这一比例是制备较好结构性能介孔氧化铝的原料比分界线, 而环氧丙烷不仅仅是参与凝胶化反应的反应物, 它还在介孔氧化铝的形成中起着非常重要的造孔剂作用.

图 3 为不同 P/A 摩尔比条件下氧化铝样品的液氮吸附-脱附等温曲线. 当 P/A 摩尔比为 5.5 时吸附和脱附等温线完全重合, 但当 P/A 摩尔比大于 6.5 时出现了脱附和吸附等温线之间的滞后环, 且随 P/A 摩尔比增加这种滞后环越来越明显, 这种氮脱附滞后可能是氧化铝胶体粒子之间形成堆积介孔的孔口堵塞形成的. 根据 IUPAC 分类, 具有倒三角滞后环的吸附-脱附曲线属于 H2 型^[11]. 当 P/A 摩尔比从 6.5 增加到 8.5 时滞后环越来越接近直角三角型, 表明氧化铝的介孔为开口小体积大的墨水瓶状孔^[12-14],

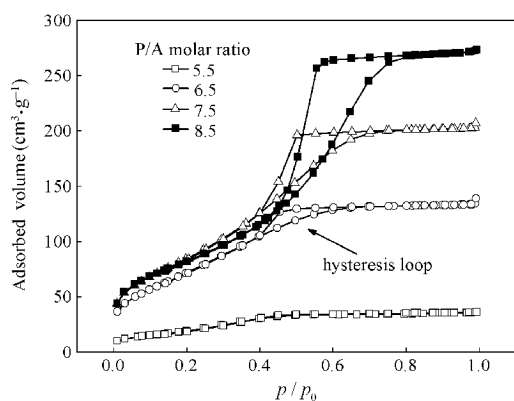


图3 不同 P/A 摩尔比制得的介孔氧化铝的液氮吸附脱附曲线

Fig.3 Liquid nitrogen adsorption/desorption isotherms of the alumina prepared with different P/A molar ratios

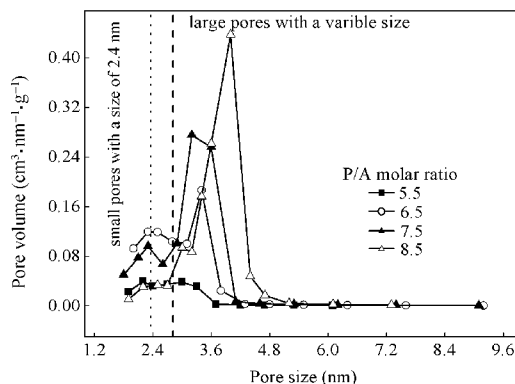


图4 不同 P/A 摩尔比制得的介孔氧化铝的孔分布曲线
Fig.4 Pore size distributions of the alumina prepared with different P/A molar ratios

而 P/A 摩尔比升高时这种特征越来越突出.

图 4 为不同 P/A 摩尔比条件下从等温线脱附枝处理得到的孔径分布曲线. 当 P/A 摩尔比为 5.5 时孔分布范围宽且没有明显的最可几分布峰, 但当 P/A 摩尔比大于 6.5 时各样品的孔分布均表现为一种双峰结构. 随着 P/A 摩尔比的增加, 2.4 nm 处的较小孔的孔体积逐渐减小, 而较大孔的孔体积显著增加并向可几孔径增加的方向移动. 有趣的是小孔的最可几孔径值在 P/A 摩尔比变化中并没有发生变化, 但孔体积逐渐减小, 同时较大孔的孔体积和孔径均显著增加.

