

知识介绍

有序介孔氧化铝的合成、结构表征及催化应用

赵瑞红^{1,2}, 郭 奋¹, 杨会龙², 胡永其²

(1. 北京化工大学 教育部超重力工程研究中心, 北京 10029;
2. 河北科技大学化学与制药工程学院, 河北 石家庄 050018)

摘要: 综述了新型介孔材料——有序介孔氧化铝的各种合成方法、结构和性能表征方法及在催化领域的应用前景。介孔氧化铝比表面可达 500 ~ 700 m²/g, 平均孔径 2 ~ 10 nm, 孔径分布窄, 具有分子筛性质, 催化应用价值高。

关键词: 介孔; 氧化铝; 合成; 表征; 催化应用

中图分类号: TQ133.1; TQ426

文献标识码: A

文章编号: 0253 - 4320(2005)09 - 0065 - 03

Preparation, structural characterization and catalytic application of organized mesoporous alumina

ZHAO Rui-hong^{1,2}, GUO Fen¹, YANG Hui-long², HU Yong-qi²

(1. Research Center of the Ministry of Education for High Gravity Engineering and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. School of Chemistry and Pharmaceutical Engineering, Heibei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China)

Abstract: Some methods of synthesis, characterization of structure and application in the catalysis of a new kind of mesoporous materials, organized mesoporous alumina, are presented. Surface area of mesoporous alumina can reach up to 500 ~ 700 m²/g, the pore diameter covers from 2 nm to 10 nm. It has a narrow pore size distribution, and properties like molecular sieves, and shows a high potential of application in catalysis.

Key words: mesoporous; alumina; synthesis characterization; application in catalysis

1992 年美国 Mobil 公司 Kresge 等^[1]首次运用纳米合成技术成功制备出介孔 SiO₂ 分子筛 (MCM-41), 开辟了一个合成多孔材料的新领域。介孔材料的制备、结构和特性的研究已成为当今国际上的一个研究热点, 其中一个重要的研究方向就是合成具有较大孔道尺寸分子筛^[2]及具有分子筛性质的多孔材料。介孔和超大孔硅铝分子筛比表面已超过 1 000 m²/g, 孔径在 2 ~ 50 nm, 孔道有序, 此类介孔分子筛的制备、生成机理、表面表征方法及催化应用研究已很成功, 并推动了其他介孔材料的开发探索。有序介孔氧化铝就是其中重要的一种, 这是一种多孔性、高分散度的固体物料, 具有良好的吸附性能、表面酸性及热稳定性^[3], 可作为吸附剂、催化剂及载体应用在许多化工过程中, 国外已有许多相关的文献报道, 而国内这方面的研究尚不多见。不管从材料角度还是从催化应用的可能性及作为催化剂的载

体来看, 有序介孔氧化铝都是一种值得研究并且有应用价值的新型介孔材料, 其具有比表面大、结构完整、孔径大、表面具有酸性中心的突出特点, 有望在重油大分子的催化裂化、多相催化、石化过程中的吸附分离以及固载酶转化等方面取得大的进展。本文综述了近年世界上此方面的研究内容, 包括其合成、结构表征方法及初步催化性能研究。

1 有序介孔氧化铝的合成

1.1 合成方法

介孔分子筛是指比表面大、孔径在 2 ~ 50 nm 可调、孔径分布窄并且具有规则孔道结构的无机多孔材料, 其常用的合成方法是以表面活性剂为模板, 利用溶胶-凝胶、沉淀、乳化或微乳化等过程, 通过有机物和无机物之间的界面作用自组装生成介孔分子筛。对于有序介孔氧化铝的合成, 改进和优化那些

收稿日期: 2005 - 05 - 16; 修回日期: 2005 - 07 - 25

作者简介: 赵瑞红 (1969 -), 男, 在职博士研究生, 副教授, 主要研究方向是催化及催化反应动力学、纳米材料合成与应用, 2004080052@grad.buct.edu.cn; 郭奋 (1958 -), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要研究方向是化学工程、纳米材料合成及应用, guof@mail.buct.edu.cn。

已经在介孔氧化铝或硅铝分子筛合成当中成功应用的方法是非常必要的。目前这些方法都已应用于有序介孔氧化铝的合成,并取得了很多的研究成果,按合成所用表面活性剂的类型可分为阳离子型、阴离子型和非离子型 3 种合成路线。

