

## 超临界 CO<sub>2</sub> 中模板法制备氧化铝多孔材料

范海娟<sup>a</sup> 许群<sup>a\*</sup> 曹艳霞<sup>a</sup> 郑世军<sup>a</sup> 郭益群<sup>b</sup>  
(郑州大学<sup>a</sup>材料工程学院;<sup>b</sup>化学系 郑州 450052)

**摘要** 在超临界 CO<sub>2</sub> 中以活性炭为模板,乙酰丙酮铝为前驱体制备了氧化铝多孔材料。研究了超临界状态下涂层的温度和压力对涂层率的影响,确定了最佳的涂层条件为涂层温度为 80 ℃、压力为 22 MPa,为最佳的涂层条件。通过 X 射线衍射 (XRD) 测试表明,所得产物为 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 多孔材料。根据产物的 N<sub>2</sub> 气吸附-脱附等温线计算得到,产物的比表面积为 67.20 m<sup>2</sup>/g,平均孔径为 4 nm 左右。扫描电镜的结果证明,产物在一定程度上实现了对模板的复制,同时透射电子显微镜测试结果显示,氧化铝纳米颗粒尺寸具有良好的分散性。

**关键词** 超临界 CO<sub>2</sub>, 活性炭, 模板, 氧化铝, 多孔

中图分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2007)01-0017-04

多孔材料以其较大的比表面积、吸附容量和许多特殊的性能,在吸附、催化、储氢、微加工、生物分离、电子器件等方面具有广泛的应用领域<sup>[1-3]</sup>。制备多孔材料常见的方法有溶胶凝胶法、水热合成法、相分离法、溶剂致孔法等,但是这些方法都存在着不能精确控制孔的大小和分布的缺点<sup>[4-6]</sup>。近年来,在多孔材料制备的技术研究中,从仿生构思出发的模板技术<sup>[7,8]</sup>的运用受到了人们的广泛关注,并且迅速成为制备多孔材料最有效的工具之一。为了解决传统制备方法所存在的成本高、环境污染等问题,开发低成本、绿色环保的制备工艺成为首要目标。超临界二氧化碳 (SC-CO<sub>2</sub>) 流体以其优良的物理化学性质和无毒、稳定、廉价易得等诸多优点成为理想的选择<sup>[9,10]</sup>。我们借鉴 Wakayama 等提出的“Nanoscale casting Using SCF”(用超临界流体进行纳米涂层)的思路<sup>[11,12]</sup>,就涂层过程的影响因素进行了深入研究,制备出一系列无机金属氧化物及杂化多孔材料。本文以活性炭为模板,乙酰丙酮铝为前驱体,丙酮为共溶剂,在 SC-CO<sub>2</sub> 流体中制备了氧化铝多孔材料。研究了涂层温度和涂层压力对涂层率的影响,并且通过 N<sub>2</sub> 气吸附-脱附等温线,进而研究了涂层率对产物孔结构(包括比表面积、孔容、平均孔径)的影响。

### 1 实验部分

#### 1.1 试剂和仪器

乙酰丙酮铝 (Al(acac)<sub>3</sub>), 纯度为 99% (Alfa Aesar); 活性炭(圆柱状颗粒,平均尺寸为 φ 1 mm × 5 mm,分析纯);丙酮,分析纯试剂。DB-80 型单缸注射泵(北京卫星制造厂);50 mL 不锈钢高压反应釜(江苏海安石油科研仪器厂);RIGAKUD/MAX-III B 型 X 射线衍射仪(日本),CuKα 射线,扫描速率为 2°/min;Quantachrome NOVA 1000e 型表面能和孔径分析仪,样品在分析之前,需要先在 200 ℃ 下真空处理 1 h;JEOL JSM-5600LV 型扫描电子显微镜;FEI Tecnai 透射电子显微镜。

#### 1.2 超临界涂层处理和焙烧

将 0.1 g 乙酰丙酮铝置于高压反应釜(50 mL)底部,放入干净的小磁子,加入 3 mL 丙酮作为共溶剂,在反应釜上方置一盛有 m<sub>0</sub>(g)干燥活性炭的不锈钢笼。设定实验所需的温度,通过注射泵向高压釜中通入高纯 CO<sub>2</sub> 气体,当达到预定压力后,保温保压搅拌反应 8 h。排气减压至常压,取出活性炭,置于烘箱中 105 ℃ 干燥 12 h,以除去活性炭中的水分及共溶剂丙酮,称重(记为 m<sub>1</sub>)。计算活性炭的涂层率。