以上 BET 分析结果表明当 P/A 摩尔比大于 6.5 时随 P/A 摩尔比增加氧化铝的比表面积基本不变, 但孔体积却随环氧丙烷用量的增加显著增加, 直观的结果是将氧化铝中的小孔在等总面积条件下变成了大孔. 这表明两种孔的形成具有完全不同的机理, 我们推测两种孔之间可能存在某种内在因素决定的相互转化. 另外 P/A 摩尔比为 6.0 是一个明显的氧化铝宏观表面物理化学性能突变的比例, 也是凝胶反应所特有的一种临界摩尔比, 当大于这一临界比例时得到的氧化铝比表面积较大, 在本实验条件下接近于常数 300 m²·g⁻¹, 这时增加环氧丙烷的用量可以显著地提高氧化铝的孔径和孔体积, 但当小于这一比例时环氧丙烷对氧化铝的孔结构没有明显的影响.

2.2 SEM 测定

图 5 为 P/A 摩尔比 7.5 时制备的氧化铝样品放大 60000 倍的场发射扫描电镜照片, 其中插入图片放大 250 倍. 可以看出所得样品为块状独石形貌, 由大约 15 nm 的球形胶体颗粒堆积而成, 具有连续均

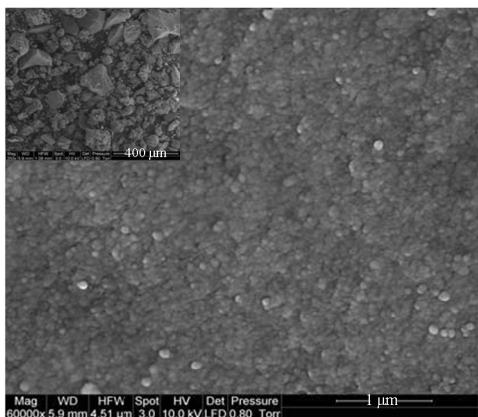


图5 P/A 摩尔比为 7.5 时制得的介孔氧化铝的 SEM 照片
Fig.5 The SEM images of sample prepared at a P/A molar ratio of 7.5

匀的网络结构. 显然在纳米颗粒之间形成了堆积孔, 而 BET 分析中的较大中孔可能是由环氧丙烷开环产物在堆积孔中的填充造成的. 类似的双孔结构在氧化硅中常常存在^[15], 但在氧化铝材料中并不多见.

2.3 FT-IR 图谱表征

在溶胶样品的凝胶过程中当环氧丙烷用量较大时由于凝胶的收缩会生成很少量的液体. 图 6 分别为以 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为原料, P/A 摩尔比 7.5 时凝胶收缩生成的液体, P/A 摩尔比为 5.5 和 9.0 时凝胶样品 70 °C 干燥后的 FT-IR 光谱图. 各谱图中 3600–3200 cm^{-1} 处的宽强吸收谱带为羟基的伸缩振动吸收, 由于羟基之间容易形成氢键, 不同程度的羟基缔合使羟基的伸缩振动表现为一种范围较宽的强吸收带, 这种羟基可以是未缩聚的铝羟基和环氧丙烷开环生成的碳羟基. 凝胶收缩生成液体的谱图中出现

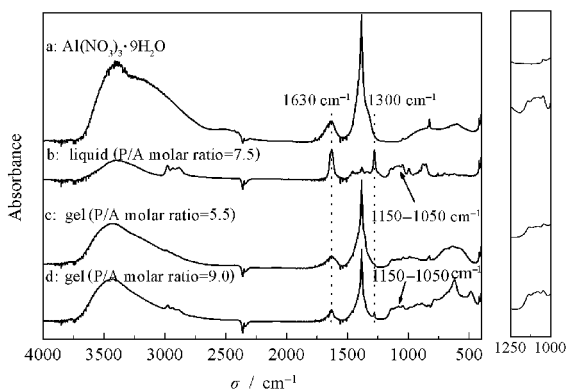


图6 硝酸铝及不同 P/A 摩尔比制得的介孔氧化铝样品的红外光谱图

Fig.6 FT-IR spectra of different samples

(a) precursor; (b) liquid from the gel with P/A molar ratio of 7.5; gels dried at 70 °C with different P/A molar ratios: (c) 5.5, (d) 9.0