(1) 中性合成方法(非离子型)。中性表面活性剂具有结构导向性、自组装功能,适应性强,大量应用于合成具有有序的孔道结构的特殊材料。Pinnaivaia 和 Coworkers^[4-5] 采取中性合成方法利用电中性的聚氧乙烷表面活性剂和作为无机前驱体的醇铝为原料,合成的介孔呈蠕虫状,比表面达到 $500 \text{ m}^2/\text{g}$, 这些介孔的孔径分布可以通过进一步的工艺来调整。各种中性模板均可采用,如 Tergitols、Trions 和 Pluronic 等。孔径大小和 Tergitols 中聚合单体(PEO)大小有关^[6]。Luo 和 Deng^[7] 证明了用中性方法合成介孔氧化铝是可行的,而 Gonzalez-Pena^[8] 等的研究表明,二萘烷作为介质用于中性合成介孔氧化铝非常有效。与乙醇介质相比,孔直径的大小可以通过表面活性剂的官能团数量来调节,还可以通过加入正丙胺进一步调整^[9]。Yang^[10] 总结了大量可用作合成介孔氧化铝模板的嵌段共聚物,其中采用 Pluronic 共聚物合成的氧化铝孔径可达 14 nm 。

(2) 阴离子合成方法。Vaudry^[11] 论述了采用阴离子合成介孔氧化铝的路线,硬脂酸作为结构导向剂,合成可以在乙醇、甲酰胺、氯仿或者乙醚介质中进行,烷基醇铝作为铝源,煅烧后氧化铝比表面范围在 $500 \sim 700 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔径分布在 2 nm 内。Cejka^[12] 等的研究表明用硬脂酸制取的介孔氧化铝孔径比用月桂酸制取的孔径要大。十二烷的加入可以确保形成的胶束膨胀,并能增加平均孔径,但整个孔径分布比较宽。Yada^[13] 等用尿素和十二烷基磺酸钠通过均相沉淀法成功合成出介孔氧化铝。

(3) 阳离子合成方法。Cabrera^[14] 等研究了介孔氧化铝阳离子合成路线,在水相中结合使用十六烷基三甲基溴化铵与三乙醇胺,合成过程中改变表面活性剂、水和三乙醇胺的比例可以调整孔径大小在 $3.3 \sim 6.0 \text{ nm}$, 这种工艺对调整孔径大小非常有效,但重复性差。Liu^[15] 等采用羧酸和异丁醇铝来合成介孔氧化铝。利用表面活性剂的浓度调节氧化铝结构,随着表面活性剂浓度的增加,比表面在 $380 \sim 430 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔径在 $3.8 \sim 5.0 \text{ nm}$ 变化。

1.2 合成机理

关于有序介孔材料的合成机理很多,大都出自 Mobil 公司的科学家最早提出的 2 种可能机理^[1]: 液

晶模板机理和协同作用机理,它们均是针对介孔硅铝分子筛而建立的,对于有序介孔氧化铝的合成,许多研究者认为也遵循上述 2 种机理,但由于目前介孔氧化铝尚不能合成出长程有序、孔形规则的介孔材料,仍未有令人信服的解释。

1.3 合成后处理工艺(洗涤和煅烧)

合成后处理工艺在有序介孔氧化铝的制备中是非常关键的步骤,尤其是煅烧甚至比合成过程本身还重要,煅烧过程中微小的差别就能导致最终产品结构的极大变化。文献^[12] 确定了一个优化的煅烧程序,而水洗涤有可能导致介孔结构的坍塌,用醇洗会造成孔径分布变宽,应选取适当的洗涤方式。

2 有序介孔氧化铝的表征及结构特性

对于有序介孔氧化铝其结构特性表征主要有:晶型、孔有序性、比表面积、孔径、孔容、孔径分布和孔形状,X 射线粉末衍射、氮等温吸附和电子显微技术是测试介孔氧化铝特性的主要手段。图 1 为介孔氧化铝在低于 2θ 角度下的 X 射线粉末衍射图谱^[11],从图中可以清楚地看到衍射图通常仅由较宽的衍射峰构成而没有深的反射峰,最大值低于 2θ 。图 2 为介孔氧化铝典型的氮吸附-脱附等温曲线^[9]。图中曲线 1、2、3 代表不同煅烧温度下获得的样品,曲线的介孔特征非常明显。图 3 是在 420°C 煅烧处理后介孔氧化铝的 TEM 图像^[15],在图中可以清楚地看到介孔材料具有规则的蠕虫状孔道,但缺乏大范围的孔道堆积次序。