$$\text{涂层率}(\%) = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100\%$$

2005-12-01 收稿,2006-05-10 修回

国家自然科学基金(20404012)、河南省自然科学基金(0411020900)、河南省杰出青年科学基金(0512001200)资助项目

通讯联系人:许群,女,博士,教授; E-mail: qunxu@zzu.edu.cn; 研究方向:超临界流体技术和材料制备技术

将干燥后的样品置于箱式电阻炉中,于 600 °C 下焙烧 12 h,除去活性炭模板,收集焙烧产物。

## 2 结果与讨论

### 2.1 涂层温度对涂层率的影响

设定涂层压力为 20 MPa,研究不同涂层温度(40、60、80、100 和 120 °C)对涂层率的影响,如图 1 所示。图中可见,涂层率随着温度的升高基本呈上升趋势,但温度较低时(40~60 °C)影响较小;中间阶段(60~100 °C)温度影响最为明显,涂层率明显增大,由 7.2% 增至 10.4%;温度较高时(100~120 °C)影响再次减小。我们选择 80 °C 为涂层温度,研究不同涂层压力的影响。

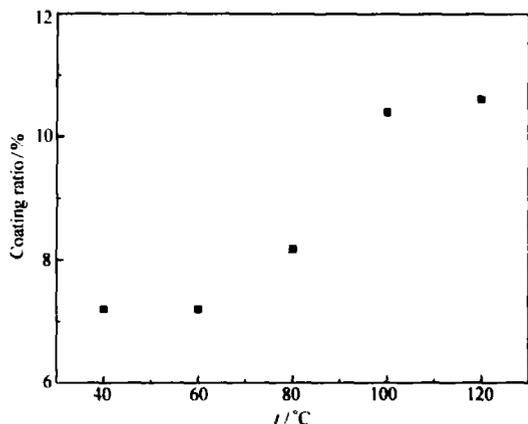


图 1 涂层温度对涂层率的影响

Fig. 1 Effect of temperature on coating ratio

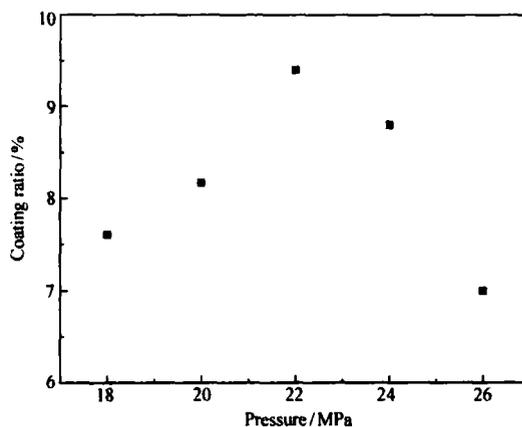


图 2 涂层压力对涂层率的影响

Fig. 2 Effect of pressure on coating ratio

### 2.2 涂层压力对涂层率的影响

设定涂层温度为 80 °C,分别在 18、20、22、24 和 26 MPa 的涂层压力下,进行系列实验,如图 2 所示。图中可见,随着压力的增大,涂层率先增加,在 22 MPa 达到一极大值后,又随之而减小。一方面是由于在较低压力下,SC-CO<sub>2</sub>对于乙酰丙酮铝是一种不良溶剂,随着压力逐渐增大,乙酰丙酮铝在 SC-CO<sub>2</sub>中溶解的量随之增加,因而被携带进入并涂层到活性炭中的乙酰丙酮铝增加,涂层率就表现为增大;另一方面由于超临界流体溶剂化能力的增强,乙酰丙酮铝在流体相中分配的比例增大,导致被携带进入活性炭的量相应减少。在压力为 22 MPa 时,二者的相互作用达到平衡,导致涂层率极大值的出现。据此,我们选定最佳的涂层条件温度为 80 °C、压力为 22 MPa。

### 2.3 XRD 图谱分析

图 3 为活性炭经过超临界 CO<sub>2</sub> 涂层处理后焙烧产物的 XRD 谱图。经过与物质的 JCPDS 标准卡进行对照,可知图中所示的衍射峰为  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的衍射峰,即产物主要是  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

### 2.4 N<sub>2</sub> 气吸附-脱附等温线

本文选择了超临界流体涂层压力为 20 MPa,涂层温度为 40、60、80 和 100 °C 的 4 个焙烧产物,测定产物的 N<sub>2</sub> 气吸附-脱附等温线,并用多点 BET 法计算其比表面积和 BJH 法计算孔径分布。表 1 为这些样品的微观孔结构数据。表中可见,随着涂层温度升高,样品的比表面积、孔容和平均孔径都随之增加,这与涂层率随温度的变化趋势一致。结果说明可以通过改变超临界涂层条件,提高活性炭的涂层率,进而提高产物的比表面积和孔容。但总体而言,

