

三维规则排列的大孔 Al_2O_3 的制备^{*}

邬泉周, 沈 勇, 李玉光

(中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘 要: 以规则排列的聚苯乙烯胶晶为模板, 将用 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 与柠檬酸与乙醇配成的前驱物溶液填充入模板剂的微球间隙中, 制成前驱物样品。然后将此样品在一定的升温速度及焙烧温度下焙烧, 最后得纯白色 Al_2O_3 固体。在 SEM 下可见其具有规则排列的三维大孔结构, 孔径约为 250 nm。

关键词: Al_2O_3 ; 3DOM; 聚苯乙烯微球

中图分类号: TQ426 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2002) 02-0121-02

三维规则大孔材料 (3DOM) 是近年来多孔材料的研究热门点。它有着广泛的应用前景, 可用作电极材料、绝缘体、分离材料及催化剂载体等。

3DOM 制备主要有以下三步: 首先, 制备规则排列的模板剂; 然后, 往模板剂间隙内填充所需产物的前驱物; 最后, 去掉模板剂得到产物。目前模板剂主要有 SiO_2 微球和聚苯乙烯微球 (PS)。前驱物有金属醇盐、金属醇盐溶胶、草酸盐及硫化物等。Holland 等^[1] 用三仲丁醇铝为前驱物制备了具有三维规则排列大孔的 Al_2O_3 材料。本文用 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 与柠檬酸配制成的柠檬酸铝溶液为前驱物, 成功的制备出具有三维规则排列的大孔 Al_2O_3 材料。此法具有原料廉价易得、操作方便等特点。

1 实验部分

1.1 聚苯乙烯微球 (Latex Spere) 的合成 将一定量的苯乙烯用同体积的 0.5 mol/L NaOH 和去离子水分别洗涤 4 次。在圆底三颈烧瓶中注入适量的去离子, 水浴加热至 70 °C。然后向其中加入洗净的苯乙烯, 通入氮气, 搅拌回流, 待温度回升至 70 °C, 再向其中加入适量过硫酸钾引发剂, 促使反应进行。反应温度控制在 (70 ± 2) °C, 搅拌转速约 300 r/min。反应 28 h 后, 将制得的聚苯乙烯微球经玻璃纤维过滤, 除去较大的团聚体。过滤后的微球母液静置待用。

1.2 Al_2O_3 三维大孔材料的制备及表征 将制备好的聚苯乙烯微球母液在转速为 900 ~ 1 000 r/min 下离心 12 ~ 24 h, 离心后去掉上层清液即可得胶晶, 室温下干燥待用。

将分析纯的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和柠檬酸按一定比例溶于适量的无水乙醇中, 搅拌溶解得无色透明溶液。在抽滤下将此溶液加到聚苯乙烯胶晶上, 让

其充分渗透进微球的间隙内, 然后在 60 ~ 70 °C 下干燥 1 ~ 2 h。重复数次, 得干燥样品。将所得样品在一定的升温速度及焙烧温度下焙烧数小时, 焙烧在管式炉内进行, 空气流速控制在 1 L/min, 最后得纯白色的 Al_2O_3 固体。其孔结构用 SEM 表征。

2 结果与讨论

2.1 聚苯乙烯微球的规则排列 模板剂的规则排列是三维大孔材料获得规则排列的孔结构的关键。聚苯乙烯微球规则排列可以采用自然沉降, 也可用抽滤、离心及电场等作用下获得。本文用离心方法, 得到了规则排列的聚苯乙烯胶晶, 图 1 是典型的胶晶 SEM 图像^[1,3,4]。微球排列具有面心立方结构特征, 微球直径在 500 nm 左右。

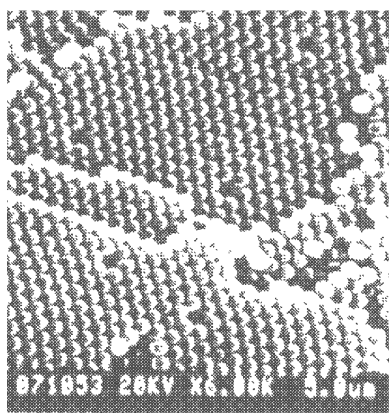
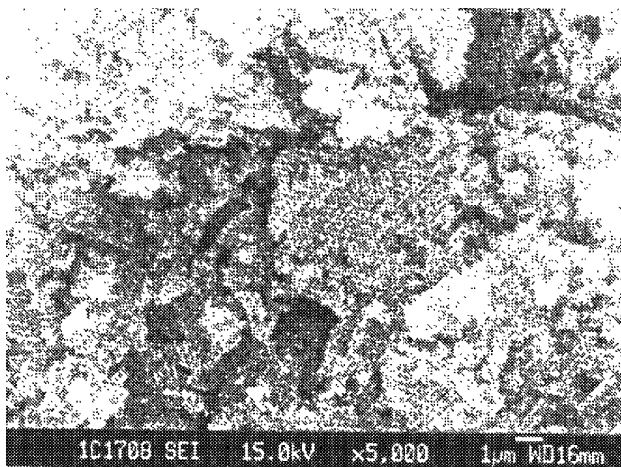
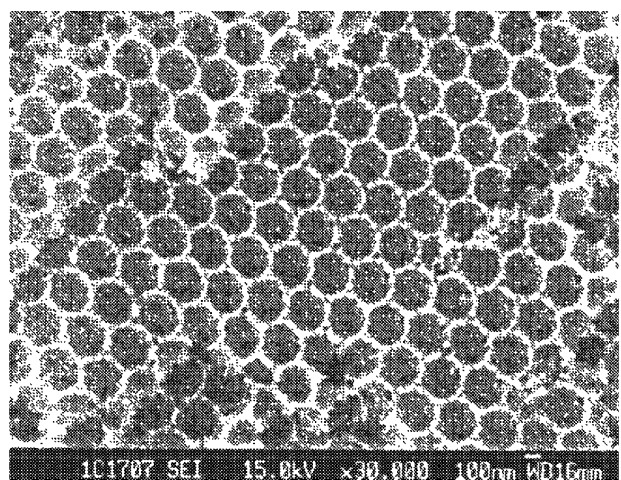


