

溶剂热合成具有纳米孔结构的 γ - Al_2O_3

曹洁明* 侯海涛 马贤佳 姬广斌 郑明波 陆红霞

(南京航空航天大学材料科学与技术学院纳米材料研究所, 南京 210016)

关键词: γ - Al_2O_3 ; 纳米孔结构; 溶剂热合成

中图分类号: O611.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)09-1379-04

Solvothermal Synthesis of Nanoporous Gamma Aluminum Oxide

CAO Jie-Ming* HOU Hai-Tao MA Xian-Jia JI Guang-Bin ZHENG Ming-Bo LU Hong-Xia

(Nanomaterials Research Institute, College of Material Science and Technology,

Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016)

Abstract: Nanoporous gamma aluminum oxide (γ - Al_2O_3) was synthesized by solvothermal method in the presence of $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, urea and alcohol. The calcined sample was characterized by XRD, FTIR, TEM, and Nitrogen adsorption-desorption measurement. Results show that the obtained γ - Al_2O_3 is well-dispersed nanoparticles with particle size of 4~7 nm and the product has nano-pore structure with a narrow pore size distribution of 5~20 nm.

Key words: γ - Al_2O_3 ; nano-pore structure; solvothermal synthesis

0 引言

γ - Al_2O_3 又称活性氧化铝, 一般具有较高的比表面积, 在工业生产中被广泛用作吸附剂和催化剂载体^[1], 尤其是可作为负载贵金属催化剂的载体^[2-4]。纳米级的 γ - Al_2O_3 由于颗粒粒径小而在其颗粒表面形成了丰富的失配键和欠氧键, 以此制成多孔薄膜作为催化剂及催化剂载体, 其性能比目前使用的同类产品性能要优越许多^[5]。但纳米级的 γ - Al_2O_3 也存在一些缺点, 如由于纳米颗粒的表面能较高导致了颗粒的团聚较严重, 分散性较差; 由于 γ - Al_2O_3 活性较高, 所以其高温热稳定性不太好, 这些缺点极大地限制了 γ - Al_2O_3 的应用范围。因此合成具有良好分散性和高温热稳定性的高纯超细纳米 γ - Al_2O_3 具有重要价值。如: 分散性良好的纳米氧化铝颗粒可作为添加

剂用于合成性能优良的有机-无机复合材料——添加 γ - Al_2O_3 纳米颗粒的聚酰亚胺复合膜的电绝缘性和使用寿命得到显著提高^[6]; 高温热稳定性良好的 γ - Al_2O_3 能有效地保持净化汽车尾气催化剂的反应活性并延长其使用寿命^[7]。此外, 氧化铝还具有很高的生物活性, 可用于生物医学方面; 研究证实采用 γ - Al_2O_3 纳米颗粒烧结而成的氧化铝纳米晶陶瓷与造骨细胞的结合强度和常规氧化铝陶瓷相比显著提高^[8,9]。尤其值得一提的是具有纳米孔结构的 Al_2O_3 对湿度和氨气非常敏感^[10-13], 是理想的湿电温度计、湿敏和氨敏传感器材料。总之, 纳米 γ - Al_2O_3 由于在上述多个领域具有良好的应用前景, 已受到了研究者的广泛关注。

