

二次纳米自组装大孔氧化铝贯穿孔道的 NSA 形成机理

王 爽¹ 丁 巍^{*,1,3} 王鼎聪² 赵德智¹

(¹ 辽宁石油化工大学化学化工与环境学部, 抚顺 113001)

(² 中国石化抚顺石油化工研究院, 抚顺 113001)

(³ 中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室, 北京 102249)

摘要: 采用纳米自组装法合成的大孔氧化铝催化材料 FA-06, 具有 $1.39 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 的孔容、 $297 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的比表面积、 32.4 nm 的最可几孔径和 81.85% 的孔隙率, 孔道集中分布于 $10 \sim 30 \text{ nm}$ 和 $30 \sim 60 \text{ nm}$ 的比例分别占 35.61% 和 40.88% 。GPC 结果表明, 对于形成反相超增溶胶束的高聚物 RHP, 可通过改变聚异丁烯马来酸酐(PIBSA)的量来控制其分散度和相对分子量, 进而控制大孔氧化铝的孔道结构。TEM 及 SEM 结果表明, 纳米自组装氢氧化铝棒长 $600 \sim 800 \text{ nm}$, 直径为 $250 \sim 300 \text{ nm}$, 经 $550.0 \text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧后, 形成直径为 $150 \sim 300 \text{ nm}$, 长度为 $400 \sim 600 \text{ nm}$ 的纳米氧化铝棒。从焙烧后的纳米自组装氢氧化铝的 XRD 结果证明了 3 种 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的前驱体完全转化为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。结合 TG 的结果, 表明在 $605.0 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 拟薄水铝石完全转化为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 总失重可达 61.88% 。基于以上实验结果, 模拟了反向超增溶胶束、氢氧化铝及大孔氧化铝的分子自组装和纳米自组装的形成过程, 并提出了纳米自组装大孔氧化铝贯穿孔道的 NSA(Nano Self-Assembly)形成机理。

关键词: 高分子; 模板剂; 贯穿孔道; 扩散; 渣油

中图分类号: O614.3+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)08-1539-09

DOI: 10.11862/CJIC.2015.214

Formation Mechanism of NSA of Secondly Nano Self-Assembly Macropore Alumina Penetrable Pore

WANG Shuang¹ DING Wei^{*,1,3} WANG Ding-Cong² ZHAO De-Zhi¹

(¹ College of Chemical Engineering and Environmental Engineering,
Liaoning Shihua University, Fushun, Liaoning 113001, China)

(² Fushun Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, Fushun, Liaoning 113001, China)

(³ State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

Abstract: The macropore alumina catalysis material FA-06 was prepared by nano self-assembly technique which has a pore volume of $1.39 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, a specific surface area of $297 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, most probable pore size of 32.4 nm and a porosity of 81.85% . High concentration pore size distribution of $10 \sim 30 \text{ nm}$ and $30 \sim 60 \text{ nm}$ which percentages are 35.61% and 40.88% , respectively. GPC showed that the dispersion and relative molecular weight of RHP are controlled by the amount of PIBSA, which is the formation material of RHP, in order to control the pore sizes. From TEM and SEM, the results showed that the diameters of nano aluminum hydroxide rods are $250 \sim 300 \text{ nm}$, and the lengths are $600 \sim 800 \text{ nm}$. After calcinating at $550.0 \text{ }^\circ\text{C}$, the nano alumina rods had the diameter of $150 \sim 300 \text{ nm}$, the length of $400 \sim 600 \text{ nm}$. XRD results of burned nano self-assembly aluminum hydroxide showed that $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ be formed completely from three types of precursor of nano self-assembly aluminum hydroxide by burning process. Combining with data of TG, the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ is formed completely due to the decomposition of

收稿日期: 2015-02-14。收修改稿日期: 2015-05-20。

中国石油化工集团(总合-JQ1416)资助项目; 中国海洋石油总公司资助项目(No.20140331)。

*通讯联系人。E-mail: cicy1125@163.com

pseudoboehmite at temperature of 605.0 °C, and the total weight loss reaches 61.88%. Based on the above experimental results, the molecular self-assembly and nano self-assembly formation process of reverse supersoluble micelle, aluminum hydroxide and macropore alumina were simulated. Moreover, the formation mechanism of NSA of nano self-assembly macropore alumina with penetrable pores was presented.

Key words: macromolecule; template; penetrate pore; diffusion; residue

0 引言

纳米材料作为纳米科学和纳米技术的基础,受到国内外相关行业的广泛关注。对于纳米材料的研究,已经从最初的单相金属发展到合金、化合物、化合物-无机载体等复合材料。制备纳米材料的主要方法有气体蒸发法^[1]、化学气相沉淀法^[2]、水解法^[3]、微乳液法^[4]、溶胶-凝胶法^[5]及共沉淀法^[6]等。自组合法^[7-9]作为新型纳米材料的制备方法,是利用分子间的非共价键作用自发形成稳定分子聚集体的过程,并且在合成纳米管^[10-11]、多层膜^[12-13]、多孔材料^[14-15]及纳米聚集体^[16-17]等纳米材料方面均有广泛的应用。与胶态晶体自组合法^[18]相比,采用模板剂自组合法^[19]合成的纳米材料具有结构广泛、分散性良好、结构性能可控等优点^[20-21]。

