

高温高表面氧化铝新材料的制备化学研究 —La、Ba 共添加对氧化铝热稳定性的影响

龚茂初* 文 梅 章 洁 林之恩 羊彦衡 陈耀强

(四川大学化学学院, 成都 610064)

郑 林 许清淮 李孝维

(四川川化集团公司催化剂厂, 成都 610301)

本文用镧、钡共同添加并使用溶胶-凝胶法制得改性氧化铝。详细研究了在保持 La 含量为 5.2wt% 时, Ba 添加量的改变对氧化铝热稳定性的影响。实验结果表明镧、钡元素的共添加能大大增加氧化铝的热稳定性, 从而使氧化铝在高温下保持高比表面积。体相中同时添加 5.2wt% La 和 2wt% Ba 以及 5.2wt% La 和 7wt% Ba 能使氧化铝保持较好的热稳定性。样品经 1100℃ 煅烧 20h 后, 比表面分别达 $100.8\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $92.3\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。通过对添加物与氧化铝保持高温高表面能力的内在联系的探讨, 得出 Ba、La 元素的添加提高氧化铝热稳定性的原因主要表现在两方面: 一是抑制氧化铝的微孔烧结速度; 二是阻止了氧化铝向 α 相的转变。

关键词: 高表面氧化铝 热稳定性 镧 钡 制备化学

分类号: O614.2 O614.3

在汽车尾气催化净化、催化燃烧等高温严酷环境中, 催化剂载体由于烧结等原因, 引起比表面积迅速减少, 从而导致催化剂活性下降。因此迫切需要研制和开发在高温下既有较大比表面又有良好热稳定性的新型催化材料。活性氧化铝是一种常用的催化剂载体, 它在高温下由于烧结和向 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的转变而导致比表面剧烈下降。研究表明, 使用添加物如稀土、碱土金属及 Si 等元素对氧化铝进行改性, 能有效提高氧化铝的热稳定性^[1-4], 从而使氧化铝在高温下保持较高比表面。但是这些研究均以单一元素对氧化铝进行改性, 对于混合添加多组分元素对氧化铝改性, 并进而研究其热稳定性的工作少有文献报道^[5, 6]。本文用 La、Ba 共同添加并使用溶胶-凝胶法制得改性氧化铝。详细研究了在保持 La 含量为 5.2wt% 时, Ba 添加量的改变对氧化铝热稳定性的影响, 并初步探讨了 La、Ba 元素的共添加提高 Al_2O_3 热稳定性的原因。

1 实 验

1.1 改性氧化铝的制备

在不断搅拌下, 向一定量的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 混合溶液中滴加氨水至 $\text{pH} = 8.6$, 制得凝胶, 该凝胶经洗滤三次后于 60℃ 干燥 12h, 然后在管式炉中 500℃ 预处理 4h, 最后将制得的粉末在 1100℃ 下煅烧 20h, 制得改性氧化铝。

保持 La 含量为 5.2wt% 不变, 改变 Ba 含量为 0wt%、1wt%、2wt%、5wt%、7wt%、10wt%, 测定样品性质随 Ba 含量的变化。

收稿日期: 2000-07-05。收修改稿日期: 2000-10-09。

四川省应用基础基金资助项目。

* 通讯联系人。

第一作者 龚茂初, 男, 48 岁, 副教授, 研究方向: 多相催化和催化材料。

1.2 样品的表征

用美国美旺·麦可尔公司的 ASAP 2010 比表面测定仪测定样品比表面、孔容及孔径。样品在 300℃ 下抽真空预处理 2h ,以 N₂ 为吸附质 ,在 -196℃ 下进行测量。

在 D/Max-rA 型日本理学电机上进行 X- 射线衍射测定 ,采用 Cu Kα 射线 ,仪器条件为 50kV ,180mA ,对样品进行物相分析。

2 结果与讨论

2.1 比表面结果分析

保持 La 添加量 (5.2wt%)和操作条件不变 ,改变 Ba 的添加量 ,制得的样品在 1100℃ 煅烧不同时间 ,所得的比表面结果见表 1。

表 1 Ba 添加量和煅烧时间对样品比表面的影响

Table 1 Effect of Barium Content and Calcination Time on the Surface Area of Samples

