

# 具有介孔孔壁的三维有序大孔氧化铝的制备与表征

王于栋<sup>1</sup>, 马波<sup>1</sup>, 杨卫亚<sup>2</sup>, 凌凤香<sup>2</sup>, 翁蕾<sup>1</sup>, 沈智奇<sup>2</sup>

(1. 辽宁石油化工大学, 辽宁抚顺 113001;

2. 中国石油化工股份有限公司抚顺石油化工研究院, 辽宁抚顺 113001)

**摘要:**以 260 nm 的聚苯乙烯胶体微球组装的胶体晶体作为模板, 采用硝酸铝为原料制备了  $\gamma$  晶相的三维有序大孔 (3DOM)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。首先将  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  溶解在体积分数 70% 的甲醇溶液中并填充到胶体晶体模板中, 然后取出模板室温干燥, 再用质量分数 10% 的稀氨水浸泡并干燥, 最后经 550°C 焙烧 3 h 得到 3DOM  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。所得材料具有三维有序的大孔孔道, 大孔之间由小窗口连通, 构成内部交联的大孔网络。3DOM  $\text{Al}_2\text{O}_3$  孔壁由 10 nm 左右的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米粒子组成, 形成丰富的介孔孔隙, 并使材料构成大孔/介孔多级孔道体系, 材料的 BET 比表面积达到 315  $\text{m}^2/\text{g}$ 。

**关键词:**氧化铝; 三维有序大孔; 介孔; 制备; 表征

**中图分类号:** TQ133.1; O614.3

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2011)03-0046-03

## Synthesis and characterization of three-dimensional ordered macroporous $\text{Al}_2\text{O}_3$ materials with mesoporous wall

WANG Yu-dong<sup>1</sup>, MA Bo<sup>1</sup>, YANG Wei-ya<sup>2</sup>, LING Feng-xiang<sup>2</sup>, WENG Lei<sup>1</sup>, SHEN Zhi-qi<sup>2</sup>

(1. Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China;

2. Fushun Research Institute of Petroleum and Petrochemical, SINOPEC, Fushun 113001, China)

**Abstract:** Three-dimensional ordered macroporous  $\text{Al}_2\text{O}_3$  materials (3DOM  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) with mesoporous wall are successfully synthesized using  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  as precursor and 260 nm polystyrene colloid crystal as template.  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  dissolved in 70% methanol solution, is filled in the voids of colloid crystal template. The impregnated template is dried at room temperature for 30 minutes. Then, the composites are infiltrated with 10% of ammonium hydroxide solution. At last, the template is removed through calcinations at 550°C for 3 hours. The resulted materials have three-dimensional ordered macroporous structure. At the same time, the macropores keep interconnected through small windows. The walls of 3DOM  $\text{Al}_2\text{O}_3$  are made up of nano-particles of about 10 nm diameter, which results into rich mesoporous and high surface area of 315  $\text{m}^2/\text{g}$ . The XRD spectrum of 3DOM  $\text{Al}_2\text{O}_3$  shows the sample consisting of polycrystal  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

**Key words:**  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 3DOM; mesoporous; synthesis; characterization

多孔  $\text{Al}_2\text{O}_3$  材料由于其良好的物理化学性质, 在催化剂、催化剂载体、吸附分离、色谱及酶固定化载体等方面被广泛应用。在上述化学化工和分离过程中, 对于大分子处理对象而言, 常常要求多孔材料具有较大的孔径尺寸来控制物料传质并达到相应水平的筛分效应。但传统多孔  $\text{Al}_2\text{O}_3$  制备方法很难控制材料的大孔结构, 所得到的大孔氧化铝材料孔径分布比较宽, 孔道的空间排列随机无序<sup>[1]</sup>。近年来, 一种以胶体晶体为模板制备三维有序大孔 (3DOM, Three-dimensionally Ordered Macroporous)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  材料的方法引起了研究者的广泛关注<sup>[2-5]</sup>。3DOM  $\text{Al}_2\text{O}_3$  具有三维有序的大孔孔道, 在实际应用过程中, 这种大的孔道可以有效降低传质阻力, 避免因反应物分子堵塞孔道而导致催化反应或分离效率

的损失。同时, 3DOM 材料内部三维交联的大孔网络极具开放性, 除具有良好的传质作用外, 在一定程度上可弥补其表观面积较小的缺陷。因此, 这种新型大孔  $\text{Al}_2\text{O}_3$  应用于大分子催化及分离材料具有独特的结构优势<sup>[6-7]</sup>。