随着石油资源重质化、劣质化的日益严重,对石油产品需求量的不断扩大以及环保法规的不断严格使得重质油轻质化受到炼油行业的广泛关注。加氢工艺是实现重质油轻质化的唯一途径。其中,催化剂作为加氢工艺最重要的组成部分,一直是相关行业的研究热点。氧化铝及其改性产品作为常用的渣油加氢催化剂载体,具有酸性过低、孔容较小、孔道分布不均等特点。王鼎聪^[22-23]在多年研究乳化炸药的基础上提出了反相纳米自组装超增溶胶束的概念,将 95wt% 的熔盐与 5wt% 的油相混合物合成的超增溶胶团用于催化剂载体的制备中,得到了堆积密度较低的大孔氧化铝载体。

基于前期实验研究^[22-26],实验通过 GPC、TEM、XRD、SEM 和 TG 等表征手段,对 RHP 的分子量、氢氧化铝从分子自组装到纳米自组装的形成过程和微观形貌、晶向结构及失重情况进行分析,有望提出一种纳米自组合法合成大孔氧化铝贯穿孔道的 NSA 形成机理。利用压汞法将自组装大孔氧化铝载体与其他氧化铝载体的孔性质进行比较。从而提出一种适合大分子物质扩散的新型渣油加氢催化剂载体的合成方法。

1 实验部分

1.1 试剂

九水硝酸铝,分析纯;尿素,分析纯;冰醋酸,分析纯;炭黑,分析纯;润滑油基础油 150HVI,工业品;氧化铝粉体,工业品;聚异丁烯马来酸三乙醇胺酯(RHP),自制;去离子水,自制。

1.2 分析仪器及样品的表征

PL-GPC50 凝胶色谱仪,用于测量表面活性剂 RHP 的分子量;荷兰生产 TECNAI20 型透射电子显微镜,最高放大倍数 100 万倍,用于观察自组装体颗粒形貌和分散状况以及粒径大小及分布状况;日本理学生产的 D/2500 型 X 射线衍射仪,用于分析自组装产物焙烧前后的晶型结构和结晶状况,光源波长 0.154 nm,(铜靶)X 射线,管工作电压和电流分别为 40 kV 和 80 mA,扫描范围 10°~70°;日本生产 JSM-6301F 型扫描电子显微镜,加速电压 20 kV,用于观察自组装体的外貌及粒子的大小;德国 NETZSCH 公司生产的 DSC204HP 高压差热分析仪,用于一定压力下物质与参比物之间能量差随温度的变化及固体和液体样品在恒温 and 升温过程中的物相转变和热焓变化测量;美国麦克公司生产 AUTOPORE II 9220 压汞仪,用压汞法来分析样品的孔容、比表面积、孔径等性质;

1.3 样品的制备方法

称取表面活性剂 RHP 50 g 和润滑油基础油 150HVI 140 g,将其混合加热至 70 °C,制成有机模板剂。称取九水硝酸铝 800 g 和尿素 250 g,将其混合加热至 70 °C。在高速搅拌条件下,将无机熔融盐缓慢加入有机模板剂中,制成超增溶胶团。将超增溶胶团置于体积为 2 L 的反应釜,进行 10 h 的原位合成反应。其中,控制反应温度和压力分别为 100 °C 和 6.0 MPa。将产物进行水洗脱氨、干燥、粉碎,得到纳米自组装氢氧化铝粉体。取 200 g 粉体,与 8 g 醋酸和 120 g 去离子水进行捏合,挤条成型后,120 °C 烘干 3 h,550 °C 焙烧 10 h,得纳米自组装氧化铝

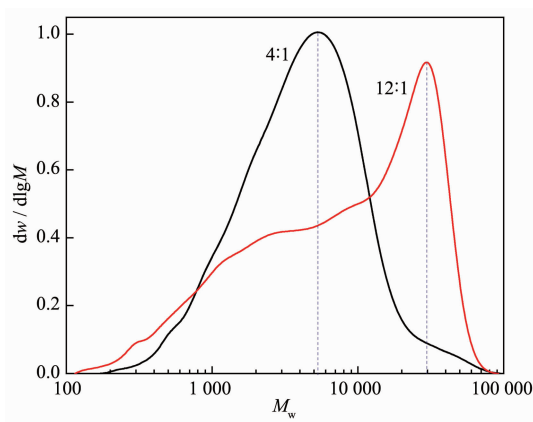
载体。

2 结果与讨论

2.1 RHP 的凝胶色谱分析(GPC)

凝胶色谱法主要用于高聚物的相对分子质量分级分析以及相对分子质量的分布测试。该方法主要基于体积排阻的分离机理,通过考察高聚物中具

有不同相对分子质量的物质在具有分子筛性质的固定相中的流出时间,进而分析未知高聚物的相对分子质量。当聚异丁烯马来酸酐(PIBSA)和三乙醇胺(TEA)分别以质量比为 4:1 和 12:1 形成聚合物 RHP 时,采用凝胶色谱法考察 RHP 的相对分子质量及分子分散程度,结果见图 1。



M_w averages							
Peak No	M_p	M_n	M_w	M_z	M_{z+1}	M_v	PD
4:1	5 314	2 566	6 288	14 752	29 824	5 521	2.450 51
12:1	29 533	2 545	14 384	28 085	355 49	12 284	5.651 87