Ba content /wt%	surface area of samples/(m ² · g ⁻¹)				
	500℃ (4h)	1100℃ (2h)	1100℃ (4h)	1100℃ (8h)	1100℃ (20h)
0	245.2	101.7	85.0	75.0	69.8
1	225.5	94.6	70.4	74.9	63.9
2	227.4	126.7	129.8	125.5	100.8
5	127.6	84.6	78.0	76.8	74.6
7	210.3	112.1	118.1	96.3	92.3
10	158.4	44.8	50.1	51.5	45.7

由表 1 可见 ,随煅烧时间延长 ,各样品比表面都呈下降趋势。在最初 2h 内 ,比表面迅速降低 ,随煅烧时间继续增加 (4h 后) ,比表面降低趋势大大减缓 ,有的样品几乎不变。当样品煅烧 20h 后 ,Ba 添加量为 2wt% 和 7wt% 的样品比表面分别为 100.8m² · g⁻¹ 和 92.3m² · g⁻¹。这表明在固定 La 含量为 5.2wt% 时 ,添加 2wt% 和 7wt% 的 Ba 元素 ,使得样品的热稳定性最好。

从表 1 还可看出 ,各样品在 1100℃ 煅烧相同的时间 ,Ba 含量为 2wt% 的样品比表面始终最大 ,次之为 7wt% 的样品 ,Ba 含量为 1wt% 和 10wt% 样品的比表面比 Ba 添加量为 0wt% 的样品还小。这说明在固定 La 添加量为 5.2wt% 时 ,Ba 的添加抑制了氧化铝比表面在高温下降低的趋势 ,具有一定的稳定表面的作用 ,但 Ba 添加量不同 ,提高 Al₂O₃ 热稳定性的效果也不同。保持 La 添加量为 5.2wt% 时 ,添加 2wt% 和 7wt% 的 Ba 元素对提高 Al₂O₃ 的热稳定性最有效。

2.2 单点总孔容和平均孔径分析

将不同 Ba 含量样品在 1100℃ 煅烧不同的时间后的单点总孔容和平均孔径结果绘成图 1、图 2。随煅烧时间延长 ,样品 (除 Ba 含量为 5wt% 的样品)单点总孔容总体呈下降趋势。在最初 2h 内 ,孔容迅速降低 ,但随煅烧时间继续增加 (4h 后) ,总孔容降低趋势大大减缓 ,且处于较高水平上 (见图 1)。在固定 La 含量为 5.2wt% 时 ,Ba 的适量添加 (2wt% ,7wt%)使得样品总孔容大大增加。

从图 2 可以看出 ,随煅烧时间延长 ,样品的平均孔径总体呈增大趋势。在最初 2h 内 ,孔径增加的幅度很大 ,4h 以后随煅烧时间继续增加 ,平均孔径增加缓慢。与样品 (除 Ba 含量为 5wt% 的样品)在最初 2h 内比表面、孔容剧减相联系 ,说明在样品高温煅烧的初期 ,样品的微孔烧结、大孔生成、平均孔径增大是比表面下降的重要原因。如何才能提高 Al₂O₃ 的热稳定性 ,降低 Al₂O₃ 比表面在高温下减小的速度 ,关键就在于如何有效抑制氧化铝在高温煅烧初期的微孔烧结。在固定 La 含量为 5.2wt% 时 ,Ba 元素的适量添加可抑制氧化铝微孔的烧结 ,从而提

