

氧化物气凝胶催化剂的超临界 CO₂ 干燥法制备及其应用

贾继宁, 孙 勤, 程 榕, 杨阿三, 郑燕萍, 刘体锋

(浙江工业大学化学工程与材料学院, 浙江 杭州 310032)

摘要: 超临界 CO₂ 干燥技术是一项绿色安全, 制品结构可控的新的制备特殊材料的技术, 综述了国内外探索其工艺和干燥机理的研究现状, 阐述了利用其制备超细 ZrO₂ 气凝胶的工艺实验研究, 并展望了氧化物气凝胶催化剂的应用前景。

关键词: 气凝胶; 催化剂; 溶胶-凝胶; 超临界 CO₂ 干燥

中图分类号: O643.3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)S1-0316-03

Preparation of oxide aerogel catalysts using supercritical CO₂ drying and their application

JIA Ji-ning, SUN Qin, CHENG Rong, YANG A-san, ZHENG Yan-ping, LIU Ti-feng

(College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

Abstract: The new supercritical CO₂ drying technology provides a green and safe method to develop these structure-controllable materials. Recent researches on the process parameters and the mechanisms are reviewed. Preparation of superfine ZrO₂ aerogel catalysts using supercritical CO₂ drying is introduced. Application prospects of oxide aerogel catalysts are also discussed.

Key words: aerogel; catalyst; sol-gel; supercritical CO₂ drying

氧化物气凝胶是一种具有均匀的孔径分布、高比表面积和大孔隙的介孔材料, 作为性能优良的催化剂或催化剂载体可用于各种催化反应。氧化物气凝胶催化剂的形式可以是单一的、复合的或者负载金属的氧化物。与相应的干凝胶相比, 用超临界干燥制备的氧化物气凝胶催化剂通常表现出更高的活性、选择性和显著的稳定性^[1]。本文结合笔者在 ZrO₂ 气凝胶研制方面的探索, 介绍了氧化物气凝胶催化剂的绿色制备技术和应用。

1 氧化物气凝胶催化剂的制备

作为氧化物气凝胶催化剂研究的一个重要方面, 探索绿色安全、制品结构可控的新制备方法是催化剂科学的一大课题。超临界 CO₂ 干燥技术具有绿色可控等特点, 利用这些特点可以进一步完善发展超临界 CO₂ 技术在制备氧化物气凝胶催化剂方面的应用。

氧化物气凝胶催化剂可以用醇盐或无机盐为前驱物, 经溶胶-凝胶过程(制胶、陈化、洗涤、醇交换)结合超临界干燥制备^[2]。超临界 CO₂ 干燥可以有效地在不破坏凝胶三维网络结构的情况下, 置换凝胶

中的溶剂, 防止传统干燥方法蒸发过程中因溶剂界面张力作用, 导致凝胶骨架发生塌陷, 致使比表面积降低的问题, 因此和溶胶-凝胶过程结合可干燥出高孔隙率、高比表面积和超细的氧化物气凝胶。

1.1 溶胶-凝胶过程

溶胶-凝胶过程是指前驱物通过水解和缩聚由溶胶逐渐转变成凝胶的过程^[3]。该过程的基本原理国内在 90 年代初就有阐述^[4], 微观生长机制也可以通过计算机模拟得以形象地描述^[5]。

此过程中前驱物的选择可以是醇盐(如 M(OR)_n, 这里 M 表示金属或 Si, R 可以是 CH₃、C₂H₅ 或 C₃H₇), 有些醇盐成本较高, 且会影响健康, 增加了工业化的难度, 有时也可用无机盐(如 M(NO₃)_n、MOCl_{n-2})代替。通常以单一的醇盐或者无机盐为前驱物经制胶、陈化、洗涤、醇交换步骤形成醇凝胶, 再经超临界 CO₂ 干燥后制备出一类单一的氧化物气凝胶^[6-8](如 SiO₂、TiO₂、WO₃), 此类制品作为催化剂和催化剂载体在诸多重要领域已得到成功应用。在上述过程中, 按化学计量比配制的(二元或三元)醇盐或者无机盐混合前驱物代替单一的前驱物, 可制得一类组分间均匀分布、相互作用的复合氧化物气