图 1 不同 RHP 的相对分子质量

Fig.1 Relative molecular mass of different RHP

由图 1 可知,当 PIBSA 和 TEA 质量比分别为 4:1 和 12:1 时,聚合物 RHP 的重均分子量 M_w 分别为 6 288 和 14 384,数均分子量 M_n 分别为 2 566 和 2 545。随着 PIBSA 比例的增加,RHP 的重均分子量明显增加,数均分子量无明显变化。说明 PIBSA 的用量对 M_w 影响较大,而对 M_n 影响较小。 M_w 的数值主要受大分子量分子数目的影响,这就说明当 PIBSA 和 TEA 质量比为 12:1 时,RHP 已形成大分子高聚物^[27]。此外,从 RHP 的分散度(PD)来看,随着 PIBSA 含量的增加,分散度由 2.45 增加到 5.65。说明相对分子质量的分布较宽,进一步证明高聚物 RHP 的形成。因此,通过改变 PIBSA 的含量可以控制 RHP 的相对分子质量,进而控制氧化铝载体的孔径分布。

2.2 RHP 在油相中反相胶束形成过程

以一个结构单元(图 2a)为例,模拟高聚物 RHP 反相胶束的自组装形成过程,结果见图 2。

由图 2a 可知,RHP 的一个结构单元是通过分子个数比为 3:2 的 PIBSA 和 TEA 发生酯化反应形

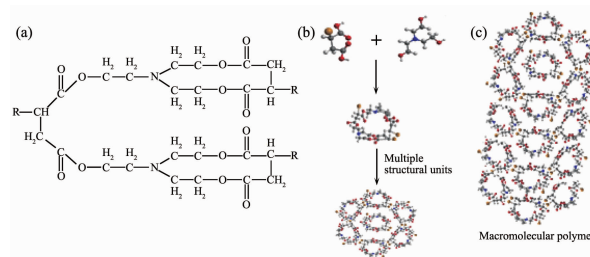


图 2 RHP 的结构单元及形成过程

Fig.2 Structure unit and the formation process of RHP

成的,PIBSA 和 TEA 的分子量分别为 1 199 和 149。其中, $-R$ 的结构为 $[-CH_2-C(CH_3)_2]_n-$, $n=20$ 、分子量为 1 120 的聚异丁烯基,得到 RHP 一个结构单元的相对分子量为 3 895。由 3D 空间构型(图 2b)可知,PIBSA 与 TEA 在酯化条件下形成 RHP 的结构单元,随后,多个结构单元通过分子间弱的相互作用力,自组装成具有六边形结构,且体系稳定的高分子聚合物 RHP 的反相胶束。当 RHP 达到一定浓度后,多个 RHP 的疏水基相互缔合,形成球状、片状、棒状等不同形状的胶束。

2.3 氢氧化铝分子自组装过程

将熔盐超增溶于有机模板剂中,得到超增溶胶团。将超增溶胶团进行原位反应,并对其产物进行脱氨处理,即得到氢氧化铝分子自组装体,其微观形貌见图 3。

如图 3a 所示,超增溶胶团是大量无规则的纳米粒子通过分子自组装作用形成的超分子胶团^[24]。由图 3b 可以看出,经脱氨处理后的薄片状分子自组装氢氧化铝中粒子大量分散。这是由于分子自组装氢氧化铝通过弱相互作用力结合了大量的水,使其没有形成纳米粒子结构。同时,在图 3a 中,A、B、C 3 处球状纳米粒子的直径分别为 4、10 和 25 nm。

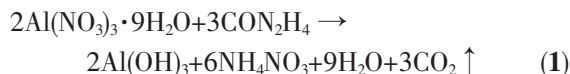
从前期工作^[22-23]可以看出,通过有机模板剂和无机熔融盐所形成的粒子是处于纳米范畴的、具有丁达尔效应的多边形胶团。将多边形胶团近似为球状胶团,以直径为 10 nm 的球状胶团为例,由球状体积公式: $V = \frac{4}{3}\pi(\frac{d}{2})^3$ 计算可知,球状胶团的体积为 268.08 nm³,而其密度则与宏观的超增溶胶团密度一致。称取 15 mL 超增溶胶团,其重量为 21.97 g,通过密度公式 $\rho = \frac{m}{V}$ 可知,超增溶胶团的密度为 1.46 g·mL⁻¹,即直径为 10 nm 的球状胶团密度为 1.46 g·mL⁻¹。通过如下公式,计算该球状胶团中各物

质的分子个数,结果见表 1。

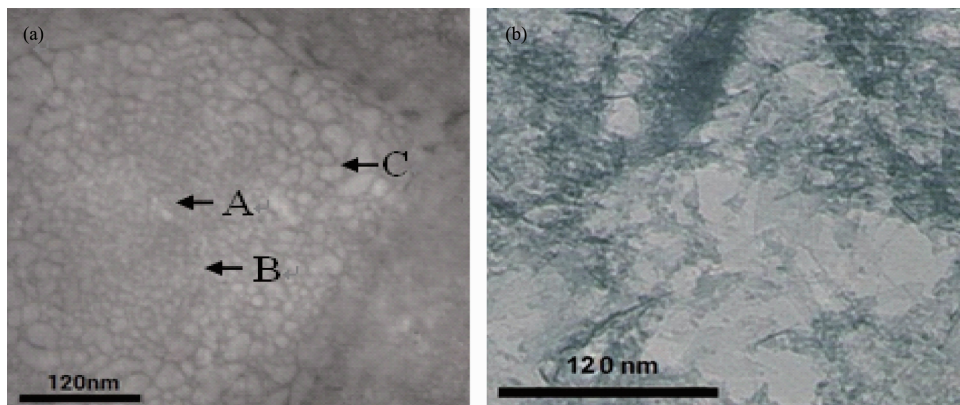
$$N_i = \frac{\rho V \omega_i}{M_i} \times N_A$$