目前高纯度纳米级 γ - Al_2O_3 的合成已实现工业化生产, 但纵观国内外的各种生产方法, 其生产的产

收稿日期: 2005-04-02。收修稿日期: 2005-06-28。

江苏省自然科学基金青年创新项目(No.BK2002414), 留学回国人员科研启动基金资助。

*通讯联系人。E-mail: jmcao@nuaa.edu.cn

第一作者: 曹洁明, 男, 35岁, 副教授; 研究方向: 纳米材料。

品粒径大都在 30~100 nm,若要将产品粒径降至 20 nm 左右,其生产成本会大大提高。而工业化生产粒径小于 10 nm,且粒径分布范围在 5~10 nm 之间的几乎没有。目前文献报道的高纯度纳米级 γ - Al_2O_3 和含有孔道结构的 γ - Al_2O_3 的合成方法主要有:溶胶-凝胶法(Sol-gel)^[14-19]和微乳液法^[20,21]。其中溶胶-凝胶法存在生产成本较高,制备过程复杂等问题,不易于实现工业化生产。微乳液法虽然可以制备出粒径小于 10 nm 的 γ - Al_2O_3 粒子,但由于合成的粒子过于细小,固液分离较难进行,而抽滤和离心分离效果又不太好,所以也难于实现大批量的工业化生产。本文采用溶剂热合成技术,以 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /尿素/乙醇三元体系,经热处理得到了纯度较高、分散性和热稳定性良好、且具有纳米孔结构的立方相 γ - Al_2O_3 。这种含有纳米孔的 γ - Al_2O_3 汇集了活性氧化铝、纳米颗粒、纳米孔道等的众多优点。本文提出的这种新的合成高纯度纳米级 γ - Al_2O_3 的方法,没有使用表面活性剂,合成工序简单易行,为工业化生产粒径小于 10 nm 的高纯 γ - Al_2O_3 探索了一条可行的途径。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

X 射线粉末衍射分析(XRD)使用 Bruker 公司的 D8 Advance 衍射分析仪,以 Ni 过滤的 $\text{Cu K}\alpha$ 射线($\lambda=0.154\ 178\ \text{nm}$)进行辐射,加速电压为 40 kV,束流 I 为 40 mA,扫描速率为 $6^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。FTIR 表征采用 KBr 压片,在美国 Thermo Nicolet 公司的 Nexus 670 型傅立叶红外光谱仪上测试。采用美国 FEI 公司的 TECNAI 型透射电子显微镜(TEM)分析产物的形貌和结构,加速电压为 200 kV。氮气等温吸附-脱附及孔径分布采用 Micromeritics 公司的 ASAP2010 型比表面和孔径分析仪器测试。

实验试剂: $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯,上海金山区兴塔美兴化工厂),尿素(分析纯,上海久意化学试剂有限公司),乙醇(分析纯,上海实意化学试剂有限公司)。

1.2 γ - Al_2O_3 的合成

以不锈钢高压釜(聚四氟乙烯内衬,容积为 30 mL)为容器,称取 2.42 g $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.60 g 尿素溶于 20 mL 乙醇中,搅拌 1 min。高压釜密封后在 170 $^\circ\text{C}$ 的烘箱中反应 5 h。自然冷却后将产物抽滤、醇洗,并在 60 $^\circ\text{C}$ 干燥 12 h 得到白色粉末。取适量白色粉末在 N_2 气氛保护的石英管式炉中分别进行 500 $^\circ\text{C}$ 、700 $^\circ\text{C}$ 、800 $^\circ\text{C}$ 和 900 $^\circ\text{C}$ 焙烧得到最终样品。

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征

图 1 是在 900 $^\circ\text{C}$ 焙烧 3 h 得到的样品的广角和低角(插图)粉末 X 射线衍射(XRD)图。与标准 JCPDS 卡片(No.10-0425)对照可知图中的广角衍射峰是标准立方相 γ - Al_2O_3 的衍射峰。图中未出现其它相的衍射峰,这说明得到的产物是纯度较高的 γ - Al_2O_3 。

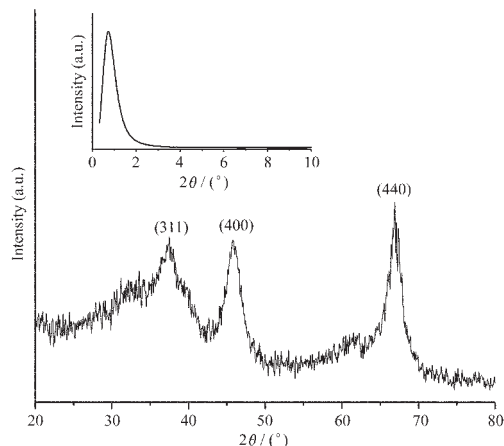


图 1 焙烧后样品的广角和低角(插图)XRD 图

Fig.1 Wide-angle and low-angle (inset) XRD patterns of the calcined sample

图中衍射峰的宽化可能有两方面的原因,一是由于材料颗粒的纳米化,二是与 γ - Al_2O_3 的晶体结构有关^[22]; γ - Al_2O_3 的晶体结构属于四角晶系,和尖晶石的结构类似^[23],由于其中的铝原子,尤其是四面体空隙中的铝原子是无序的,由此导致构成的晶格也是无序的,所以 γ - Al_2O_3 在 X 射线衍射图中特征衍射线很宽。由谢乐公式 $D=K\lambda/B_{1/2}\cos\theta$ 可以计算出样品中晶粒的平均粒径约为 7 nm。