凝胶催化剂^[6,8](如 NiO-Al₂O₃、WO₃-Al₂O₃、WO₃-SiO₂-Al₂O₃)。还有一类金属-氧化物气凝胶催化剂^[9-10](如 Ni-Al₂O₃、Cu-ZrO₂、Ag-ZrO₂)可以通过先将醇盐的醇溶液在酸性环境中部分水解形成溶胶,然后加入另一金属前驱物的醇溶液,再加适量用醇稀释过的水制得凝胶,其他步骤与单一氧化物气凝胶的制备相似。

制备过程中许多参数都对最终制品的结构和性质产生较大影响。这些制备参数主要有溶剂/前驱物摩尔比、催化剂类型、pH值、陈化时间、超声场等。J. Aguado-Serrano 等^[11]研究了以金属醇盐为前驱物用溶胶-凝胶过程结合超临界 CO₂ 干燥获得一系列 TiO₂ 气凝胶,主要考察了醇/醇盐和水/醇盐的摩尔比、催化剂的类型等参数对制品织态结构、晶相和表面酸强度特性的影响。结果表明制品的这些特性可使其用作催化剂载体,并且是可控的。相宏伟等^[12-13]研究了以无机盐为前驱物用溶胶-凝胶过程结合超临界乙醇干燥制备大孔高比表面 ZrO₂ 气凝胶超细粉。在溶胶-凝胶过程中他们主要通过改变水凝胶 pH值、老化时间、锆盐溶液浓度、醇水交换度来改变制品的织态结构性质,获得了较适宜的工艺条件。叶钊等^[14]研究了在溶胶-凝胶过程中引入超声场并结合超临界干燥制备纳米 TiO₂ 光催化剂,并和无超声场的制品进行对比。结果显示,引入超声场可有力地抑制溶胶粒子之间的团聚,使干燥后生成粒子粒径减小,比表面积提高,光催化活性提高。

1.2 超临界 CO₂ 干燥

高效催化剂需具有高活性、优良选择性及长寿命^[15]。用超临界流体干燥制备的氧化物气凝胶能用作高效催化剂,这应归因于它们展现出许多与众不同的特性,如高比表面积,大大提高催化反应性能;大孔隙和高孔隙率,提高其抗结焦或结炭的性能;结构稳定,提高其使用寿命。超临界干燥的理论与技术文献^[16]中有较详细的论述。

超临界流体干燥所用的干燥介质是温度和压力处于临界温度和临界压力之上的超临界流体(如 CO₂、乙醇、甲醇)。它们兼有气体的高扩散系数和低黏度,又有与液体相近的密度和对物质良好的溶解能力,并且在临界点附近流体的这些性质对温度和压力的变化非常敏感,利用超临界流体的这些特性进行干燥效果极好,不破坏固体物料的结构,可以在温和的条件下进行,特别适用于热敏性物料,还可以方便地控制制品的粒径分布范围,也可以大大减

少有机溶剂在制品中的残留量。溶胶-凝胶过程形成的湿凝胶要转变成气凝胶可通过超临界流体干燥过程除去其空隙中的溶剂,由于干燥中气液两相不再共存,从而消除了表面张力对凝胶结构的影响。

在众多的超临界流体干燥介质中 CO₂ 已经被认为是普通有机溶剂的绿色替代品^[17]。从表 1 可以看出,CO₂ 临界温度接近室温降低了操作温度,临界压力相对不高,溶解能力强,加上其价廉易得,不燃且无毒,对干燥氧化物气凝胶又具有化学惰性,适用于工业大规模生产。

表 1 部分常用超临界流体的临界数据^[18]

化合物	临界温度/°C	临界压力/MPa	临界密度/g·cm ⁻³
二氧化碳	31.06	7.39	0.448
甲醇	240.5	7.99	0.272
乙醇	243.4	6.38	0.276
甲烷	-83.0	4.6	0.16
乙烷	32.4	4.89	0.203
丙烷	97	4.26	0.220
水	374.2	22.00	0.3444