其中, N_i 表示分子个数、 ω_i 表示质量百分数、 M_i 表示相对分子质量, $i=1$,代表九水硝酸铝; $i=2$,代表尿素; $i=3$,代表 150HVI; $i=4$,代表 RHP。 ρ 和 V 分别表示球状胶团的密度和体积。

由表 1 可知,直径为 10 nm 的超增溶胶团中含有九水硝酸铝、尿素、150HVI 及 RHP 分子的个数分别为 378~437、778~917、35~101 及 2~5,进一步表明超增溶胶团是大量分子化合物通过分子间自组装作用形成。随后,超增溶胶团经过原位合成反应^[28]生成拟薄水铝石。方程式如(1)所示:



由方程式(1)可知,九水硝酸铝全部转化为拟薄水铝石,并生成了硝酸铵及二氧化碳。随着反应的进行,生成物拟薄水铝石在沉淀剂的作用下会被增溶到 RHP 与 150HVI 的有机模板剂中,它们以弱相互作用力结合成氢氧化铝分子自组装体。以 RHP 一个结构单元为例,考察拟薄水铝石、150HVI 与 RHP 的分子结合方式,模拟氢氧化铝分子自组装体的形成过程,见图 4。



(a) Super-solubility micelle; (b) Molecular self-assembly aluminum hydroxide

图 3 分子自组装氢氧化铝的 TEM 照片

Fig.3 TEM images of molecular self-assembly aluminum hydroxide

表 1 胶团中各物质的参数

Table 1 Parameters of each substance in the micelle

Parameter	Aluminum nitrate	Urea	150HVI	RHP
$\omega_i / \%$	64.52	20.16	11.29	4.03
$\rho V \omega_i / \text{g}$	2.525×10^{-19}	7.891×10^{-20}	4.419×10^{-20}	1.577×10^{-20}
$M_i / (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	375	60	330	2 566
N_i	405	791	80	4

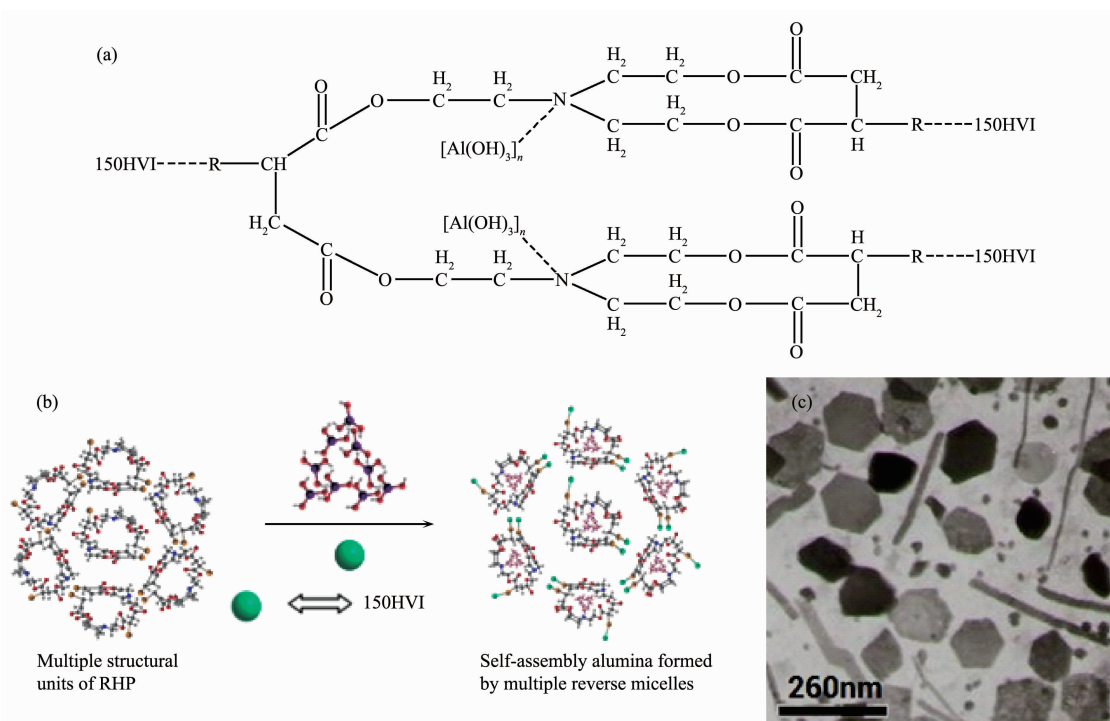


图 4 分子自组装氢氧化铝的结构单元及形成过程

Fig.4 Structure unit and the formation process of supersolubilizing molecular self-assembly

由图 4 可知,表面活性剂 RHP 同时具有亲水和亲油两亲基团,与内、外相具有互溶性。大量的氢氧化铝分子可通过静电作用与 RHP 内壁的亲水基进行分子自组装,而 150HVI 则通过范德华力与 RHP 的疏水基形成致密的连续疏水膜^[24],形成内相为盐相、外相为油相的反向胶束^[29]。这些大量的胶束以无序的布朗运动方式进行分子自组装,形成不同体积大小、不同形状的胶团,为大孔氧化铝载体无规则孔道的形成提供条件。

2.4 氢氧化铝纳米自组装过程

对水洗脱氨后的分子自组装氢氧化铝进行干燥、成型,得到纳米自组装氢氧化铝。将其在 550 °C 时焙烧,得到纳米自组装氧化铝。利用 XRD 考察水洗脱氨后纳米自组装氢氧化铝和焙烧后纳米自组装氧化铝的晶型变化,并表征纳米自组装氧化铝在焙烧前后的 SEM 图,结果见图 5、图 6。