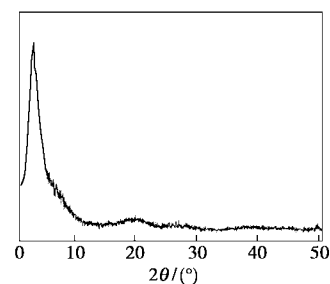


图 1 介孔 γ -氧化铝 XRD 衍射图

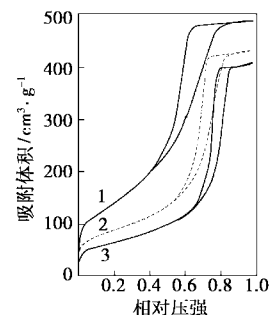


图 2 介孔氧化铝氮吸附等温曲线

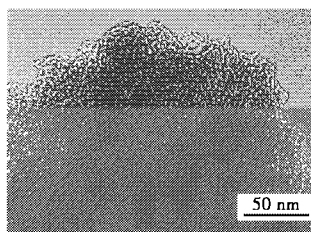


图3 介孔氧化铝 TEM 图像

3 介孔氧化铝的高温特性

有序介孔氧化铝如作为催化剂载体,热稳定性在应用中非常关键,很多研究者都探讨了在热处理的条件下介孔氧化铝的结构变化。对于介孔氧化铝的高温性能研究结果是一致的^[7-9,15],不管何种合成方法,高温处理后,介孔氧化铝的比表面和孔容都会减少,同时孔径增大,这些结论和 X 射线粉末衍射、氮的等温吸附和透射电镜结果相一致。

4 介孔氧化铝的催化应用

到目前为止,仅有少数几个反应涉及到改性的介孔氧化铝作为活性组分载体的应用,这可能主要因为介孔氧化铝的合成条件比较苛刻,合成的介孔材料还有缺陷,无法广泛应用。

加氢脱硫反应是传统氧化铝作为 Co-Mo 和 Ni-Mo 催化剂载体应用的重要反应之一。文献^[16]将介孔氧化铝应用于加氢脱硫反应,并与低廉的催化剂相比较。采用长链的羧酸作模板剂经阳离子合成路线制备介孔氧化铝分子筛;用传统的浸渍法改性,将氧化铝进行热分散。与低廉的 Mo 催化剂不同,介孔氧化铝具有非常大的比表面,在介孔氧化铝上能负载大约 30% (质量分数)的 MoO₃,与仅含有 15% MoO₃的传统催化剂相比具有很高的转化率。

李奚等^[17]采用烷氧基金属作铝源、钛源, TritonX-100 作模板,室温下合成具有 MSU-2 结构的含 Ti 介孔氧化铝分子筛,比表面 376 m²/g,孔径 3 nm,引入 Ti 后,孔容和表面积均有增加,比表面 376 m²/g,孔径 3 nm, Ti 在介孔氧化铝分子筛的分散性较好。

文献^[18]通过 Vaudry 工艺来制备出孔径 3 nm 的介孔氧化铝,并在合适的反应条件下(50℃)将 Re₂O₇ 负载在介孔氧化铝上,7-十六碳烯分解为 7-十四碳烯和 9-十八碳烯的平衡浓度很容易达到,与普通 γ-氧化铝相比,对烯烃两端和内部分解具有良好的活性和选择性。

5 存在问题及研究发展方向

目前有序介孔氧化铝尚处在实验研究阶段,不管从材料角度还是从催化应用前景来看,有序介孔氧化铝都是一种值得研究的介孔材料,但在研究中还存在着各种问题。由于氧化铝的性质与硅铝分子筛有较大区别,合成介孔结构相对困难,合成工艺比较苛刻,合成的介孔尚未形成长程有序,并且孔结构稳定性差,对介孔氧化铝的合成机理尚无合理解释。

关于介孔氧化铝分子筛研究应集中在以下几个方面:

(1)必须借鉴和改进合成介孔硅铝分子筛的方法,不断开发新的工艺合成路线,寻找简便、廉价、易于工业化的介孔氧化铝合成方法;探索新型的模板剂,合成具有规整孔道的介孔氧化铝。