Holland 等<sup>[8]</sup>以聚苯乙烯胶体晶体为模板, 用仲丁醇铝为铝前驱物制备了具有 3DOM 结构的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 但所用的铝的醇盐价格高, 且化学性质活泼, 因此制备过程较难控制; Lei 等<sup>[9]</sup>首先以  $\text{SiO}_2$  胶体晶体为模板制备了 3DOM 炭材料, 然后再以该炭材料为二次模板, 以  $\text{AlCl}_3$  为铝前驱物制备了 3DOM  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 虽然所用原料较为低廉, 但制备过程需要经过模板转换, 操作处理较为繁琐。此外, 根据一般的规律, 多孔材料随着孔径的增加, 比表面积会随之

收稿日期: 2010-11-22

作者简介: 王于栋 (1983-), 男, 硕士生; 马波 (1958-), 女, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事新型催化剂基础研究, 通讯联系人, 0413-6860808, mb6062@sohu.com。

降低。而适宜的比表面积是多孔材料一个重要的性能指标,因此,比表面积较小的 3DOM 材料在一些催化、分离等方面的应用会受到不同程度的限制。根据研究, Holland 和 Lei 等以上述方法制备的 3DOM  $\text{Al}_2\text{O}_3$  比表面积一般较小,难以满足对某些大分子处理对象的应用要求。笔者以聚苯乙烯胶体晶体作为模板,以硝酸铝为前驱物,制备了具有较高比表面积的 3DOM  $\text{Al}_2\text{O}_3$  材料。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

苯乙烯、过硫酸钾、对苯乙烯磺酸钠、甲醇、硝酸铝、氨水,均为分析纯。

### 1.2 聚苯乙烯胶体微球的制备及胶体晶体的组装

粒径为 260 nm 的聚苯乙烯胶体微球的制备参照文献[10]。将制备的聚苯乙烯胶体乳液以 1 500 r/min 的转速离心 36 h,去掉上层清液,室温下干燥后即得到胶体晶体模板。然后将模板在 100℃ 下热处理 5 min,使微球轻微烧结以增强模板的机械强度。

### 1.3 3DOM $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的制备

以体积分数 70% 的甲醇溶液为溶剂配制浓度为 1.25 mol/L 的硝酸铝溶液,将一定量的胶体晶体模板浸泡到该溶液中 30 min 之后,除掉多余的液体,然后将模板室温下干燥 30 min。再以质量分数为 10% 的氨水-甲醇混合液浸泡干燥后的模板 10 min,然后取出干燥。

将上述处理后的模板置于管式炉中,在通空气的条件下,以 1℃/min 的速度升温至 300℃,恒温 4 h,继续升温至 550℃,恒温 4 h,最后冷却到室温,得到 3DOM  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

### 1.4 表征方法

用日本电子 JEM 7500F 场发射扫描电镜 (SEM) 及日本电子 JEM 2100 高分辨透射电镜 (TEM) 观察样品形貌;以荷兰 Panalytical 公司 XPert Pro 多功能 X 射线衍射仪 (XRD) 分析样品物相;样品吸脱附等温线、比表面积及孔径分布采用美国麦克公司 ASAP2010M 物理吸附仪进行测定,以液  $\text{N}_2$  为吸附介质,温度 77 K。

## 2 结果与讨论

### 2.1 胶体晶体模板的形貌

达到一定浓度界限的单分散胶体微球在静电力的作用下,会自发组装成面心立方 (fcc)、体心立方

(bcc) 及六方最密堆积 (hcp) 等形式的胶体晶体。但由于 fcc 是热力学最稳态,因此,通过精密控制结晶过程,可以使 fcc 阵列占有绝对优势,从而能够获得 fcc 结构的胶体晶体<sup>[11-12]</sup>。然而,实验中也发现,即使是离心力下的快速组装, fcc 也是最为常见的形式。因此,离心法组装胶体晶体可应用于制备对有序性要求不甚苛刻的大孔材料,从而节省材料的制备时间。

图 1(a) 为聚苯乙烯胶体微球经离心组装形成的胶体晶体 SEM 图像。由于组装得到了约 2 cm 的大尺度胶体晶体,胶体晶体表面呈现出大范围 (111) 晶面,而且从图中点缺陷观察下层微球的排列,可以确定组装的胶体晶体为 fcc 堆积。图 1(b) 为 fcc 堆积的结构模型,理论计算可知, fcc 堆积具有 26% 的孔隙率,这些孔隙可作为制备 3DOM  $\text{Al}_2\text{O}_3$  所需的填充空间。