由图 5 可知,曲线 A、B 分别表示水洗脱氨后纳米氢氧化铝和焙烧后纳米氧化铝的晶向变化趋势。从曲线 A 可看出,脱氨后的纳米自组装氢氧化铝中存在 3 种 γ - Al_2O_3 的前躯体,他们分别为 $\text{AlO}(\text{OH})$ 、 AlOOH 和 $(\text{NH}_4)\text{Al}_6(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_{14} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 。其中, $2\theta=28.2^\circ$ 、 45.8° 、 49.2° 、 55.2° 和 65.0° 时,出现了 $\text{AlO}(\text{OH})$ 的(120)、(131)、(200)、(151)和(002)的 5 个晶面的特征衍射峰。

当 $2\theta=26.3^\circ$ 、 27.0° 、 30.9° 、 38.3° 和 53.0° 时,产生了 AlOOH 的特征衍射峰。在 $2\theta=15.3^\circ$ 、 21.8° 、 35.1° 和 44.4° 处是 $(\text{NH}_4)\text{Al}_6(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_{14} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的特征衍射峰。其中, $2\theta=15.3^\circ$ 的峰型尖锐,说明其络合物具有良好的晶型结构,且络合物稳定,因此,普通的水洗法是无法将氨全部脱除的。当焙烧后,曲线 B 表明, $2\theta=37.5^\circ$ 、 45.7° 和 66.6° 时,明显产生 γ - Al_2O_3 的(311)、(400)和(440)的 3 个晶面的特征衍射峰,且在 37.5° 处峰较宽泛,表明自组装氧化铝以纳米粒子的形式存在。

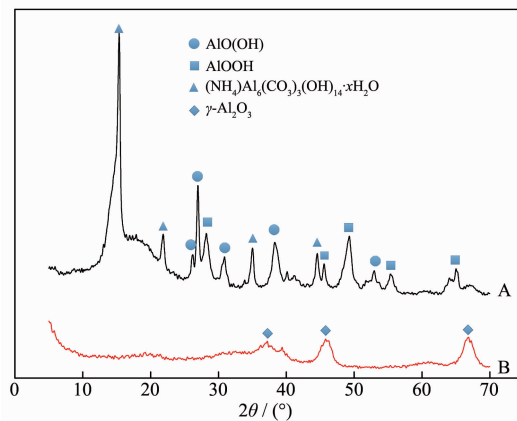


图 5 纳米自组装氢氧化铝焙烧前后的 XRD 图

Fig.5 XRD patterns of nano self-assembly aluminum hydroxide before and after burned

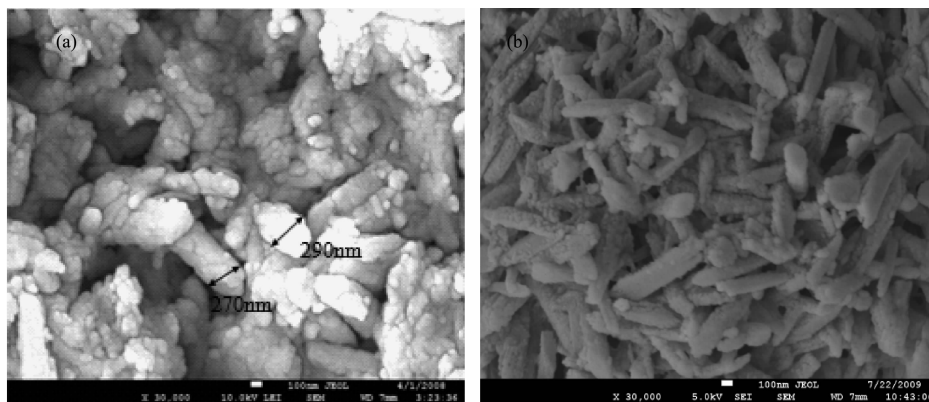


图 6 纳米自组装氢氧化铝焙烧前后的 SEM 照片

Fig.6 SEM images of nano self-assembly aluminum hydroxide before and after burned

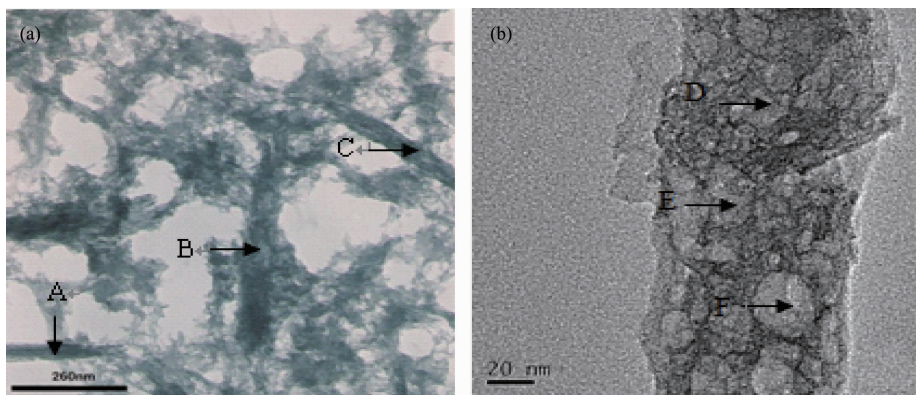


图 7 纳米自组装氢氧化铝的 TEM 照片

Fig.7 TEM images of nano self-assembly aluminum hydroxide

图 6a 中纳米自组装氢氧化铝具有直径为 250~300 nm、长度为 600~800 nm 的棒状结构。经焙烧脱除有机模板剂后,如图 6b 所示,纳米棒状氧化铝的直径减小到 150~300 nm,长度变化到 400~600 nm,并以松散、无序的堆积方式搭建出不同大小的贯穿性孔道,有利于大分子物质的动力学扩散^[30]。利用 TEM 考察纳米自组装氢氧化铝焙烧前的微观形貌,结果见图 7。