样品的低角 X 射线衍射图(图 1 插图)中,在 $2\theta=0.612^\circ$ 处的衍射峰表明样品中存在纳米孔道结构^[20]。这和后面 TEM 的表征结果一致。

图 2 是分别在 500 $^\circ\text{C}$ 、700 $^\circ\text{C}$ 和 800 $^\circ\text{C}$ 焙烧 3 h 以及 900 $^\circ\text{C}$ 焙烧 24 h 处理得到的样品的广角 XRD 图,从图中可以看出在 500 $^\circ\text{C}$ 焙烧 3 h 得到的是非晶产物。700 $^\circ\text{C}$ 的衍射曲线出现了一个较弱的衍射峰表明样品中 γ - Al_2O_3 晶型已部分形成。随着焙烧温度的提高,在 800 $^\circ\text{C}$ γ - Al_2O_3 的衍射峰基本形成。而 900 $^\circ\text{C}$ 焙烧 24 h 得到的样品的衍射曲线和图 1 中 900 $^\circ\text{C}$ 焙烧 3 h 样品的衍射曲线相比没有太大变化,这说明产物具有良好的热稳定性。而良好的热稳定性将使得产物非常适于作为催化剂载体使用。

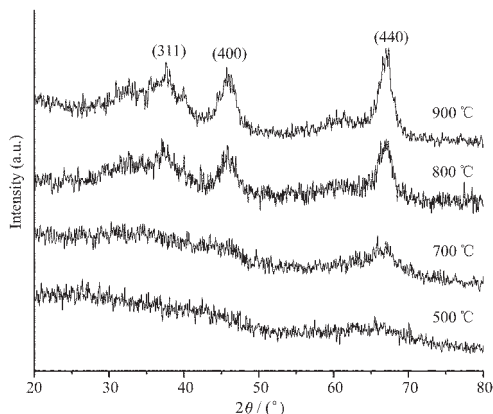


图2 焙烧后样品的XRD衍射图

Fig.2 XRD patterns of the calcined samples

2.2 FTIR 表征

图3是900 °C焙烧3 h处理得到的样品的FTIR图。图中 3451.96 cm^{-1} 和 1641.17 cm^{-1} 附近的吸收峰分别来自于试样吸收水的-OH的伸缩振动和弯曲振动。 758.35 cm^{-1} 和 580.53 cm^{-1} 附近的吸收峰均是 Al_2O_3 的特征吸收峰。图中未出现其它吸收峰,进一步证明了煅烧后的样品是较高纯度的 Al_2O_3 。

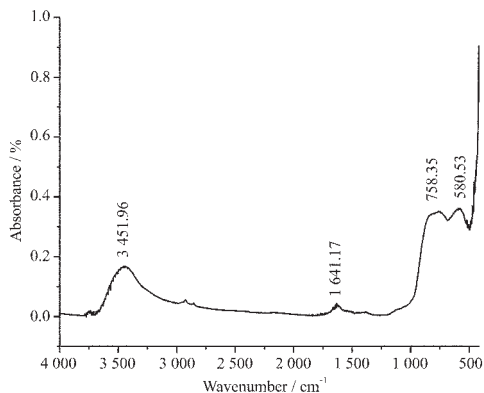


图3 焙烧后样品的FTIR图

Fig.3 FTIR spectrum of the calcined sample

2.3 TEM 表征

图4是900 °C焙烧3 h处理后的样品的不同放大倍数的透射电镜(TEM)图(a,b,d)和电子衍射(ED)图(c)。从(a)图可以看出样品是分散性非常好的纳米颗粒。从(b)图中发现样品中还存在着纳米孔道。在更高放大倍数的(d)图中,尽管由于电镜的原因样品表面覆盖了一层碳纳米颗粒,但仍可以清楚地看出样品是形状比较一致、粒径比较均一且尺寸分布范围较窄的纳米颗粒(约为4~7 nm);而纳米孔道则形成于纳米颗粒之间,孔尺寸约为5~20 nm。这种粒度均匀、分散性好且具有纳米孔结构的 γ - Al_2O_3 和常规