了硝酸酯(RONO_2)的特征吸收, 1630 和 1300 cm^{-1} 处对应的谱峰分别归属于硝基($-\text{NO}_2$)中氮氧键的不对称和对称伸缩振动吸收, 这两个峰也能在 P/A 摩尔比为 9.0 的样品中看到, 由此可以证明硝酸铝中的硝酸根参与了开环反应. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 谱图中 1380–1350 cm^{-1} 处的强吸收峰来源于 NO_3^- 的伸缩振动, 这个峰在所有的凝胶样品中都有出现, 说明开环反应并没有消耗完 NO_3^- , 即使在 P/A 摩尔比为 9.0 的样品中也是如此. 而 1150–1050 cm^{-1} 处出现的吸收是饱和脂肪醚键的特征吸收, 这个峰带也能在 P/A 摩尔比为 9.0 的样品中看到, 表明环氧丙烷与水的开环反应产生的丙二醇也可能参与了进一步的开环反应从而形成醚键. 对照 P/A 摩尔比 5.5 和 9.0 时凝胶样品的红外光谱可以看出, 增加环氧丙烷用量, 硝酸酯中 $-\text{NO}_2$ 的伸缩振动吸收增强, 醚键 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动吸收峰也变得更明显.

2.4 DTA 表征

凝胶材料 70 °C 干燥后的差热分析如图 7 所示, 不同 P/A 摩尔比合成的样品均出现了三个温度范围的吸热峰. 约 100 °C 处弱吸热峰是物理吸附水的脱附峰. 200–300 °C 温度范围的吸热峰随环氧丙烷量的增加越来越强, 且分布越来越集中, 这种变化趋势和材料中较大堆积孔孔体积以及平均孔径逐渐增加的现象相对应(参见图 4 和 2). 考虑到该峰所处温度范围与环氧丙烷开环产生的多醇类有机产物沸点相近, 可以认为该峰对应于这些有机物的热分解, 同时关联该峰强度的变化与图 4 中较大中孔孔径和孔

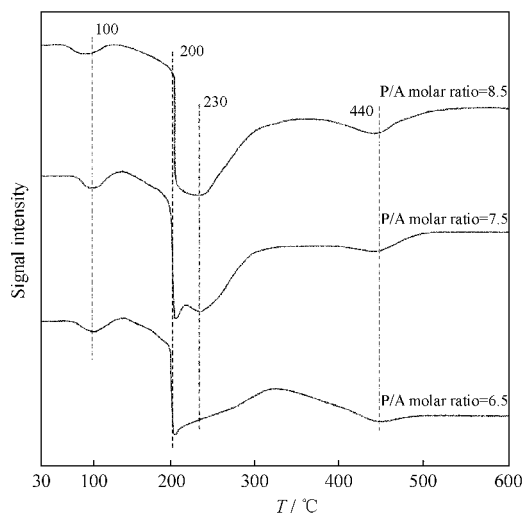
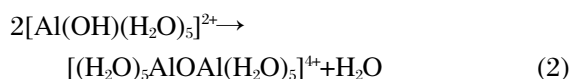
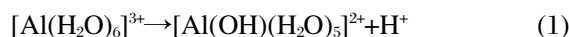


图7 不同 P/A 摩尔比制得的氧化铝干凝胶的 DTA 曲线
Fig.7 DTA curves of xerogel samples prepared with different P/A molar ratios

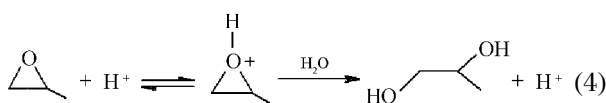
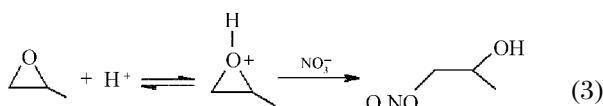
体积随环氧丙烷用量增加逐渐增大的趋势,推测该吸热峰对应于较大墨水状中孔中有机产物的热分解. 440 °C弱吸热峰温度一定,峰形相似,这和图4中2.4 nm较小孔的孔径不变相对应,又因为样品在此温度之前很难完全分解,推测该峰对应于较小中孔中有机物的分解. 另外薄水铝石晶相向 γ - Al_2O_3 转变温度为440 °C^[10],这一吸热峰也可能伴随一定程度氧化铝的晶型转化,但XRD分析没有发现明显的 γ - Al_2O_3 特征峰,因此可以认为700 °C焙烧的产物还是无定型氧化铝.

