

## 中孔氧化铝分子筛的合成及其热稳定性的研究

曲丽红<sup>1,2</sup>, 何长青<sup>1</sup>, 杨 越<sup>1</sup>, 何艳丽<sup>1</sup>, 刘中民<sup>1</sup>

(1. 中国科学院 大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039)

[摘要] 以固态的异丙醇铝为铝源, 嵌段共聚物 P123 为模板剂, 以溶胶-凝胶法制备了中孔氧化铝分子筛, 并对合成条件进行了考察。利用 XRD, TG-DTA,  $N_2$  吸附等多种方法, 对产品的热稳定性进行了研究。实验结果表明, 所得的中孔氧化铝分子筛具有很高的热稳定性, 在 800 °C 焙烧 2 h 后仍然保持了其较窄的中孔孔径分布。

[关键词] 中孔; 氧化铝; 合成; 热稳定性; 表征

[中图分类号] TQ 426 [文献标识码] A

从 1992 年 Mobil 公司<sup>[1,2]</sup> 成功地合成出 M41S 系列分子筛材料以来, 已经有许多研究者致力于合成具有均一孔径分布和大比表面的中孔氧化铝。Čejka<sup>[3]</sup> 总结了近几年来中孔氧化铝的研究进展, 归纳出中孔氧化铝分子筛的 3 种合成路线:  $N^0T^0$ ,  $S^+I^-$  和  $S^-I^+$ 。在这几种路线中,  $N^0T^0$  路线由于嵌段共聚物与无机前体之间只有较弱的氢键作用而易于除去, 因此备受青睐。Bagshaw 等<sup>[4]</sup> 最先利用聚乙烯氧化物表面活性剂与烷氧基铝相互作用, 制得了具有“wormhole”型孔道的中孔氧化铝。而后, 又有许多采用非离子型表面活性剂合成中孔氧化铝的报道<sup>[5-8]</sup>。在上述这些报道中除 Yang<sup>[5]</sup> 以无水氯化铝外, 其余均采用仲丁氧基铝为铝源。液态的仲丁氧基铝在空气中极易水解而无水氯化铝在醇中反应剧烈, 实验不易控制。

本工作以异丙醇铝为铝源, 在 P123 的作用下成功的合成出了中孔氧化铝分子筛, 并对合成条件及其热稳定性进行了考察。

## 1 实验部分

## 1.1 原料

异丙醇铝: 化学纯; 异丙醇: 分析纯; 表面活性剂: Pluronic P123, 分子式为  $HO(CH_2CH_2O)_{20}(CH_2CH(CH_3)O)_{70}(CH_2CH_2O)_{20}OH$ , J&K-ACROS 公司。

## 1.2 分子筛的合成

合成中采用的原料的摩尔比为:  $(i-C_3H_7O)_3Al : P123 : H_2O : iso-propanol = 1 : (0.1 \sim 0.2) : (1.5 \sim 3.5) : (13.6 \sim 63.7)$ 。合成过程如下: 将适量的 P123 溶于异丙醇中, 再将异丙醇铝在剧烈搅拌下加入其中; 搅拌一段时间后, 将水和异丙醇的混合溶液缓慢滴加到上述混合物中; 滴加结束后再继续搅拌几小时, 得到溶胶产物; 将溶胶产物在室温下静置 40 h 后, 以无水乙醇离心洗涤, 再

在 50 °C 下干燥过夜, 得到原粉。最后, 将试样在 400 °C 焙烧 2 h 后, 得到中孔氧化铝分子筛。

## 1.3 试样的表征

试样的晶体结构以日本岛津 D/max-b 型 X 射线粉末衍射仪测定,  $Cu K_\alpha$  为辐射源,  $\lambda = 0.154178 \text{ nm}$ 。比表面积以美国 Micromeritics ASAP 2010 型吸附仪测定, 比表面积以 BET 方程计算, 孔分布按 BJH 方法以吸附数据计算。试样的热分析分别在 Perkin Elmer Pyris 1 热重分析仪和 Perkin Elmer DTA 7 差热分析仪上进行, 将试样以 5 °C/min 的速率从 70 °C 加热至 900 °C, 空气流量为 5 mL/min。