γ - Al_2O_3 相比,有可能制成具有良好催化活性和较多活性中心的催化剂及催化剂载体。

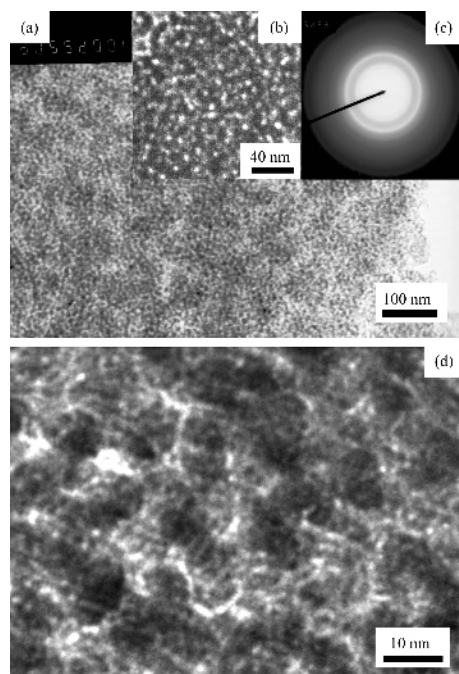


图4 焙烧后样品的TEM图(a,b,d)和ED图(c)

Fig.4 TEM images (a, b, d) and ED image (c) of the calcined sample

由于本实验在煅烧过程中采用了 N_2 气氛保护措施,从一定程度上防止了晶粒的生长,故在高温(900 °C)煅烧之后颗粒仍能保持在纳米尺寸并具有较好的分散性和孔结构。但较高的煅烧温度可能也导致了在一定程度上晶粒的长大及材料孔结构的缩小、变形及相互连通。

图4(c)是样品的电子衍射(ED)图,经计算可得从内向外衍射环对应的晶面间距分别为0.239 10 nm、0.199 20 nm、0.143 20 nm,对应于立方 γ - Al_2O_3 的(311)、(400)和(440)晶面,这与XRD分析结果相一致。

2.4 孔结构和比面积的测定

γ - Al_2O_3 的孔结构特征是其在使用时的一个重要考虑因素,为此我们对样品进行了氮气吸附-脱附表征。图5是900 °C焙烧3 h处理后的样品的氮气吸附-脱附等温线(a)和Barrett-Joyner-Hatenda(BJH)孔径分布图(b)。从图5(a)中可以看出等温线属于典型的IV型等温线,曲线中陡峭的滞后环是孔结构的典型特征,而曲线在相对压力较高时的突然升高,表明材料中具有较大的孔道^[20]。从图5(b)中可以看出样品的孔尺寸分布范围在5~20 nm,这个结果和TEM的观察结果基本一致。样品的较大的孔道结构

使得其更适于作为催化剂载体使用。测得的样品的比表面积为 $194 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔容为 $1.822 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 平均孔径为 17 nm 。

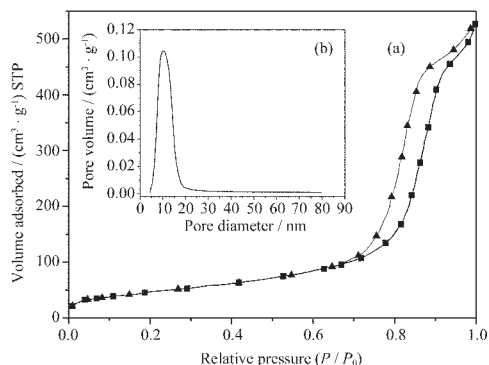


图 5 焙烧后样品的氮气吸附-脱附等温线(a)和 BJH 孔径分布图(b)

Fig.5 Nitrogen adsorption-desorption isotherms (a) and its corresponding BJH pore size distribution (b) of the calcined sample

2.5 机理探讨

我们对焙烧之前的产物进行了 XRD 表征, 结果衍射曲线分别在 d 为 0.2725 nm , 0.3849 nm , 0.1577 nm 和 0.1929 nm , 2θ 为 32.83° , 23.15° , 58.61° 和 47.02° 角处出现了 4 个较为尖锐的衍射峰, 但未能检索到与之相对应的标准 JCPDS 卡片。因此我们认为在溶剂热的高压高温环境中, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、尿素和乙醇经过复杂的反应可能形成了一种具有特定结构的复合物。在焙烧过程中, 此复合物发生分解, 最终生成了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。复合物的这种特殊结构可能有两方面的作用, 即一方面可以在焙烧时阻止 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶粒的长大, 另一方面使高温焙烧后的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶粒能够堆积成如图 4 所示的纳米孔结构。