图 1 Latex Sphere 的 SEM 图

Fig. 1 SEM image of Latex Sphere

2.2 三维规则排列大孔 Al_2O_3 图 2 是用 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和柠檬酸配制的溶液滴入到胶晶中, 并经焙烧得到的大孔 Al_2O_3 SEM 图像, 图 3 是局部放大的图像。从图可见, 其孔结构规则排列, 孔大小约为 250 nm, 孔与孔之间通过小孔相连, 形成了一个三维规则排列蜂窝状的结构。本工作表明,

* 收稿日期: 2001-12-11

图 2 Al_2O_3 3DOM 的 SEM 图Fig 2 SEM image Al_2O_3 3DOM图 3 Al_2O_3 3DOM 局部放大的 SEM 图Fig 3 SEM image Al_2O_3 3DOM amplified partly

选择合适的溶剂对形成大孔结构是非常重要的。考虑到聚苯乙烯是憎水性物质, 本工作使用了乙醇作为溶剂, 将硝酸铝与柠檬酸铝溶于乙醇中, 此溶液经毛细管力易渗透进聚苯乙烯微球间隙内。干燥时, 随着溶剂和络合后生成的 HNO_3 的挥发, 硝酸

铝与柠檬酸进一步络合, 柠檬酸铝在间隙内固定下来, 经焙烧可以得到三维规则大孔结构 Al_2O_3 。此外, 焙烧过程控制也非常重要。焙烧目的在于将胶晶氧化烧掉, 同时柠檬酸铝转化成氧化铝。如果 PS 燃烧太快, 生成大量气泡会破坏 3D 结构, 因此本工作选择在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 时恒温 5 h, 让其缓慢燃烧。另外, 较低升温速度有利于 PS 的缓慢熔化及分解氧化, 而较高的升温速度, 则会生成大量气泡不利于 3D 结构的形成^[3]。在本实验中, $200\text{ }^\circ\text{C}$ 前的升温速度为 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ $200\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ 之间为 $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度将温升至 $800\text{ }^\circ\text{C}$, 在此温度下焙烧 8 h 后即可得到纯白色的 Al_2O_3 固体。

3 结束语

从上所述可看出, 用 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 与柠檬酸为原料能成功地制备出具有三维规则排列大孔结构的 Al_2O_3 材料。且此法可扩展到制备别的金属氧化物, 如 Fe_2O_3 、 CoO 、 NiO 等, 对于这方面的工作及柠檬酸用量对形成三维大孔结构的影响正在进一步的研究中。

参考文献:

- [1] HOLLAND B T, BLANFORD C F, DO T, et al. Synthesis of highly ordered, three-dimensional, macroporous structure of amorphous or crystalline inorganic oxides, phosphates, and hybrid composites[J]. Chem Mater, 1999, 11: 795—805.
- [2] STEIN A. Sphere templating methods for periodic porous solids[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2001, 44—45: 227—239.
- [3] WIJNHOFEN J E G J, VOS W L. Preparation of photonic crystals made of air spheres in titania[J]. Science, 1998, 281: 802—804.
- [4] HOLLAND B T, BLANFORD C F, Stein A. Synthesis of macroporous minerals with highly three-dimensional arrays of spheroidal voids[J]. Science, 1998, 281: 538—540.
- [5] YAN H, BLAND C F, HOLLAND B T, et al. General synthesis of periodic macroporous solids by templated salt precipitation and chemical conversion[J]. Chem Mater, 2000, 12: 1134—1141.

Synthesis of Highly Ordered, Three Dimensional, Macroporous Structure of Al_2O_3

WU Quan zhou, SHEN Yong, LI Yu guang

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat sen (Zhongshan) University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: An ordered colloidal PS crystal was prepared with 500 nm of diameter. Three dimensional macroporous Al_2O_3 was obtained by filling a precursor solution compounded of $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, citric acid and ethanol into the interstices of the speres of the PS crystal and subsequent calcination under a slow heating rate and suitable temperature. Finally the white Al_2O_3 product was obtained. SEM images demonstrate that the product has highly ordered, three dimensional, macroporous structure. The pore diameter is about 250 nm.

Key words: Al_2O_3 ; 3DOM; Latex Spere