超临界 CO₂ 干燥法制备氧化物气凝胶的过程中许多工艺条件对最终制品的结构和性质产生较大影响。这些工艺条件主要有操作压力、操作温度、CO₂ 流率、干燥时间等。Aleksandar Orlović 等^[19]研究了相同的 CO₂ 流率、干燥时间的情况下,改变操作压力、温度等条件制备了一系列负载 ZnCl₂ 的 Al₂O₃-SiO₂ 气凝胶烷基化催化剂。由于超临界条件的变化导致了不同的超临界 CO₂ 密度,进而影响制品的结构和催化活性。张广延等^[20]研究了静态条件下 CO₂ 超临界一次抽提干燥 SiO₂ 醇凝胶工艺。实验结果表明干燥体系的操作平衡条件处于 CO₂ + C₂H₅OH 二元系临界点以上时,和处于亚临界区域相比,溶剂的抽提率明显增大,制品中有机杂质可被流体带出,且具有网络结构,骨架粒子粒径为 20~30 nm。M. Abecassis-Wolfovich 等^[21]研究了不同的操作压力、干燥时间条件下用低温超临界 CO₂ 干燥制备氧化铬气凝胶。研究结果显示把干燥时间从 0.25 h 增加到 1 h,制品的比表面积可以从 484 m²/g 提高到 540 m²/g,再继续增加干燥时间对制品的织态结构没有影响;将操作压力从 11.6 MPa 增加到 45.6 MPa,制品的比表面积会从 ~530 m²/g 逐渐提高到 ~730 m²/g,孔容从 0.42 cm³/g 提高到 0.93 cm³/g,提高了两倍多;当操作压力在 18.4~45.6 MPa 范围时,制

品的平均孔径保持不变。

与溶胶-凝胶过程相比,超临界 CO₂ 干燥所涉及的体系较复杂,对设备的要求较高,这就要求在工艺和干燥机理方面做更多深入的研究,这也正成为国内外今后研究的趋势。

1.3 超临界 CO₂ 干燥法制备超细 ZrO₂ 气凝胶

笔者曾采用自行设计的超临界 CO₂ 干燥的试验装置,对制备超细 ZrO₂ 气凝胶进行了实验研究,通过对超临界 CO₂ 干燥过程中部分可控因素(干燥压力、干燥时间、CO₂ 流量)进行了正交实验,考察了其制品比表面积、粒度分布和平均粒径的影响,实验结果表明较高的干燥压力对最终产品有积极的影响,CO₂ 流量在 3 个因素中对实验结果影响最大,较大的流量对最终产品有积极的影响,相对而言,干燥时间对气凝胶的影响较小。实验得到较佳的工艺条件是干燥压力为 8.6 MPa,干燥时间为 5 h,CO₂ 流量为 0.42 L/h,此条件下获得的制品比表面积为 246.55 m²/g,平均粒径为 0.464 μm。

2 气凝胶催化剂的应用

表 2 一些氧化物气凝胶催化剂的应用

氧化物气凝胶 催化剂	反应	反应特性
单一型		
ZrO ₂ ^[22]	CO + H ₂ → 异构烃	高活性,可选择性生成 i-C ₄
TiO ₂ ^[7]	水中苯酚的光降解	比相应干凝胶催化剂降解 2~10 倍多的苯酚
复合型		
NiO-Al ₂ O ₃ ^[6]	(CH ₃) ₂ C=CH ₂ + O ₂ → CH ₃ C(CHO)=CH ₂ + (CH ₃) ₂ C=O	高活性,高选择性
WO ₃ -Al ₂ O ₃ ^[8]	PMIDA → C ₃ H ₈ NO ₃ P	高活性,高转化率和选择性,不污染环境
负载金属型		
Cu-ZrO ₂ ^[10]	CO ₂ + H ₂ → CH ₃ OH	较高温 SCD 得到的气凝胶具有更高的活性
Cu-CeO ₂ ^[23]	富氢气氛中的 CO ₂ 选择性氧化	较高的催化活性和较好的选择性

20 世纪 30 年代 Kistler 首次提出气凝胶在催化剂和催化剂载体方面具有潜在应用价值^[1],经过不断地研究和改进,目前氧化物气凝胶催化剂已有大

量的应用。许多不论是单一的、复合的还是负载金属的氧化物气凝胶作为催化剂和催化剂载体被应用于各式各样的催化反应中,如应用于甲醇合成、催化加氢、光催化、部分氧化等反应。表 2 分类概括了一些氧化物气凝胶催化剂的应用。与传统热干燥制得的干凝胶催化剂相比,超临界干燥制得的气凝胶催化剂具有许多结构和性能上的优势,进一步利用这些优势,将使其在催化反应中具有更广泛的应用前景。