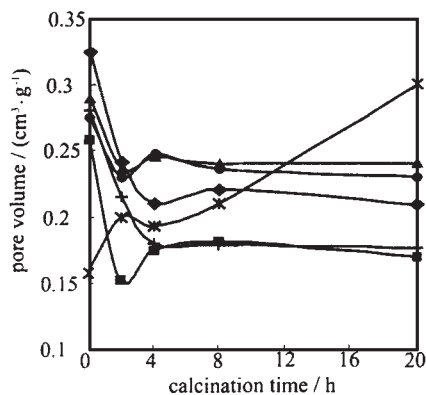


图 1 煅烧时间对样品总孔容的影响

Fig. 1 Effect of calcination time on pore volume of samples calcined at 1100°C

+ : 0wt% ; ◆ : 1wt% ; ▲ : 2wt% ;
* : 5wt% ; ● : 7wt% ; ■ : 10wt%

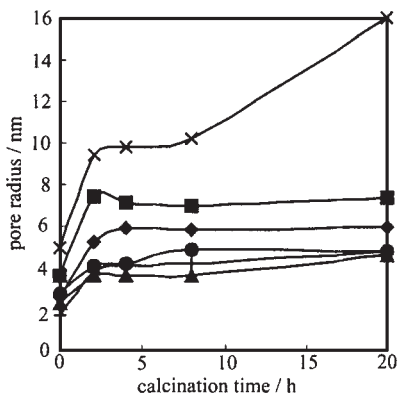


图 2 煅烧时间对样品平均孔径的影响

Fig. 2 Effect of calcination time on average pore size of samples calcined at 1100°C

+ : 0wt% ; ◆ : 1wt% ; ▲ : 2wt% ;
* : 5wt% ; ● : 7wt% ; ■ : 10wt%

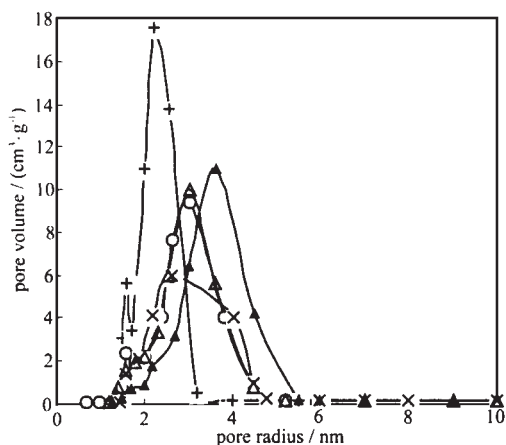


图 3 在 1100°C 煅烧不同时间的样品孔径分布

Fig. 3 Pore size distributes of samples for different calcination time at 1100°C

+ : 0h ; ○ : 2h ; × : 4h ; △ : 8h ; ▲ : 20h

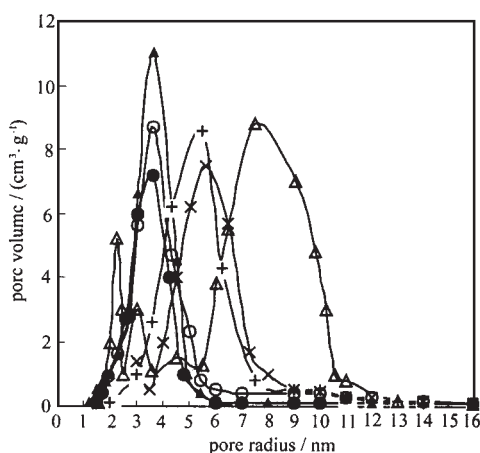


图 4 不同钡含量样品的孔径分布

Fig. 4 Pore size distributes of samples with different barium content

+ : 1wt% ; ▲ : 2wt% ; △ : 5wt% ;
○ : 7wt% ; × : 10wt% ; ● : 0wt%

高了氧化铝的热稳定性,使样品在高温煅烧后维持了较高的比表面。

2.3 BJH 孔径分布分析

以添加 5.2wt% La、2wt% Ba 样品为例来说明样品的孔径分布随煅烧时间的变化规律 (图 3)。

当样品 500°C 煅烧 4h 后,样品的最可几孔径最小 (2.2nm),微孔数目多,因此比表面、孔容都最大。样品在 1100°C 煅烧后,随煅烧时间延长,孔径分布峰位右移,最可几孔径总体成增大趋势,说明样品微孔在煅烧过程中烧结,孔径增大,尤其在煅烧初期,样品孔径有大幅度增加,由于孔径大的孔对比表面的贡献相对较小,因此随煅烧时间延长,比表面呈下降趋势。可见微孔烧结是高温下氧化铝比表面下降的主要原因。