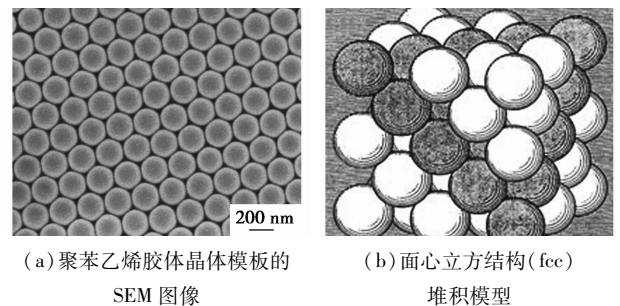
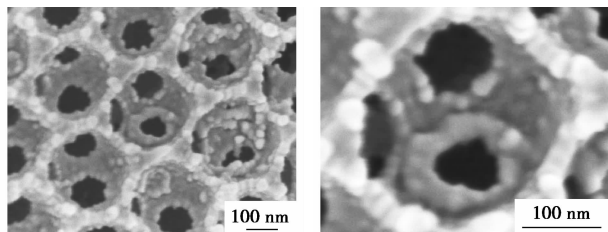


图 1 聚苯乙烯胶体晶体模板的 SEM 图像和面心立方结构 (fcc) 的堆积模型

### 2.2 3DOM $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的孔隙结构

图 2 是 3DOM  $\text{Al}_2\text{O}_3$  不同放大倍率的 SEM 图像。从图 2 可以看出,大孔基本呈规则的球形,结构较为完整,孔径约 230 nm,相对于微球尺寸,具有一定程度的收缩。大孔孔壁上没有明显的空洞出现,说明填充比较充分。大孔呈六方有序排列,而且由图 2 可以看到每个大孔底部有 3 个小窗口,证明这是一个 fcc 堆积层,其上下 2 层的配位数分别为 3,同层的配位数为 6,因此每个大孔通过 12 个小窗口与周围其他大孔连通,构成三维交联、开放的孔道体系。大孔间的小窗口是由于烧结使得微球之间产生融并,填充时溶胶难以占据融并面所致<sup>[13]</sup>。而图 3 所示的 3DOM  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的 TEM 图像也显示了典型的 (111) 晶面特征<sup>[14-15]</sup>。由上述孔道特征可以看出,该实验中所制备的多孔氧化铝较好地复制了聚苯乙烯微球胶体晶体的 fcc 结构,因此具有三维有序分布的大孔孔道。



(a) 低倍 SEM 图像 (b) 高倍 SEM 图像

图 2 不同放大倍率 3DOM Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 SEM 图像

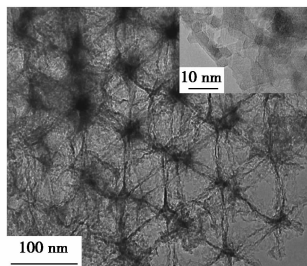
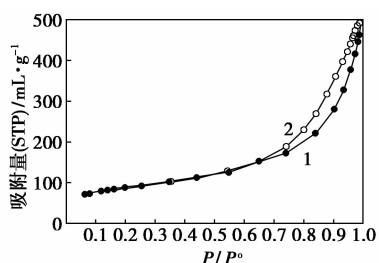


图 3 3DOM Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 TEM 图像及  
高分辨 TEM 图像(内插图)

此外,由图 2(b) 还可以明显看出,3DOM Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的孔壁由 10 nm 左右的小粒子堆积而成,而图 3 的高分辨 TEM 图像也证明了大孔氧化铝的孔壁由 10 nm 左右的小颗粒组成。这种现象是由于预先沉积在胶体晶体模板微球上的硝酸铝与氨水发生反应生成 Al(OH)<sub>3</sub> 沉淀,然后该沉淀在后继的焙烧过程转化为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。由于实验中所用氨水浓度较小,与硝酸铝接触为分子级别的接触,反应较为温和,所生成的胶体粒子尺寸很小,再加上 550℃ 较低的焙烧温度,因此氧化铝粒子未造成过大团聚,最终形成 10 nm 左右的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子。

经低温氮气吸附测试,材料的 BET 比表面积为 315 m<sup>2</sup>/g。图 4 为材料的低温氮气吸脱附曲线,可以看出,在较宽的 P/P<sup>0</sup> 范围内,吸脱附等温线较为平缓,而在 P/P<sup>0</sup> > 0.7,尤其是接近 1 时,吸附量急剧上升,并且出现了回滞环,说明了介孔的存在。BJH 孔径分布表现为以 10 nm 为中心的介孔分布。