由图 7a 可知,由于水的脱除,相互分散的反向胶束通过分子间的弱相互作用紧密的聚集在一起,形成如 A、B、C 处所示的直径为 50~65 nm、长度约为 520 nm 左右且相互堆积的纳米棒状体,得到了与 SEM 一致的结果。这是由于在干燥过程中,纳米粒子在表面张力的作用下完成单分子层的自组装,并开始第二层的自组装,直至完全干燥,从而形成层层自组装的棒状纳米氢氧化铝^[31]。因此,缓慢的干燥过程是氢氧化铝由分子自组装向纳米自组装过渡的关键^[32]。将纳米棒状体 B 进行放大,如图 7b。考察其内部结构,发现 D、E、F 3 处是反向胶束间通

过相互吸附、卷曲形成的直径为 18~30 nm 的囊泡,进一步证实了有机模板剂的存在^[33]。以一个氢氧化铝自组装体的结构单元为例,模拟纳米自组装氧化铝的形成过程,见图 8。

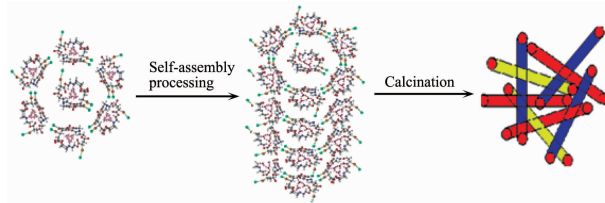


图 8 纳米自组装氢氧化铝的形成过程及堆积方式

Fig.8 Formation process and of nano-self assembly aluminum hydroxide

如图 8 所见,通过分子自组装形成的自组装体经过再次自组装过程,形成纳米自组装氢氧化铝棒。焙烧脱除有机模板剂后,纳米氢氧化铝棒转化成纳米氧化铝棒,纳米氧化铝棒相互堆积产生贯穿的孔道,从而形成纳米自组装大孔氧化铝载体。

2.5 纳米自组装氢氧化铝的 DSC 分析

对纳米自组装氢氧化铝的失重进行分析,结果

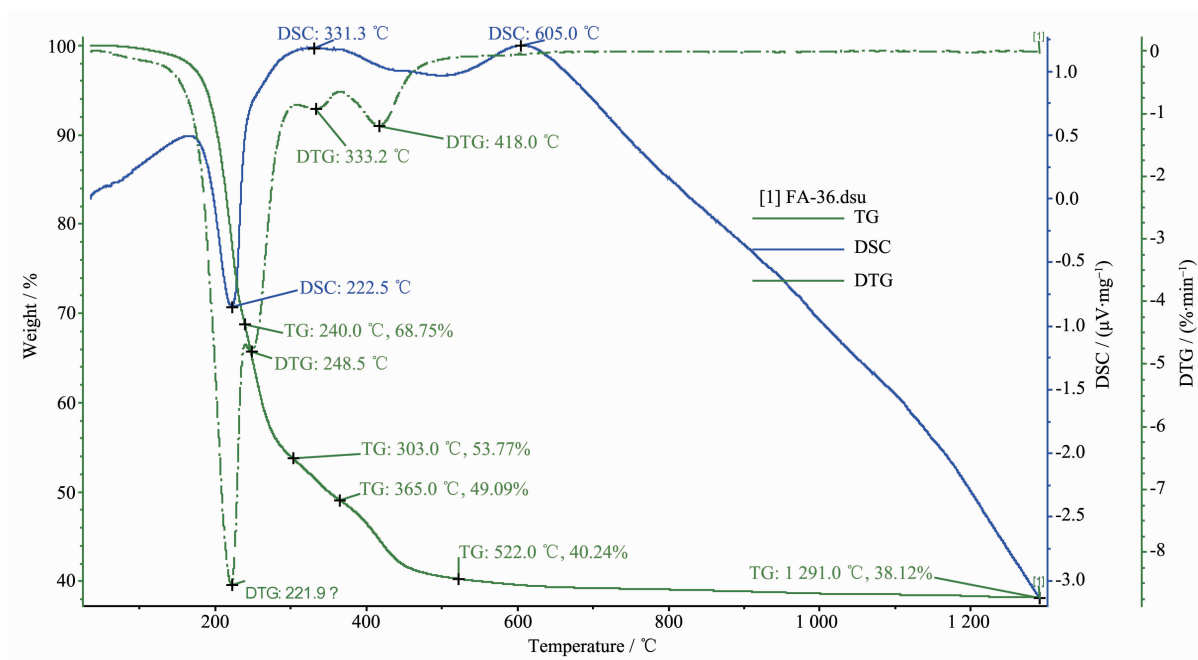


图 9 纳米自组装氢氧化铝的热重分析

Fig.9 TG analysis of nano self-assembly aluminum hydroxide

见图 9。

从图 9 的 TG 曲线可以看出, 纳米自组装氢氧化铝的分解经历了 240、303 和 522 °C 3 个过程, 总失重为 61.88%。240 °C 时, 失重 32.25%, 速率达到最大。这是由结晶水的挥发, 拟薄水铝石转化为氧化铝及少量模板剂的脱除引起的。当温度达到 303 °C 时, 失重为 46.23%, 速率略有降低, 脱除了部分有机模板剂。当焙烧到 522 °C 时, 纳米自组装氢氧化铝失重为 59.76%。继续升温至 1291 °C, 失重不明显, 表明结晶水及有机模板剂基本脱除。结合 DSC 曲线可以看出, 当温度达到 605.0 °C 时, γ - Al_2O_3 完全形成, 并因有机模板剂的脱除和氢氧化铝体积的急剧收缩产生较大的孔道。这也是 SEM 中产生贯穿性孔道的原因。