## 2 结果与讨论

## 2.1 合成条件的影响

图 1 所示是在不同的合成条件下得到的中孔氧化铝分子筛在 400 °C 焙烧 2 h 后的 XRD 谱图, 从图 1 可以看到, 在  $2\theta = 0.7 \sim 1.5^\circ$  附近只有一个衍射峰, 这说明所合成的试样具有典型的中孔氧化铝分子筛的“蠕虫状”结构<sup>[5]</sup>。

图 1a 所示是在不同的 P123 溶解搅拌时间下得到的中孔氧化铝分子筛, 可以看到, 搅拌时间从 30 min 延长至 90 min 时, (100) 衍射峰的半峰宽明显变小, 峰强度有所增加, 这说明中孔氧化铝的孔径的均匀性增加; 而搅拌时间继续延长至 150 min 时, 则只有峰强度略有增强。这可能是因为 P123 溶解在异丙醇中需要较长的时间才能够达到平衡。在从 30 min 延长至 90 min 过程中, P123 在溶液中逐渐达到平衡, 胶束的排列具有最佳的均一性, 从而使得以此为模板的中孔氧化铝分子筛孔径的均一性增加; 而再继续增加溶解时间则不再影响其分布的均匀性。

[作者简介] 曲丽红 (1975 -), 女, 博士生。联系人: 刘中民, 电话 0411-84685510, 电邮 liuzm@dicp.ac.cn。

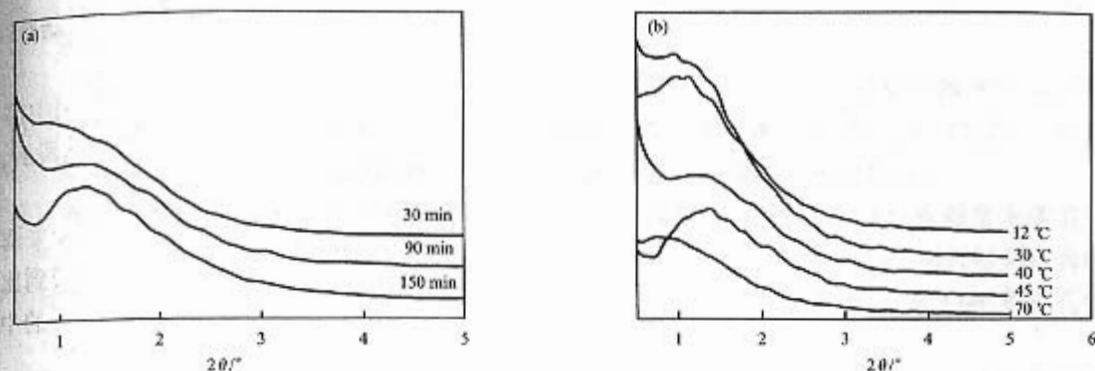


图1 不同溶解时间(a)和不同温度(b)下得到的试样的 XRD 谱图

图1b所示的是在不同合成温度下得到的中孔氧化铝分子筛,在所考察的温度范围内均可以观察到中孔氧化铝分子筛的特征衍射峰,并且随着温度的升高,其 $d_{100}$ 值在40~45 °C之间存在着一个极小值。从相应的孔分布图中则可以更清晰地看到孔分布变化的趋势,即随着温度的升高,孔分布的变化存在一个极小值。这种现象的出现,与表面活性剂和铝源的相互作用以及表面活性剂在溶液中的聚合行为有关<sup>[9,10]</sup>。这种现象说明在考察的体系中可以通过调节合成温度来调节中孔氧化铝分子筛的孔径。

## 2.2 试样的热分析

采用差热-热重分析方法,考察中孔氧化铝分子筛脱除模板剂的过程,实验结果如图2所示。从图2可看出,在70 °C实验开始时,试样即开始失重,到850 °C失重结束,总失重率为30.89%。从DTG曲线可以看到,在375和445 °C附近各有一个很弱的峰,说明在这两个温度点附近有较大的失重速率,也就是说大部分的结构水经过这两个温度点后即已经脱出了。因此采用的焙烧温度从400 °C开始,来研究其热稳定性及其孔结构的变化。