(2)比表面积大于 300 m²/g、孔径大于 3 nm 且孔径分布窄的介孔氧化铝,尽管有序性较差,但催化应用价值高,应努力合成此类介孔材料,优化合成有序介孔氧化铝的工艺。

(3)研究有序介孔氧化铝的生成机理。

(4)有序介孔氧化铝的催化性能仅在有限的反应中检验过,必须加速其在各种反应中的应用研究。

相信随着这一领域的进一步研究,研究者会很快掌握这种有序介孔氧化铝的合成方法,真正发挥其独特优势,使其成为一种新型实用的优良催化材料。

参考文献

- [1] Kersge C T, Leonowicz M E, Roth W J, et al. [J]. Nature, 1992, 359: 710 - 712.
- [2] 徐如人, 庞文琴, 等. 分子筛与多孔材料化学[M]. 北京: 科学工业出版社, 2004.
- [3] 朱洪法. 催化剂载体制备及应用技术[M]. 北京: 石油工业出版社, 2002.
- [4] Bagshaw S A, Prouzet E, Pinnavaia T J. [J]. Science, 1995, 269: 1242 - 1244.
- [5] Bagshaw S A, Pinnavaia T J. [J]. Angew Chem Int Ed Eng, 1996, 35: 1102 - 1105.
- [6] Horvath G, Kawazoe J. [J]. Journal of Chemical Engineering of Japan, 1983, 16(6): 470 - 475.
- [7] Deng W, Bodart P, Pruski M, et al. [J]. Microporous Mesoporous Materials, 2002, 52: 169 - 177.
- [8] Gonzalez-Pena V, Marquez-Alvarez C, Sastre F, et al. Impact of zeolites and other porous materials on the new technologies at the beginning of the New Millennium[A]. In: Studies in Surface Science and Catalysis [M]. Vol 142. Amsterdam: Elsevier, 2002. 1283.

(下转第 73 页)

多使用的铝铂相比,新包装膜具有能够燃烧、适应环境等优点。该公司预计第一年销售额为30亿日元,到2008年销售额为100亿日元。

化学工业时报(日),2005,(2562):5

可降低液晶驱动电压 20% 的高度分散的纳米粒子

日本宇部材料(Ube Materials)公司已开发成功有助于制得节能型液晶显示器(LCD)的高度分散纳米粒子。将该产品添加到液晶材料中,液晶驱动电压可以降低约20%,同时响应速度也得到提高。

宇部材料公司开发的纳米粒子的关键组分是无机钙和镁原料,通过使用气相合成技术和分散技术制得。该纳米粒子是单一尺寸的,粒度分布范围很窄,在溶剂中具有优良分散性。

该公司现在同日本东京科学大学(Science University of Tokyo)的山口教授和液晶学院(Liquid Crystal Institute)的Shunsuke Kobayashi院长合作,进行节能型显示器的实用化,同时与主要的液晶制造商联合开发LCD,目标是近几年内使其商业化。

Japan Chemical Week,2005,46(2324):2

日本化学工业公司准备扩大金属镀层粉末的生产能力

日本化学工业(Nippon Chemical Industrial)公司预定在2005年内在其福岛县(Fukushima)的工厂增设生产多种不同优质镀覆金属粉末的另一生产线。这些产品用于制造非晶态导电薄膜(ACF),并日益增多地用于液晶显示器(LCD)和其他电子器件中,这些产品的需求日益增大。福岛工厂在2004年春季已扩大导电粉末的生产能力。

该公司用无电镀沉积法生产这些金属镀覆粉末,用于在塑料树脂、碳、金属、陶瓷或其他材料制成的粉末上沉积单层或双层金属。

导电粉末产品包括用于电路板间隔柱的镀覆有金和镍层的塑料树脂粉末和涂覆有单层金的其他金属粉末。

新产品是在其表面上配有金属凸缘,这些特征扩大了接触面积,使接触电阻比通常水平低50%以上。这些产品日益增多地用作ACF的导电填料,该公司还试图在多芯片模块中找到应用。

Japan Chemical Week,2005,46(2322):2

节能型窗用玻璃

日本板硝子(Nippon Sheet Glass)公司宣布与日本国家先进工业科学技术研究所(AIST)已达成协议,联合商业化一种能自动控制太阳热进入的窗玻璃,双方的目的是在3年内由AIST开发成功热致变色玻璃。