1—吸附;2—脱附

图 4 3DOM Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 低温 N<sub>2</sub> 吸脱附等温线

尽管一般情况下多孔材料的比表面积随孔径的增大而减少,但由于该实验中制备的 3DOM Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 孔壁由纳米级微粒堆积组成,形成大量孔隙结构,这与普通高比表面积氧化铝的形态较为相似,所以具有较高的比表面积。因此,实验中制备的 3DOM Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 除具有三维有序、内部交联的大孔外,其孔壁由 10 nm 左右的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子组成,形成了丰富的介孔孔隙,故该实验中制备的 3DOM Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具有大孔/介孔多级孔道结构,这种多级孔道结构对于催化、吸附分离方面的应用具有重要意义。

### 2.3 3DOM Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的晶相结构

图 5 为样品的 XRD 谱图。谱图与立方相的 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS10-0425) 一致,没有明显的杂峰出现,说明产物较为纯净,同时,由图 3 的 3DOM Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的高分辨 TEM 图像可以看出,材料的孔壁由约 10 nm 的小晶粒组成,且方向各异,这说明实验合成的 3DOM 材料为多晶 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

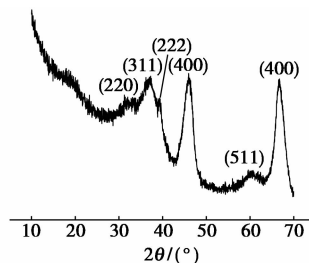


图 5 3DOM Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 XRD 谱图

## 3 结语

以 260 nm 的聚苯乙烯胶体微球组装的胶体晶体为模板,采用硝酸铝为铝前驱物制备了多晶 γ 晶相的 3DOM Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。所得 3DOM 材料大孔复制了胶体晶体的结构,所得大孔具有 fcc 的有序结构。大孔之间由小窗口连通,构成内部交联的大孔网络。3DOM Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 孔壁由 10 nm 左右的氧化铝纳米粒子组成,形成丰富的介孔孔隙,并使材料构成大孔/介孔多级孔道体系,其 BET 比表面积达到 315 m<sup>2</sup>/g。这种高比表面积具有多级孔道结构的 3DOM Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对于催化、吸附分离等方面的应用具有重要意义。

### 参考文献

[1] Wang D, Caruso R A, Caruso F. Synthesis of macroporous titania and inorganic composite materials from coated colloidal spheres: A novel route to tune pore morphology [J]. Chem Mater, 2001, 13: 364-371.

滴加质量分数为 10% 的硫酸钛溶液,同时用氨水调节 pH 恒定。反应结束后,取出四口瓶,静置冷却 30 min,抽滤,蒸馏水冲洗 2~3 次,烘干,煅烧。

#### 1.4 测试方法

用日立 SU-1510 钨灯丝扫描电镜观察空心玻璃微珠表面包覆二氧化钛前后的表面形态;按照 GB 1706-93 标准,采用金属铝还原法测试二氧化钛的含量,然后计算硫酸钛利用率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SEM 分析

一般情况下,钛离子的水解分为氢离子转移和胶体凝聚 2 个过程,生成沉淀要经历:运动单元 ( $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$ ) $\rightarrow$ 多核体(二核、四核钛离子) $\rightarrow$ 晶胚 $\rightarrow$ 晶核(数百钛离子集合体) $\rightarrow$ 晶体(二氧化钛沉淀)的过程<sup>[8-9]</sup>。在静电力、范德华力、氢键作用下,水解产物水合二氧化钛 ( $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) 在空心玻璃微珠表面沉积。由图 1(a)可见,空心玻璃原珠表面光滑,而未活化直接包覆的微珠表面粗糙,沉积的大部分二氧化钛晶体颗粒细小,包覆不均匀、不完全,样品外观灰度很高,见图 1(b)。这是由于未活化的微珠表面光滑、活性低、硅羟基含量少,造成  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  非均相成核困难,微珠表面沉积量少,硫酸钛的利用率偏低。

但玻璃微珠先经活化处理,再进行包覆,就可在其表面沉积大量二氧化钛,并且包覆层密实而且均匀,见图 1(c);从其局部放大图 1(d)可进一步看

出,沉积的二氧化钛颗粒均匀,包覆紧密,样品外观白度很高。这是由于微珠的主要成分为二氧化硅,用 NaOH 溶液处理可以打开 Si—O—Si 键<sup>[10]</sup>,形成的 Si—O 非桥氧键与偶联剂水解后的硅羟基进行了反应<sup>[11]</sup>。包覆时,偶联剂上未参与反应的胺基改变了微珠的电荷性能,在  $\text{pH} < 7$  下带正电。 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  在水中的等电点为 2.7 左右<sup>[9]</sup>,在  $\text{pH} = 4$  时带负电;与微珠静电吸引,可以改善沉积效果。同时胺基、硅羟基和多核钛离子间形成的大量氢键也进一步提高了  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  在微珠表面的沉积。由此