溶液中的水合铝离子可以看成一种酸,存在水解电离反应(1). 而羟基水合铝离子则可以发生进一步的缩合聚合反应(2),如下所示.



当然羟基水合铝离子 $([\text{Al}(\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{(3-n)+})$ 还可以发生进一步的水解电离反应,而羟基多聚铝离子同样可以发生更进一步的缩合聚合反应.

图6红外光谱的测定结果中1630和1300 cm^{-1} 处的吸收峰对应硝酸酯的硝基特征吸收,1150–1050 cm^{-1} 处出现的吸收为脂肪醚键伸缩振动吸收,另外羟基的伸缩振动出现在3600–3200 cm^{-1} . 推测溶液中发生了 NO_3^- 开环加成反应(3)和 H_2O 开环加成反应(4).



NO_3^- 开环加成反应消耗体系中的氢离子,使体系的pH值升高,而 H_2O (同时包括丙二醇等多羟基产物)开环加成反应不消耗体系中的氢离子,所以体系的pH值不变. 由于 NO_3^- 开环加成反应消耗体系中的氢离子促使铝离子的水解电离反应进一步进行,而 H_2O 开环加成反应消耗体系中的水加强了羟基铝离子的缩合聚合反应.

为了进一步考察环氧丙烷开环反应促使的铝离子的水解电离和缩合聚合反应,我们对凝胶化过程中体系的反应温度和pH值进行了测定,如图8所示. 反应开始到溶胶凝胶为止体系的温度急剧上升而pH值略有下降,这表明水解得到的羟基铝离子

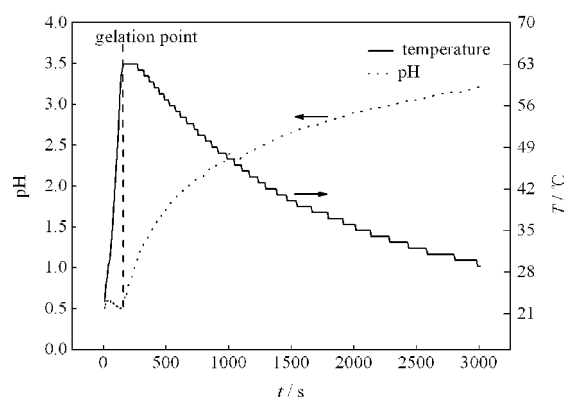


图8 凝胶化反应过程中pH值与温度随时间的变化曲线
Fig.8 pH value and temperature of the reaction mixture as functions of reaction time

或聚合铝离子具有略强的酸性,而生成水的羟基铝离子的缩合聚合反应适宜于在较强的酸性反应条件下进行,且pH值不变,这一铝离子的缩合聚合反应同时在pH不变的 H_2O 开环加成反应的进行中得到了加强,所以胶体粒子胶核的形成应该具有较高的聚合度.

胶体胶凝后体系的pH值开始逐渐升高,表明明显的消耗氢离子的 NO_3^- 开环加成反应在溶胶胶凝后缓慢进行,这一过程进行到两天以后体系的pH值基本稳定在6.4,从图6中红外光谱的测定结果可以看出即使在较高的环氧丙烷浓度条件下70 °C处理后的干凝胶中也仍然具有一定量的硝酸根离子. 因此可以设想胶体粒子由聚合度较高的胶核和水解度较差的胶壳组成,这种结构的胶体粒子在较低的温度下相互之间的结合较为松散.