3 结 论

采用溶剂热方法, 用 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、尿素和乙醇三元体系经热处理得到了分散性和热稳定性良好且具有纳米孔结构的立方相 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。这种新的合成高纯度纳米级 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的方法, 没有使用表面活性剂, 合成工序简单易行, 为工业化生产粒径小于 10 nm 的高纯 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 探索了一条可行的途径。这种含有纳米孔结构的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 汇集了活性氧化铝、纳米颗粒、纳米孔道等的众多优点, 在催化剂载体、传感器、复合材料以及生物医学等方面有着广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] Kureti S, Weisweiler W. *Appl. Catal. A*, **2002**, **225**:251~259
- [2] He H, Zhang C B, Yu Y B. *Catal. Today*, **2004**, **90**:191~197
- [3] Kim H S, Kim T W, Koh H L, et al. *Appl. Catal. A*, **2005**, **280**:125~131
- [4] Wang J, He H, Feng Q C, et al. *Catal. Today*, **2004**, **93~95**:783~789
- [5] ZHANG Yu-Long(张玉龙), GAO Shu-Li(高树理). *Nanometer Modifier for Materials*(纳米改性剂). Beijing: National Defence Industry Press, **2002**.213
- [6] Wu J T, Yang S Y, Gao S Q, et al. *Eur. Polym. J.*, **2005**, **41**:73~81
- [7] LIU Hua(刘 华), SHI Zhong-Hua(史忠华), CHEN Yao-Qiang(陈耀强), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2004**, **20**(6):688~693
- [8] Webster T J, Ergun C, Doremus R H, et al. *Biomaterials*, **2000**, **21**(17):1803~1810
- [9] Webster T J, Siegel R W, Bizios R. *Biomaterials*, **1999**, **20**(13):1221~1227
- [10] Ansbacher F, Jason A C. *Nature*, **1953**, **171**:177~178
- [11] Sato M, Yamamoto T, Meguro T, et al. *Sensor. Actuat. B*, **1994**, **20**:205~212
- [12] Varghese O K, Gong D, Dreschel W R, et al. *Sensor. Actuat. B*, **2003**, **94**:27~35
- [13] Hohkawa K, Komine K, Suzuki H, et al. *IEEE Ultrason. Symp. Proc.*, **1998**, **1**:513~516
- [14] WANG Chun-Ming(王春明), ZHAO Bi-Ying(赵碧英), ZHU Yue-Xiang(朱月香), et al. *Cuihua Xuebao(Chinese J. Catal.)*, **2004**, **25**(5):341~343
- [15] FANG You-Ling(方佑龄), ZHAO Wen-Kuan(赵文宽), JIN Chun-Hua(金春华). *Wuhan Daxue Xuebao(J. Wuhan University Natural Science Edition)*, **1996**, **42**(2):136~140
- [16] Zhang Z R, Hicks R W, Pauly T R, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, **124**(8):1592~1593
- [17] Zhang Z R, Pinnavaia T J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, **124**(41):12294~12301
- [18] Yang P D, Zhao D Y, Margolese D I, et al. *Nature*, **1998**, **396**:152~155
- [19] Yang P D, Zhao D Y, Margolese D I, et al. *Chem. Mater.*, **1999**, **11**(10):2813~2826
- [20] Zhang X, Zhang F, Chan K Y. *Mater. Lett.*, **2004**, **58**:2872~2877
- [21] GAN Li-Hua(甘礼华), YUE Tian-Yi(岳天仪), LI Guang-Ming(李光明), et al. *Tongji Daxue Xuebao(J. Tongji University)*, **1996**, **24**(2):194~197
- [22] ZHANG Li-Yan(张立岩), ZHANG Peng-Yuan(张鹏远), CHEN Jian-Feng(陈建峰). *Shiyou Huagong(Petrochem. Technol.)*, **2004**, **33**(3):240~243
- [23] Chuah G K, Jaenicke S, Xu T H. *Micro. Meso. Mater.*, **2000**, **37**:345~353