各样品 1100℃ 煅烧 20 h 后的孔径分布图见图 4。除 Ba 含量为 5wt% 的样品外, 各样品的孔径分布均呈单峰分布。比表面较大的三样品 (Ba 含量分别为 0wt%、2wt%、7wt%) 的孔径最可几分布峰位都低于比表面小的两样品 (Ba 含量分别为 1wt%、10wt%)。Ba 含量为 0wt%、2wt%、7wt% 的样品孔径分布相似, Ba 含量为 2wt% 的样品微孔数目最多, 7wt% 的样品次之, 因此三者中 2wt% 的样品比表面、孔容最大, 7wt% 的样品比表面、孔容次之。由此可见, Ba 的添加能降低氧化铝微孔的烧结速度, 从而增强氧化铝的热稳定性, 使其在高温下能保持高比表面积。在 La 含量为 5.2wt% 时, 添加最佳含量的 Ba (2wt%) 能使氧化铝微孔的烧结速度最慢, 平均孔径增加的趋势最慢, 因此 1100℃ 煅烧 20h 后仍保留了最多的微孔, 具有最大的比表面。

这里我们看到 Ba 含量为 5wt% 的样品的特殊性, 其孔径分布呈多峰状态。样品以孔半径 3nm 以下和 7nm 以上的孔居多, 3~7nm 间的孔很少, 其 1100℃ 煅烧 20h 后的平均孔径高达 15.94nm, 因此其比表面较小, 总孔容却远远大于其它样品。Ba 含量为 5.0wt% 样品孔结构的特殊性使该样品在孔容、孔径上表现出特殊性, 也导致其比表面在该系列中呈现反常。现在我们还无法对此作出合理解释, 有待进一步研究。

2.4 XRD 分析

各样品在 1100℃ 煅烧 20 h 后的 XRD 结果见图 5。从图 5 可以看出, 纯氧化铝的样品已完全转化为 α 相。Ba 含量为 0 wt% 的样品主要为 θ 相和 α 相。1wt% 的样品主要为 θ 和 α 相, 有少量 δ 相。2wt% 的样品完全为 δ 相。5wt% 的样品主要为 θ 相和 α 相, 有少量 δ 相。7wt% 的样品完全为 δ 相。10wt% 的样品主要为 θ 相和 α 相。由 XRD 分析可以看出, 比表面越大的样品, 其晶型越不完善。Ba 含量为 2wt%, 7 wt% 的样品 1100℃ 煅烧 20h 后均为 δ 相。比表面小的样品晶型趋于完善, 出现了 α 相。我们还将 Ba 含量为 1wt% 和 2wt% 的样品在 1100℃ 煅烧 2h、4h、8h、20h 后进行 XRD 测试。其结果为: Ba 含量为 1wt% 的样品 1100℃ 煅烧 2h、4h 后为 δ 相, 煅烧 8h 后主要为 δ -Al₂O₃, 但有微量 α 相存在; 煅烧 20h 后主要为 θ 相和 δ 相, 有少量 α 相存在。而 Ba 含量为 2wt% 的样品经 1100℃ 煅烧 2h、4h、8h、20h 后均为 δ 相。在同一样品中, 随煅烧时间的延长, 晶型趋于完善, 比表面积随之降低。由以上结果可以看出, 过渡型 Al₂O₃ 向最终稳定相 α 相的转变仍是氧化铝在高温下比表面下降的一个重要原因。在 La 添加量为 5.2wt% 时, Ba 元素的添加抑制了过渡型 Al₂O₃ 向 α 相的转变, 从而使样品在高温下保持了较高的比表面积, 但 Ba 添加量不同, 抑制 α 相转变的效果也不同, 只有适量的 Ba 才能使过渡型氧化铝向 α 相转变速度最慢, Ba 含量过多或过少都不好。对本系列样品而言, Ba 含量为 2wt%、7wt% 时抑制 α 相转变