2.6 不同改性氧化铝载体孔性质的对比

分别将普通氧化铝粉体和纳米自组装氧化铝粉体成型, 得到普通氧化铝载体 FC-33 和纳米自组装氧化铝载体 FA-06。在 FC-33 中添加适量的炭黑

进行扩孔处理, 得到炭黑改性的氧化铝载体 TH-05。将 FC-33 高温焙烧, 得到物理改性的氧化铝载体 HG-13。利用压汞法考察四种氧化铝载体的孔性质, 结果见表 2、图 10。

如表 2、图 10 所示, FC-33 具有 $0.90 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 的孔容, $338 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的比表面积, 9.1 nm 的最可几孔径和 73.33% 的孔隙率。58.68% 的孔道集中于 10 nm 以下, 27.35% 的孔道集中于 $10 \sim 20 \text{ nm}$ 。由此可知, 普通氧化铝载体具有较小的孔容、孔径, 不利于渣油的加氢反应。

与 FC-33 相比, TH-05 具有较大的孔容 $1.19 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 和较小的最可几孔径 6.0 nm , 孔隙率略有增加, 为 76.01%。65.09% 的孔道集中于 30 nm 以下, 27.76% 的孔道集中于 100 nm 以上。因此存在孔道连续性较差、分布不均的问题, 缺少适宜大分子扩散的 $30 \sim 50 \text{ nm}$ 的孔道。

HG-13 具有较小的比表面积 $237 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和较大的最可几孔径 13.7 nm , 孔隙率为 76.60%。73.83%

表 2 不同氧化铝载体的孔性质

Table 2 Pore properties of different alumina support

Parameter	FC-33	TH-05	HG-13	FA-06
Pore volumn / ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	0.90	1.19	0.99	1.39
Specific surface area / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	338	332	237	297
Most probable pore size / nm	9.1	6.0	13.7	32.4
Porosity / %	73.33	76.01	76.60	81.85

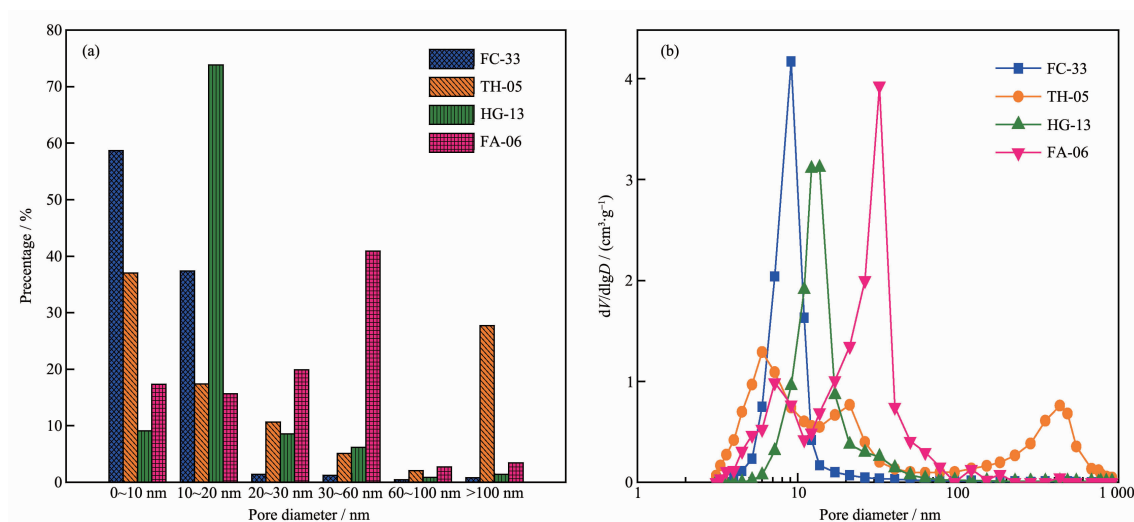


图 10 四种氧化铝载体的孔分布和最可几孔径

Fig.10 Pore distribution and most probable pore size of four kinds of alumina supports

的孔道集中于 10~20 nm。高温焙烧虽然可扩大孔道,但易发生小孔坍塌、孔壁烧结的现象,并导致氧化铝的酸性受到破坏,因此不利于催化反应的进行。

与上述 3 种载体相比,纳米自组装载体 FA-06 具有较大的孔容 $1.39 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, 较小的比表面积 $297 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 较大的最可几孔径 32.4 nm 及较高的孔隙率 81.85%。35.61% 的孔道集中分布在 10~30 nm, 40.88% 的孔道集中分布在 30~60 nm。这是由于纳米自组装氢氧化铝在焙烧过程中脱除了大量的有机模板剂,从而大量产生 30~60 nm 贯穿性的孔道。因此,通过纳米自组装法制备的氧化铝载体孔结构得到有效的改善,适合于大分子物质的扩散^[34]。