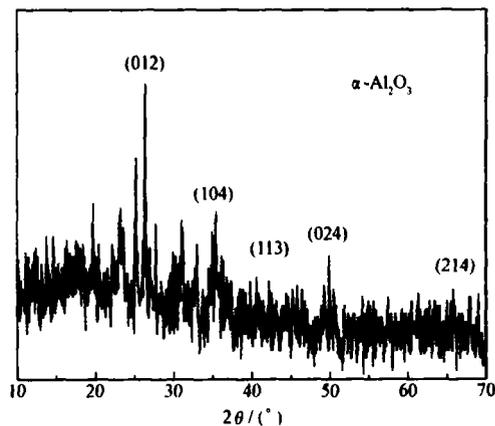


图 3 焙烧产物的 XRD 谱图

(涂层温度为 80 °C、压力为 22 MPa)

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of calcinated product (coating temperature: 80 °C; coating pressure: 22 MPa)

产物的孔容和比表面积较小,这是由于涂层后的活性炭在高温焙烧过程中,氧化铝结晶形成的孔塌缩造成的。我们进一步研究,采用氧等离子体手段代替高温焙烧除去活性炭模板,从而得到具有较大孔容和比表面积的多孔材料。

表 1 氧化铝样品的孔结构数据(所有样品均在超临界 CO<sub>2</sub> 中, 压力为 20 MPa 下涂层 8 h,600 °C 下焙烧 12 h 得到)

Table 1 Pore structure data of alumina samples(all the samples were coated at a pressure of 20 MPa in supercritical carbon dioxide for 8 h, and calcinated in air at 600 °C for 12 h)

Sample	Coating temp./°C	BET surface area/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	10 <sup>-2</sup> Total pore volume/(mL·g <sup>-1</sup> )	Pore diameter/nm
1	40	40.81	4.056	3.70
2	60	42.70	4.441	4.16
3	80	52.91	6.058	4.58
4	100	67.20	7.661	4.56

图 4 为焙烧产物氧化铝(超临界涂层温度为 100 °C、压力为 20 MPa)的孔径分布曲线(用 BJH 法根据其 N<sub>2</sub> 气吸附-脱附等温线计算得到)。由图可见,样品的孔分布比较集中,孔径以中孔为主,大多在 2~30 nm 之间,这些中孔是以活性炭类石墨微晶形状为模板形成的。孔径尺寸除了主要与类石墨微晶尺寸有关外,还与涂层量、涂层渗入度以及焙烧过程有关。

2.5 SEM 和 TEM

图 5 为活性炭模板(a)和物氧化铝(b)的 SEM 照片。图 5a 清晰地显示了活性炭中的类石墨微晶,其微晶之间存在着大量空隙;由图 5b 可以看出,产物由许多形状不规则的颗粒聚积而成,在颗粒的聚集体之间,同样存在着许多大小不等的空隙,这些空隙就是氧化铝孔的来源。由此可以证明,产物在一定程度上实现了对模板的复制。

图 6 为产物氧化铝的 TEM 照片。从图中可以看出,氧化铝颗粒尺寸在 50~100 nm 之间,具有较好

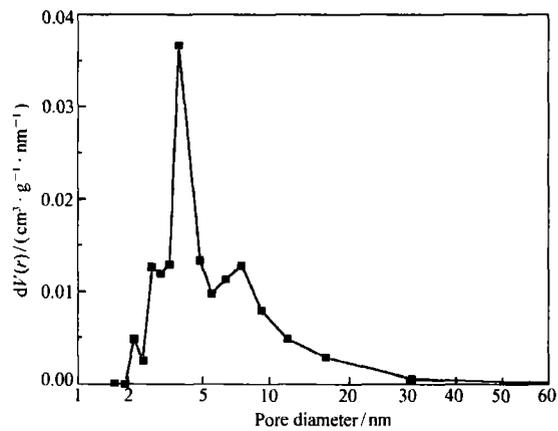


图 4 焙烧产物的孔径分布曲线 (涂层温度为 100 °C,压力为 20 MPa)

Fig. 4 Pore size distribution of calcinated product (coating temperature:100 °C; coating pressure:20 MPa)