环氧丙烷开环反应不仅导致了硝酸铝凝胶化反应的发生,它还在介孔氧化铝的制备中起到了造孔剂的作用. 本文所制备的氧化铝具有均匀双峰孔分布结构,由于乙醇溶剂或剩余的环氧丙烷在凝胶烘干过程中挥发导致凝胶收缩产生了较小的堆积孔,而较大的中孔即墨水状孔是因为70 °C烘干过程中溶剂挥发后开环反应形成的高沸点多醇类或醚产物的支撑造孔作用形成的,这种产物一直滞留在胶体的孔中直到200 °C以上分解为止,由于表面张力的作用形成了墨水状孔. 可以认为环氧丙烷不仅是硝酸铝凝胶化的诱导剂,其开环产物还是较大中孔形成的造孔剂,同时起到了液体模板剂的作用.

3 结论

本文以廉价的无机铝盐 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 作为前

驱体, 在无水乙醇反应介质中加入环氧丙烷, 通过溶胶凝胶法和常压干燥成功地合成了均匀双峰孔分布墨水瓶状孔的氧化铝凝胶. 所得凝胶 700 °C 热处理后为无定型氧化铝, 具有高比表面积(约为 $300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)、较大的孔体积(达到 $0.45 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)和均匀的孔分布(2.8–6.0 nm 范围内可调). 环氧丙烷参与消耗体系中的结晶水和硝酸根离子, 使体系的 pH 值升高, 从而使铝离子的水解趋于缓和, 其开环产物多醇或醚对最终氧化铝的孔径、孔体积以及孔的墨水瓶形状等起到了有效的调节作用.

References

- 1 Yoldas, B. E. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **1975**, **54**(3): 289
- 2 Assih, T.; Ayrat, A.; Abenoza, M. P. *J. Mater. Sci.*, **1988**, **23**(9): 3326
- 3 Rezgui, S.; Gates, B. C. *Chem. Mater.*, **1994**, **6**(12): 2386
- 4 Elaloui, E.; Pierre, A. C.; Pajonk, G. M. *J. Catal.*, **1997**, **166**(2): 340
- 5 Ji, L.; Lin, J.; Tan, K. L.; Zeng, H. C. *Chem. Mater.*, **2000**, **12**(4): 931
- 6 Bihan, L. L.; Dumeignil, F.; Payen, E.; Grimblot, J. *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **2002**, **24**(2): 113
- 7 Sanchez-Valente, J.; Bokhimi, X.; Hernandez, F. *Langmuir*, **2003**, **19**(9): 3583
- 8 Gash, A. E.; Tillotson, T. M.; Satcher, J. J. H.; Hrubesh, L. W.; Simpson, R. L. *J. Non-Cryst. Solids*, **2001**, **285**(1): 22
- 9 Gash, A. E.; Tillotson, T. M.; Satcher, J. J. H.; Poco, J. F.; Hrubesh, L. W.; Simpson, R. L. *Chem. Mater.*, **2001**, **13**(3): 999
- 10 Yao, N.; Xiong, G. X.; Sheng, S. S.; He, M. Y.; Yang, W. S. *J. Fuel Chem. Tech.*, **2001**, **29**: 80 [姚楠, 熊国兴, 盛世善, 何鸣元, 杨维慎. 燃料化学学报, **2001**, **29**: 80]
- 11 Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T. *Pure Appl. Chem.*, **1985**, **57**: 603
- 12 McBain, J. W. *J. Am. Chem. Soc.*, **1935**, **57**: 699
- 13 Broekhoff, J. C. P.; de Boer, J. H. *J. Catal.*, **1968**, **10**: 153
- 14 Ball, P. C.; Evans, R. *Langmuir*, **1989**, **5**: 714
- 15 Wang, X. Z.; Li, W. H.; Zhu, G. S.; Qiu, S. L.; Zhao, D. Y.; Zhong, B. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2004**, **71**: 87