参考文献

- [1] Pajonk G M. Aerogel catalysts[J]. Applied Catalysis, 1991, 72(2): 217 - 266.
- [2] Pajonk G M. Catalytic aerogels[J]. Catalysis Today, 1997, 35(3): 319 - 337.
- [3] Hench L L, West J K. Sol-gel process[J]. Chemical Reviews, 1990, 90(1): 33 - 72.
- [4] 杨南如,余桂郁.溶胶-凝胶法的基本原理与过程[J].硅酸盐通报,1993,12(2):56 - 63.
- [5] 蒲敏,王海霞.气凝胶分形结构的生长机制模型与计算机模拟[J].西安交通大学学报,1999,33(6):68 - 71.
- [6] Motonobu Goto, Yoshinori Machino, Tsutomu Hirose. Preparation of SiO₂ and NiO/Al₂O₃ aerogels by supercritical CO₂ drying and their catalytic activity[J]. Microporous Materials, 1996, 7(1): 41 - 49.
- [7] Boujday S, Wünsch F, Portes P, et al. Photocatalytic and electronic properties of TiO₂ powders elaborated by sol-gel route and supercritical drying[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2004, 83(4): 421 - 433.
- [8] Novak Z, Kotnik P, Knez Ž. Preparation of WO₃ aerogel catalysts using supercritical CO₂ drying[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004, 350: 308 - 313.
- [9] Dong Jin Suh, Tae-Jin Parka, Jin-Hong Kim, et al. Nickel-alumina aerogel catalysts prepared by fast sol-gel synthesis[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1998, 225(1): 168 - 172.
- [10] Köppel R A, Stöcker C, Baiker A. Copper-and silver-zirconia aerogels: Preparation, structural properties and catalytic behavior in methanol synthesis from carbon dioxide[J]. Journal of Catalysis, 1998, 179(2): 515 - 527.
- [11] Aguado-Serrano J, Rojas-Cervantes M L. Titania aerogels: influence of synthesis parameters on textural, crystalline, and surface acid properties[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2005, 88: 207 - 214.
- [12] 相宏伟,钟炳,彭少逸,等.制备参数对 ZrO₂ 气凝胶超细粉结构和结构性质的影响: I.水凝胶 pH 值[J].燃料化学学报,1994, 22(2): 119 - 124.
- [13] 相宏伟,钟炳,彭少逸,等.制备参数对 ZrO₂ 气凝胶超细粉结构和结构性质的影响: II.老化时间、钨盐溶液浓度、SCFD 操作条件[J].燃料化学学报,1994, 22(2): 125 - 130.
- [14] 叶钊,潘海波,沈水发,等.超声场中 Sol-Gel 法制备纳米 TiO₂ 光催化剂的研究[J].应用声学,2003, 22(4): 16 - 20.

(下转第 320 页)

要用更小直径、更大长径比的纤维,碳纳米管的机械性能及其小的直径和大的长径比将会得到最好的增强效果。若将经化学修饰的碳纳米管衍生物与聚合物共混纺成纳米管复合纤维,则该种复合纤维不仅具有导电或抗静电性,而且由于纺丝过程中聚合物流体使纳米管沿纤维轴向取向,从而起到微纤增强的作用,大大地提高了合成纤维的强度和模量,该类复合纤维可用于制作特殊领域的防护服、穿着轻便舒适的防弹衣等。

4 储氢材料

氢气能量蕴含值高,不污染环境,资源丰富,被认为是未来的理想能源,但由于氢气存储困难,受到很大限制。目前氢气存储方法主要有金属氢化物、液化、高压储氢及有机氢化物储氢等,它们各自虽有一定优势,但均存在一些缺点。例如金属氢化物不但昂贵而且很重,高压储氢安全性受到影响,而冷冻储氢的储氢条件比较苛刻,并且以上这些系统的储气能力以质量分数计都低于 6%。而直径为零点几纳米到几十纳米的碳纳米管具有纳米尺度的中空孔道,被认为是一种极具潜力的储氢材料,室温常压下约 2/3 的氢能从碳纳米管中释放出来,而且可被反复使用。碳纳米管储氢材料在燃料电池系统中用于氢气存储,对电动汽车的发展具有非常重要的意义,可取代现用高压氢气罐,提高电动汽车安全性。