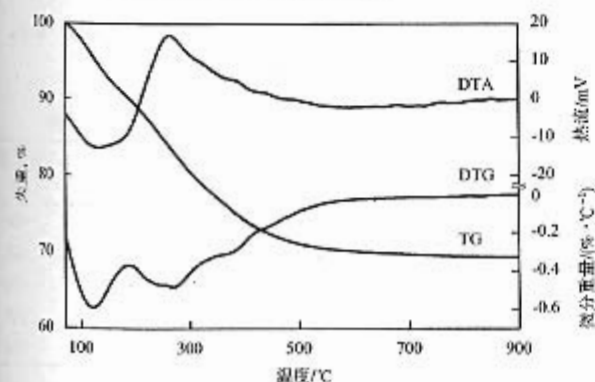
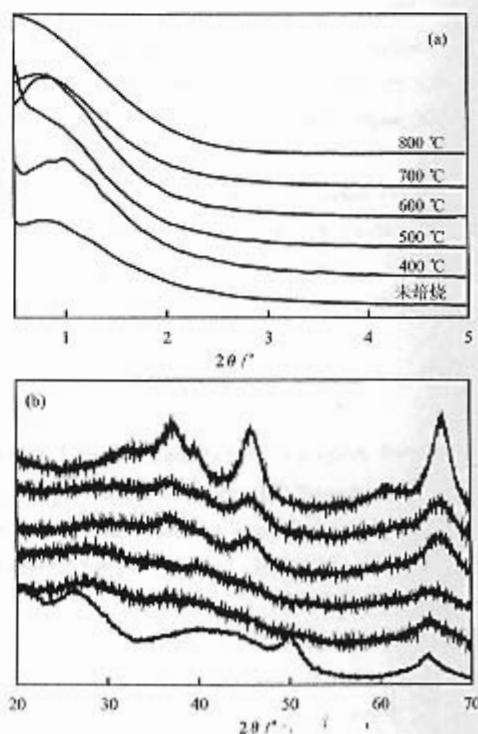


图2 中孔氧化铝分子筛的TG-DTG-DTA谱图

## 2.3 试样的物相结构

图3是试样在不同温度下焙烧2 h后的XRD谱。从图3a中可以看出,在400~800 °C范围内焙

烧2 h后,其小角的XRD衍射峰依然存在,说明其规整的中孔结构依然保存。与原粉相比,400 °C焙烧后,其(100)峰向高角度移动,且衍射峰的强度增加;在500~800 °C范围内随着焙烧温度的提高,(100)峰向小角度移动。这种现象的产生可能是与氧化铝在热处理过程中的相变过程有关。如图4b所示,未经焙烧的原粉主要以拟薄水铝石的结构存在,在400,500 °C下焙烧2 h后的试样其拟薄水铝石的特征衍射峰逐渐减弱,但还没有出现 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的特征峰;在600 °C以上焙烧2 h后的试样拟薄水铝石的特征衍射峰消失,同时出现了 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的特征峰,而且随焙烧温度的升高, $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的特征峰越强,这表明 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的晶体逐渐增大。这一结果与热分析的结果相吻合。

图3 不同温度下焙烧后试样的XRD谱图  
(a)小角度;(b)大角度

## 1.4 试样的孔结构与比表面积的测定

图4是试样分别在400, 500, 600, 700, 800℃下焙烧2h后的 $N_2$ 吸附等温线和BJH孔分布曲线。从图4a可以看出, 经过焙烧后试样的吸附曲线均为典型的IV型等温线, 是中孔分子筛的特征吸附曲线。根据BET方程计算的试样的比表面积及孔体积等数据列于表1中。从表1可以看出, 随着焙烧温度的增加, 试样的比表面积减小, 平均孔径增加, 孔体积也逐渐减小, 孔径分布发生宽化。其孔径的变化过程与XRD结果相吻合, 随着焙烧温度的升高, 孔径变大,  $d_{100}$ 值也增大。在800℃下焙烧2h后, 虽然试样的比表面积有所下降, 但是仍保持了较窄的孔径分布。