3 结 论

纳米自组装法合成的具有贯穿孔道的大孔氧化铝载体具有较大的孔容 $1.39 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 、孔径 32.4 nm 和比表面积 $297 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。81.85% 的孔隙率使得贯穿性的孔道高度集中在 10~30 nm 和 30~60 nm 两个区域,所占比例分别为 35.61% 和 40.88%。高分子模板剂的脱除和氢氧化铝体积的急剧收缩是形成这种孔道结构的主要原因,PIBSA 用量的改变可控制 RHP 的相对分子量和分散度,进而控制大孔氧化铝载体的孔道大小。纳米氢氧化铝棒在焙烧形成纳米氧化铝棒的过程中,总失重高达 61.88%,直径由 250~300 nm 减小到 150~300 nm,长度由 600~800 nm 减小到 400~600 nm。基于实验结果,模拟了反向超增溶胶束、氢氧化铝及大孔氧化铝分子自组

装和纳米自组装的形成过程,并提出纳米自组装氧化铝贯穿孔道的 NSA 形成机理。

参考文献:

- [1] Gleiter H, Schimmel T H, Hahn H. *Nano Today*, **2014**,**9**(1): 17-68
- [2] Minsu K, Eunseuk P, Hyounduk J, et al. *Powder Technol.*, **2014**,**267**:153-160
- [3] Zhang J H, Xiao X, Nan J M. *J. Hazard. Mater.*, **2010**,**176**(1/2/3):617-622
- [4] Zahra Z, Ahmad T, Saber T, et al. *J. Energ. Chem.*, **2014**,**23**(1):57-65
- [5] Chandra B B, Buddhudu S. *Physics Procedia*, **2013**,**49**:128-136
- [6] Amiri S, Shokrollashi H. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2013**,**345**: 18-23
- [7] Guo Y B, Ren Z, Xiao W, et al. *Nano Energy*, **2013**,**2**(5):873-881
- [8] WANG Cheng(王程), SHI Hui-Sheng(施惠生), LI Yan(李艳), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2011**,**27**(11): 2239-2244
- [9] Huang B Y, Calvin H, Bartholomew B F, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2014**,**183**:37-47
- [10] Shi Y F, Fu Y Y, Lü H L, et al. *Mater. Lett.*, **2014**,**125**(15): 198-201
- [11] Wu W L, Pan D, Li Y F, et al. *Electrochim. Acta*, **2015**,**152**(10):126-134
- [12] Zhang X M, Li Z Y, Yuan X B, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2013**, **284**(1):732-737
- [13] Cai H Y, Tang Q W, He B L, et al. *Electrochim. Acta*, **2014**,

- 121(1):136-142
- [14]Meng K, Guo H J, Wang Z X, et al. *Powder Technol.*, **2014**, **254**:403-406
- [15]Zhang J, Yang D G, Li W J, et al. *Electrochim. Acta*, **2014**, **130**(1):699-706
- [16]Liu Q Y, Zhou H Y, Zhu J Q, et al. *Mater. Sci. Eng., C*, **2013**, **33**(8):4944-4951
- [17]Xiong J Q, Tao J, Xu S J, et al. *Mater. Lett.*, **2015**, **139**(15): 173-176
- [18]Wu Y T, Wang X F. *Mater. Lett.*, **2015**, **142**:109
- [19]Zhang Y X, Hao X D, Diao Z P. *Chin. Chem. Lett.*, **2014**, **25** (6):874-878
- [20]YANG Xiao-Hong(杨小红), LIU Chang(刘畅), LIU Jin-Ku (刘金库), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.* (物理化学学报), **2011**, **27**(12):2939-2945
- [21]WANG Shi-Min(王世敏), XU Zu-Xun(许祖勋), FU Jing(傅晶). *Preparation Technology of Nano Materials*(纳米材料制备技术). Beijing: Chemical Industry Press, **2002**:244-281
- [22]Wang D C. *Sci. China Ser. B: Chem*, **2007**, **50**(1):105-113
- [23]Wang D C. *Sci. China Ser. B: Chem*, **2009**, **52** (12):2106-2113
- [24]WANG Ding-Cong(王鼎聪). *Sci. China Ser. B-Chem*(中国科学 B 辑:化学), **2006**, **36**(4):338-346
- [25]WANG Ding-Cong(王鼎聪), LIU Ji-Rui(刘纪瑞). *Petroleum Processing And Petrochemicals*(石油炼制与化工), **2010**, **41** (1):31-35
- [26]ZHANG Kai(张凯), WANG Ding-Cong(王鼎聪). *Scientia Sinica Chimica*(中国科学:化学), **2013**, **43**(11):1548-1556
- [27]Zhang J X, Ma P X. *Nano Today*, **2010**, **5**(4):337-350
- [28]Qiu F Y, Li L, Liu G, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2013**, **38**(8):3241-3249
- [29]Holgado P H, Holgado M J, Maria S, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2015**, **151**(1):140-148
- [30]Mallaiah M, Sunil K T, Venkat R G. *Chem. Eng. Sci.*, **2013**, **104**(18):565-573
- [31]Zhang Y L, Xia J, Feng X, et al. *Sens. Actuators, B*, **2012**, **161**(1):587-593
- [32]ZHANG Jin-Zhong(张金中), WANG Zhong-Lin(王中林), LIU Jun(刘俊), et al. *Self-Assembled Nanostructures*(自组装纳米结构). Beijing: Chemical Industry Press, **2005**:81-91
- [33]HE You-Zhou(贺有周), LIU Yun(刘云), LIU Peng(刘鹏), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2014**, **30**(8): 1501-1508
- [34]DING Wei(丁巍), WANG Ding-Cong(王鼎聪), ZHAO De-Zhi(赵德智), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014**, **30**(6):1345-1351