1997 年美国研究了电弧法制备未经提纯处理的单壁纳米管的储氢性能,得出纯净的单壁碳纳米管的储氢能力质量分数可达 5%~10%。1999 年新加坡研究了锂和钾掺杂的多壁纳米管的储氢能力,结果表明在环境压力下,其在 653K 下的储氢能力质量分数达 20%,钾掺杂碳纳米管室温下的储氢能力

质量分数达 14%。由此可见碳纳米管是一种理想的储氢材料,尤其单壁碳纳米管性能更优。纳米管的储气和解吸的温度、压力和动力学可能与纳米管的直径和长径比有关,控制这些参数,并提高产量、纯度等条件就能得到具有实际应用价值的储氢材料,从而推动和促进氢能源的利用,特别是氢燃料电池汽车的早日实现。此外碳纳米管还可以用来储存其他气体,如氩气、氦气、氙气等。

5 催化剂载体

碳纳米管由于尺寸小,比表面积大,表面的键态和电子态与颗粒内部不同,表面原子配位不全等导致表面的活性位置增加,这就使它具备了良好的催化性能。它的催化作用主要归结为 3 个方面:一是提高反应速率;二是决定反应路径,有优良的选择性,例如:只进行氢化脱氢反应,不发生氢化分解和脱水反应;三是降低反应温度,所以用碳纳米管作为金属催化剂的载体,反应体系的催化效率比以碳作为载体的催化活性高。例如,将比表面积为 $180 \text{ m}^2/\text{g}$ 的碳纳米管直接应用于 NO_x 的催化还原,在 573 K 获得 8% 的 NO 转化率,当温度升至 873 K 可得到 100% 的 NO 转化率。这是有关碳纳米管在催化化学中一个成功应用的例子。

6 充电电池电极材料

目前锂离子电池正朝高能量密度方向发展,最终为电动汽车配套,并真正成为工业应用的非化石发电的绿色可持续能源。开发锂离子电池主要任务之一是寻找合适电极材料,使电池具有足够高的锂嵌入量和很好的锂脱嵌可逆性,以保证电池的高电压、大容量和长循环寿命的要求。碳纳米管的特殊

(上接第 318 页)

[15] 冯丽娟,李克国,陈涌英,等.大孔高比表面积催化剂及其载体的制备方法:超临界流体干燥法[J].天然气化工,1994,19(6):41-45.

[16] 相宏伟,钟炳,彭少逸.超临界流体干燥理论、技术及应用[J].材料科学与工程,1995,13(2):38-42.

[17] Satoshi Yoda, Yoshihiro Takebayashi, Tsutomu Sugeta, *et al.* Platinum-silica aerogels via supercritical drying and impregnation[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004, 350: 320-325.

[18] 张镜澄.超临界流体萃取[M].北京:化学工业出版社,2000.

[19] Orlović A, Janačković D, Skala D. Alumina/silica aerogel with zinc chloride alkylation catalyst: Influence of supercritical drying conditions

and aerogel structure on alkylation catalytic activity[J]. Catalysis Communications 2002, (3): 119-123.

[20] 张广延,杨儒,李敏.CO₂超临界一次溶剂抽提法制备 SiO₂气凝胶[J].北京化工大学学报,2004,31(1):39-43.

[21] Abecassis-Wolfovich M, Rotter H, Landau M V, *et al.* Texture and nanostructure of chromia aerogels prepared by urea-assisted homogeneous precipitation and low-temperature supercritical drying[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2003, 318(1/2): 95-111.

[22] 相宏伟,钟炳,彭少逸.CO + H₂在 ZrO₂催化剂上合成异构烃反应机理的研究[J].天然气化工,1994,19(4):14-19.

[23] 刘源,王晓燕,白雪.氧化铈气凝胶负载的铜催化剂对氢气中一氧化碳选择氧化的催化性能[J].中国稀土学报,2004,22(4): 543-546. ■