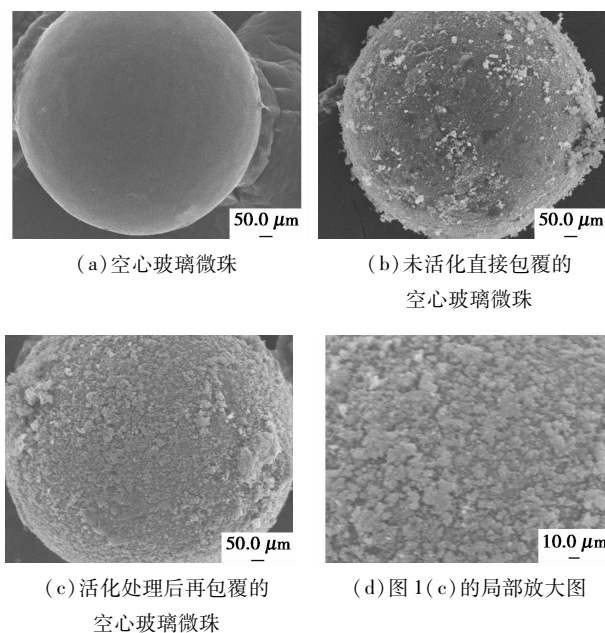


图 1 空心玻璃微珠的 SEM 形貌

(上接第 48 页)

[2] Imhof A, Pine D J. Ordered macroporous materials by emulsion templating[J]. *Nature*, 1997, 389: 948-951.

[3] 郭泉周, 沈勇, 李玉光. 三维有序大孔  $\text{Al}_2\text{O}_3$  制备的新方法及表征[J]. *物理化学学报*, 2003, 19(8): 737-741.

[4] 王晓东, 董鹏, 陈胜利. 颗粒模板法制备大孔  $\text{Al}_2\text{O}_3$  材料[J]. *物理化学学报*, 2006, 22(7): 831-835.

[5] 王晓东, 仪桂云, 刘豫. 贯通孔道网络结构大孔  $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化材料的制备[J]. *高等学校化学学报*, 2009, 30(2): 349-354.

[6] Zhao D Y, Yang P D, Bradley F, *et al.* Multiphase assembly of mesoporous-macroporous membranes[J]. *Chem Mater*, 1999, 11(5): 1174-1178.

[7] Wang C H, Yang C, Song Y Y, *et al.* Adsorption and direct electron transfer from hemoglobin into a three-dimensionally ordered macroporous gold film[J]. *Adv Func Mater*, 2005, 15(8): 1267-1275.

[8] Holland B T, Blanford C F, Do T, *et al.* Synthesis of highly ordered, three-dimensional, macroporous structures of amorphous or crystalline inorganic oxides, phosphates, and hybrid composites[J]. *Chem Mater*, 1999, 11: 795-805.

[9] Lei Z, Li J, Ke Y, *et al.* Two-step templating route to macroporous and hollow spheres oxides[J]. *Mater Chem*, 2001, 11: 2930-2933.

[10] 李雄伟, 严昌虹, 周成德, 等. 功能高分子微球研究——无乳化剂乳液聚合合成苯乙烯-苯乙烯磺酸钠胶乳微球[J]. *功能高分子学报*, 1989, 2(4): 267-274.

[11] 丁敬, 高继宁, 唐芳琼. 胶体晶体自组装排列进展[J]. *化学进展*, 2004, 16(3): 321-326.

[12] Dushkin C D, Lazarov G S, Kotsev S N, *et al.* Effect of growth conditions on the structure of two-dimensional latex crystals: Experiment[J]. *Colloid Polym Sci*, 1999, 277: 914-930.

[13] 杨卫亚, 郑经堂. 胶体晶体模板法制备三维有序排列的大孔  $\text{SiO}_2$  材料[J]. *化工进展*, 2006, 25(11): 1324-1327.

[14] Blanford C F, Carter C B, Stein A. Determination of void arrangements in inverse opals by transmission electron microscopy[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2006, 26: 264-267.

[15] Blanford C F, Carter C B, Stein A. A method for determining void arrangements in inverse opals[J]. *Journal of Microscopy*, 2004, 216(3): 263-287. ■