AIST开发成功的样品由涂覆有热致变色材料的玻璃制成。当外界温度为10~68℃时,这些玻璃随温度变化自由改变其光学特性,并调节玻璃的太阳能射入率。

AIST开发的热致变色玻璃由用五氧化钒和二氧化钒、钙、钼和其他金属组成,添加二氧化钒的数量可影响玻璃的光学特性。

据报道,AIST开发的热致变色玻璃可以减少冬季的热损失,预期此产品商业化能大大减少家庭空调的费用。

Japan Chemical Week,2005,46(2321):3

类似人骨的高密度聚乙烯-TiO₂系人造骨

日本精细陶瓷中心(JFCC)联合日本中部大学(Chubu University)的Kokubo及京都大学(Kyoto University)医学院的Nakamura已开发在机械特性方面类似人皮质骨的人造骨。

所开发的人造骨由高密度聚乙烯(HDPE)、锐钛矿型二氧化钛粒子组成。其特征是65 MPa最高挠曲强度和1 000 MPa挠曲模量。

该人造骨制作方法如下:使用二氧

化钛纳米粒子,此二氧化钛纳米粒子使大量的无机化学品混入HDPE,从而使复合材料机械强度更高。虽然复合材料的剥离强度需要增强,JECO说,复合材料可能用作人造头颅板,因为其很容易弯曲成曲线形状。

随着社会的老龄化,替代骨的需求日益增加,患者本身健康骨常用于这种用途。然而,这需要额外的外科手术,从而使骨头来源有限。

据报道,在美国和欧洲冷冻人骨有时被储存用作代用骨,但有移植后的问题(例如患者免疫反应)仍然未得到解决。

在这种背景下,全球正在致力于使用锐钛矿型二氧化钛或钛金属开发人造骨。然而,通常的人造骨具有过高的挠曲模量,不利于与相邻骨头的亲合性。缺乏亲合性又能引起所谓的应力屏蔽效应,使相邻骨头承担太多的压力,从而使人造骨的长期植入成问题。

Japan Chemical Week,2005,46(2323):7

在新聚合物燃料电池中铂的用量可以减少一半

在日本九州大学(Kyushu University)研究生院教授Teraoka Seigo和其同事已开发出用于聚合物燃料电池(PEFC)的、纳米尺寸的、碳纤维基电极催化剂,该催化剂的铂用量仅为现有PEFC催化剂的一半。

过去人们一直认为使纳米碳纤维(CNF)上均匀分布高密度铂是困难的。Teraoka等人已实现技术突破,方法如下:特殊处理碳纤维表面、适量防止铂聚结。

通过优化CNF的表面结构,研究人员试图提高铂的使用效率以及电极催化剂的耐久性。

研究人员将继续研究具有纳米网络结构的气相生长碳纤维的用途,以便替代传统的炭黑基PEFC催化剂载体,并致力于降低铂用量,提高电极催化剂的性能。Japan Chemical Week,2005,46(2322):2

(上接第67页)

- [9] Gonzalez-Pena V, Marquez-Alvarez C, Sastre F, *et al.* [J]. *Microporous Mesoporous Materials*, 2001, 203:44-45.
- [10] Yang P, Zhao D, Margolese D I, *et al.* [J]. *Chemical Materials*, 1999, 11(10):2813-2826.
- [11] Vaudry F, Khodabandeh S, Dvis M F. [J]. *Chemical Materials*, 1996, 8(7):1451-1464.
- [12] Cejka J, Vesela L, Rathousky J, *et al.* [J]. *Physics Chemistry Chemical Physics*, 2001, 3:5076-5081.
- [13] Yada M, Kitamura H, Machida M, *et al.* [J]. *Langmuir*, 1997, 13(20):5252-5257.
- [14] Cabrera S, Haskouri J El, Alamo J. [J]. *Advanced Materials*, 1999, 11(5):379-381.
- [15] Liu X, Wei Y, Jin D, *et al.* [J]. *Materials Letters*, 2000, 42:143-149.
- [16] Kaluza I, Zdrzil M, Zilkova N, *et al.* [J]. *Catalysis Communications*, 2002, 3:151-157.
- [17] 李奚, 杨春. [J]. *南京师范大学学报(工程技术版)*, 2002, 2(4):5-10.
- [18] Onanka M, Oikawa T. [J]. *Chemistry Letters*, 2002, 8:850-851. ■