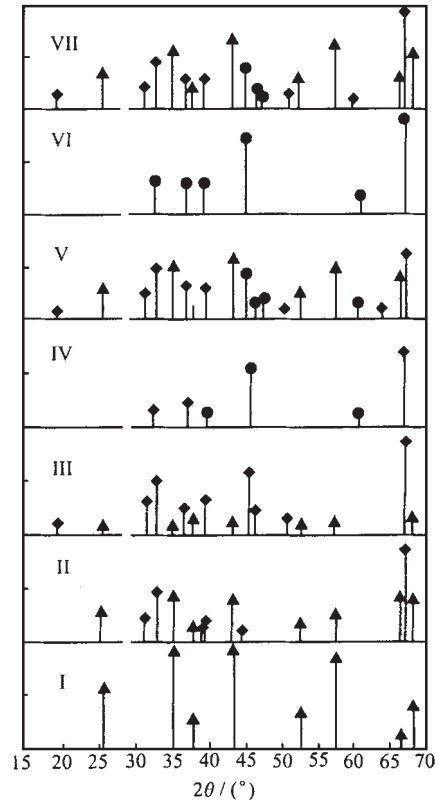


图 5 不同 Ba 含量样品的 XRD 谱图

Fig. 5 XRD spectras of aluminas

- I: pure alumina; II: 0wt% Ba;
III: 1wt% Ba; IV: 2wt% Ba;
V: 5wt% Ba; VI: 7wt% Ba;
VII: 10wt% Ba; ◆: θ -Al₂O₃;
●: δ -Al₂O₃; ▲: α -Al₂O₃

效果最好,因此,比表面也最高。

3 结 论

Ba、La 元素的共添加能大大增加 Al_2O_3 的热稳定性,从而使 Al_2O_3 在高温下保持高比表面。在溶胶-凝胶法中,体相中同时添加 5.2wt% La 和 2wt% Ba 以及 5.2wt% La 和 7wt% Ba 能使氧化铝具有较好的热稳定性,经 1100°C 煅烧 20h 后,两样品的比表面分别达 $100.8\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $92.3\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

Ba、La 元素的共添加提高氧化铝热稳定性的原因主要有两方面:一是 Ba、La 元素的添加能抑制 Al_2O_3 的微孔烧结,使烧结速度减慢,从而增加 Al_2O_3 的热稳定性;二是 Ba、La 元素的添加能抑制 Al_2O_3 向 α 相的转变,使 Al_2O_3 的热稳定性提高。

参 考 文 献

- [1] Schaper H., Doesburg E. B. M., Reijen L. L. *Van. Appl. Catal.*, **1983**, **7**, 211.
- [2] Beguin B., Garbowski E., Primet M. *Appl. Catal.*, **1991**, **75**, 119.
- [3] Machida M., Eguchi K., Arai H. *J. Catal.*, **1987**, **103**, 385.
- [4] Beguin B., Garbowski E., Primet M. *J. Catal.*, **1991**, **127**, 595.
- [5] NIU Guo-Xing(牛国兴), HE Jian-Ming(何坚铭), CHEN Xiao-Yin(陈晓银) et al *Cuihua Xuebao(Chinese Journal of Catalysis)*, **1999**, **20**(5), 535.
- [6] Ahlstrom-Silversand A F., Odenbrand C. U. *Ingemar, Appl. Catal.* **1997**, **153**, 157.

Preparation Chemistry of the High Surface Area Alumina Resisting High Temperature —Effect of Co-Addition of Lanthanum and Barium on the Thermal Stability of Alumina

GONG Mao-Chu WEN Mei ZHANG Jie LIN Zhi-En YANG Yan-Heng CHEN Yao-Qiang

(Faculty of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064)

ZHENG Lin XU Qing-Huai LI Xiao-Wei

(Sichuan Chemical Works(Group) Catalyst Plant, Chengdu 610301)

High surface area alumina resisting high temperature was prepared by sol-gel method. The effect of Barium on the thermal stability of alumina was studied when 5.2wt% Lanthanum was added. The co-addition of Barium and Lanthanum can improve the surface area of alumina greatly. The modified alumina maintained surface area of $100.8\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $92.3\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ respectively after calcination at 1100°C for 20h when 5.2wt% La and 2wt% Ba or 5.2wt% La and 7wt% Ba were added, while the surface area of pure alumina was only about $10\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ after it was treated at the same conditions. BET, BJH and XRD were used to study the effect of addition of Barium and Lanthanum on the thermal stability of alumina. The results showed that the addition of Barium and Lanthanum can keep alumina from sintering and transition to α phase, then suppress the decrease of surface area of alumina.

Keywords: high surface area alumina thermal stability lanthanum barium