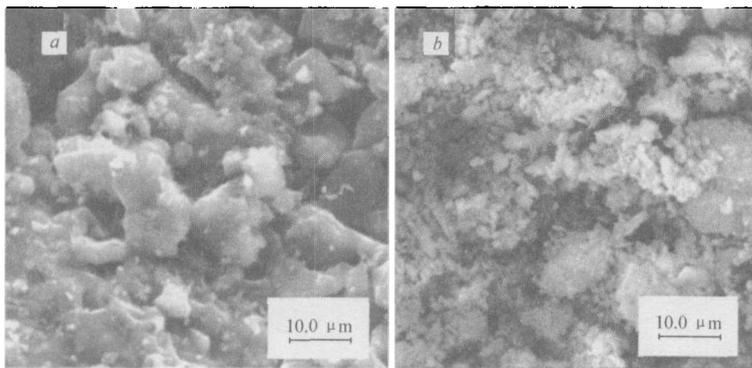


图 5 活性炭模板(a)和产物氧化铝(b)的 SEM 照片 (涂层温度为 100 °C,压力为 20 MPa)

Fig. 5 SEM micrographs of (a)activated carbon template and (b) alumina (coating temperature:100 °C; coating pressure:20 MPa)

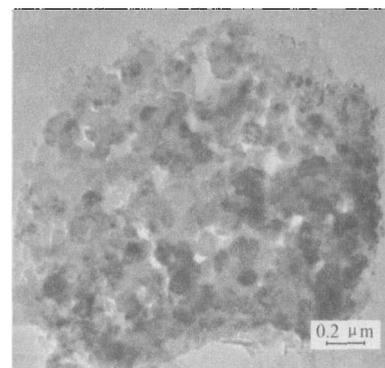


图 6 产物氧化铝的 TEM 照片 (涂层温度为 100 °C,压力为 20 MPa)

Fig. 6 TEM micrograph of alumina (coating temperature:100 °C; coating pressure:20 MPa)

的分散性。

### 参 考 文 献

- 1 Velev O D, Jede T A, Ioba R F, Lenhoff A M. *Nature*[J], 1997, **359**:447
- 2 Tsai W T, Hsien K J, Yang J M. *J Colloid Interf Sci*[J], 2004, **275**:4 282
- 3 Ying J Y, Mehnert C P, Wong M S. *Angew Chem Int Ed*[J], 1999, **38**:56
- 4 WANG Gong-Ying(王公应), CHEN Yi-Jun(陈义均), GUO Shen-Du(郭慎独). *Chinese J Appl Chem(应用化学)*[J], 1994, **11**(1):96
- 5 LIU Shu-Xin(刘树信), HUO Ji-Chuan(霍冀川), LI Wei-Gang(李炜罡). *New Chem Mater(化工新型材料)*[J], 2004, **32**(4):13
- 6 QIAN Ting-Bao(钱庭宝), LIU Wei-Lin(刘维琳). *Technology of Water Treatment(水处理技术)*[M]. Tianjin(天津): Nankai University Press(南开大学出版社), 1987
- 7 Attard G S, Goltner C G, Corker J M, Henke S, Templar R H. *Angew Chem Int Ed Engl*[J], 1997, **36**:1 315
- 8 Inagaki S, Fukisima Y, Kuroda K. *J Chem Soc Chem Commun*[J], 1993, **8**:680
- 9 Wakayama H, Goto Y, Fukushima Y. *Phys Chem Chem Phys*[J], 2003, **5**:3 784
- 10 Cooper A I. *Adv Mater*[J], 2000, **15**:1 049
- 11 Wakayama H, Fukushima Y. *Chem Mater*[J], 2000, **12**:756
- 12 Wakayama H, Itahara H, Tatsuada N, Inagaki S, Fukushima Y. *Chem Mater*[J], 2001, **13**:2 392

## Preparation of Porous Alumina Material with Template Method in Supercritical CO<sub>2</sub>

FAN Hai-Juan<sup>a</sup>, XU Qun<sup>a\*</sup>, CAO Yan-Xia<sup>a</sup>, ZHENG Shi-Jun<sup>a</sup>, GUO Yi-Qun<sup>b</sup>  
(<sup>a</sup>College of Materials Engineering; <sup>b</sup>Department of Chemistry,  
Zhengzhou University, Zhengzhou 450052)

**Abstract** Porous alumina material was prepared with activated carbon as template and aluminum acetylacetonate as precursor in supercritical carbon dioxide(SC-CO<sub>2</sub>). The effects of coating temperature and pressure on the coating ratio in the supercritical CO<sub>2</sub> were studied, and optimal coating conditions at 80 °C and 22 MPa were explored. The X-ray diffraction (XRD) result shows that the product is α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, the BET surface areas calculated from the nitrogen adsorption isotherms of the product is up to 67.20 m<sup>2</sup>/g and the average pore diameter is about 4 nm. SEM experimental results indicated the activated carbon template was well replicated by the porous product and TEM results showed the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles were well dispersed in the product.

**Keywords** supercritical carbon dioxide, activated carbon, template, alumina, porous