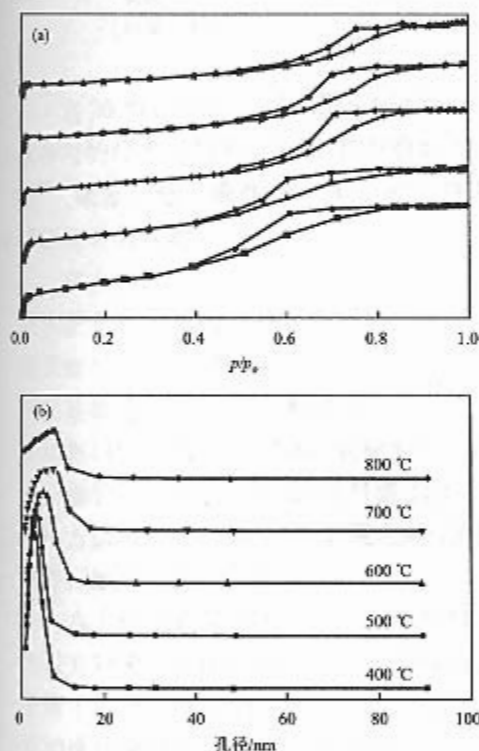


图4 不同温度下焙烧后试样的 $N_2$ 吸附等温线(a)和BJH孔径分布(b)

表1 不同焙烧温度得到的试样的物性数据

焙烧温度/ ℃	比表面积/ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	孔体积/ ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	平均孔径/ nm
400	476.24	0.638	5.36
500	379.25	0.536	5.66
600	305.07	0.560	7.34
700	250.50	0.492	7.86
800	208.18	0.423	8.13

## 3 结论

(1) 以异丙醇铝为铝源, 在三嵌段共聚物 P123 作用下, 以溶胶-凝胶法制备了中孔氧化铝分子

筛。模板剂在 350℃ 左右即可以通过焙烧出去, 而不会引起中孔结构坍塌。

(2) 合成过程中, P123 溶解在溶剂中需要一定的时间才能达到平衡状态, 超过这时间段后, 合成产物的孔径将不受溶解时间的影响。

(3) 合成中可以通过改变合成温度来调节孔径变化。在 12~70℃ 范围内合成, 可以得到比表面积为 370~410  $m^2/g$ 、孔径为 4.8~9.4 nm 的中孔氧化铝分子筛。

(4) 改变焙烧温度, 也可以达到调节孔径的目的。在 400~800℃ 范围内, 随着焙烧温度的升高, 比表面积减小, 孔径增加。在 800℃ 下焙烧 2h 后, 孔径分布发生宽化后仍然保持了其中孔的孔径范围, 得到平均孔径为 8.13 nm 的中孔  $\gamma-Al_2O_3$  分子筛。

## 参考文献

- Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, et al. Ordered Mesoporous Molecular-Sieves Synthesized by a Liquid-Crystal Template Mechanism. *Nature*, 1992, 359(6397): 710-712
- Beck J S, Vartuli J C, Roth W J, et al. A New Family of Mesoporous Molecular-Sieves Prepared with Liquid-Crystal Templates. *J Am Chem Soc*, 1992, 114(27): 10 834-10 843
- Čejka J. Organized Mesoporous Alumina: Synthesis, Structure and Potential in Catalysis. *Appl Catal A*, 2003, 254(2): 327-338
- Bagshaw S A, Pinnavaia T J. Mesoporous Alumina Molecular Sieves. *Angew Chem Int Ed*, 1996, 35(10): 1 102-1 105
- Yang P D, Zhao D Y, Margolese D I, et al. Block Copolymer Templating Syntheses of Mesoporous Metal Oxides with Large Ordering Lengths and Semicrystalline Framework. *Chem Mater*, 1999, 11(10): 2 813-2 826
- Luo Q, Li L, Xue Z Y, et al. Synthesis of Nanometer-Sized Mesoporous Oxide Spheres. *Chem Res Chin*, 2001, 17(2): 143-147
- Zhang Z R, Pinnavaia T J. Mesoporous Gamma- $Al_2O_3$  with a Lathlike Framework Morphology. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(41): 12 294-12 301
- Neeraj E M. Mesoporous Alumina. *Indian Chem Sci*, 1998, 116(2): 143-149
- Soler-Illia G J de A A, Sanchez C. Interactions Between Poly(Ethylene Oxide)-Based Surfactants and Transition Metal Alkoxides: Their Role in The Templated Construction of Mesoporous Hybrid Organic-Inorganic. *New J Chem*, 2000, 24(7): 493-499
- Wanka G, Hoffmann H, Ulbricht W. Phase Diagrams and Aggregation Behavior of Poly(Oxyethylene)-Poly(Oxypropylene)-Poly(Oxyethylene) Triblock Copolymers in Aqueous Solutions. *Macromolecules*, 1994, 27(15): 4 145-4 159

(编辑 李治泉)