

聚合氯化铝制备拟薄水铝石及其性质研究

赵长伟 何劲松 任晓晶 栾兆坤* 王 军 贾智萍
(中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100085)

关键词: 聚合氯化铝; 拟薄水铝石; γ - Al_2O_3 ; 制备; 表面活性剂

中图分类号: O614.3⁺1; TQ426.65 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2010)03-0521-04

Preparation and Property of Pseudoboehmite by Polyaluminum Chloride

ZHAO Chang-Wei HE Jing-Song REN Xiao-Jing LUAN Zhao-Kun* WANG Jun JIA Zhi-Ping

(State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences,
Chinese Academy of Sciences, P. O. Box 2871, Beijing 100085)

Abstract: Pseudoboehmite and its derivative were prepared from polyaluminum chloride. EDX, XRD and low temperature nitrogen adsorption-desorption were employed to characterize the samples obtained. The effects of alkaline, polyethylene glycol (PEG) surfactant with different molecular weights on phase and surface area of pseudoboehmite were investigated. The results show that $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and NaOH can be used as alkaline solution to prepare pure pseudoboehmite. γ - Al_2O_3 can be obtained in the range of 450 to 750 °C. Surface area and pore volume decrease but the diameter increases with the increase of calcination temperature. With the increase of PEG molecular weight, the surface area and pore volume of γ - Al_2O_3 first increases, then decreases. PEG1000 is most suitable for increasing surface area of γ - Al_2O_3 and surface area of 396 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ can be obtained.

Key words: polyaluminum chloride; pseudoboehmite; γ - Al_2O_3 ; preparation; surfactant

0 引 言

拟薄水铝石是制备 γ - Al_2O_3 及其系列产物氧化铝的重要前驱体, 尤其 γ - Al_2O_3 在催化剂载体、汽车尾气净化剂、分子筛以及吸附剂等领域得到了广泛地应用^[1-5]。然而不同路线和方法生产的拟薄水铝石赋予了氧化铝不同的性质和用途, 因此, 开发具有不同孔径和比表面积的拟薄水铝石及其衍生物极为重要和必要。

在铝盐水解生成的羟基聚合氯化铝溶液中存在

多种聚合形态^[6-10], 然而目前这些文献研究多集中在聚合氯化铝的制备、水解及絮凝特性等方面。近年来这些不同含量和形态的聚合氯化铝在催化、材料、环境和地球化学等领域引起了关注并得到了潜在的应用^[11-13]。然而目前应用聚合氯化铝为原料来制备拟薄水铝石及其衍生物的研究报道较少^[14-15], 实验中所用的聚合铝来源和含量也不相同。深入研究不同含量聚合氯化铝在拟薄水铝石反应过程以及产物性能的影响显得尤为必要。因此, 本工作以实验室自制的聚合氯化铝为原料, 来制备拟薄水铝石及其衍生物, 以

收稿日期: 2009-09-27。收修改稿日期: 2009-12-21。

国家自然科学基金资助项目(No.50708109)、教育部留学回国人员科研启动基金资助项目(No. ITLXHG2009071702)和环境水质学国家重点实验室专项经费的资助(No.09Y02ESPCR)。

*通讯联系人。E-mail: zhaocw@rcees.ac.cn, luanzk@rcees.ac.cn, Tel: 010-62849198, Fax: 010-62849198

第一作者: 赵长伟, 女, 33 岁, 博士, 副研究员; 研究方向: 膜分离和材料的制备

期为拟薄水铝石的制备提供一种新的原料。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氯化铝、氢氧化钠、氨水、聚乙二醇(PEG)均为分析纯(北京化学试剂公司),聚合氯化铝溶液(PAC,实验室自制),含量如表 1 所示,具体制备方法详见^[10]。

表 1 实验室自制的聚合氯化铝物种分布

Table 1 Al species distribution in self-prepared polyaluminum chloride solution

Total aluminum concentration (Al _T)/(mol·L ⁻¹)	Al _a / %	Al _b / %	Al _c / %
2.52	4.5	88.2	7.3

1.2 实验方法

拟薄水铝石及其衍生物的制备:在三口烧瓶中加入聚合氯化铝溶液,水浴中升温至 60 ℃,用计量泵以 5 mL·min⁻¹ 向其中缓慢滴加氨水或氢氧化钠,并强烈搅拌,直至产生大量胶状沉淀。继续在恒温 60 ℃水浴强烈搅拌下,以 1 mL·min⁻¹ 滴加一定量的聚乙二醇作为表面活性剂,常温老化 12 h。将胶体进行多次离心洗涤,滤饼在室温(25 ℃)下干燥后,转入坩埚内,置于马弗炉中,分别在 100、200、300、450、550、650、750 和 1 000 ℃等不同温度下焙烧 6 h。

2 结果与讨论

2.1 碱液对拟薄水铝石产物性质的影响

实验中分别选用氨水和氢氧化钠两种碱液作为

采用 Shimadzu XRD-6000 型 X 射线粉末衍射仪(XRD)分析样品的物相,光源采用 Cu Kα 辐射(λ=0.154 18 nm),管电压 40 kV,管电流 30 mA,扫描速度 5°·min⁻¹,扫描范围:10°~90°;样品的组成分析采用日本的 S3000N 扫描电子显微镜(附带能谱分析)测定;比表面积采用 ASAP2000 型比表面孔分布仪测定,通过 BET 法测算。

反应原料,添加到聚合氯化铝中,来考察不同碱液对产物的影响。样品经 450 ℃下焙烧后所得能谱分析结果如图 1 所示。

能谱分析结果表明,两种碱液所得固体主要为铝的氧化物,Na 元素、Cl 元素、C 元素为杂质元素,经过洗涤后,残留的杂质几乎没有,能够通过洗涤去除,不会影响到所得固体样品的成分。结果进一步表明,两种碱对产物纯度影响不大,都能够得到铝的氧化物。但通过对比,发现使用氨水较氢氧化钠可以更好地避免引入杂质。

为更确切地分析所得的固体样品的物相,我们对所得样品进行了 XRD 分析,结果如图 2 所示。

对比 PDF 标准卡不同物质的主峰位置,从图 2 可以看出,2 种碱液所得固体在 450 ℃焙烧后所得

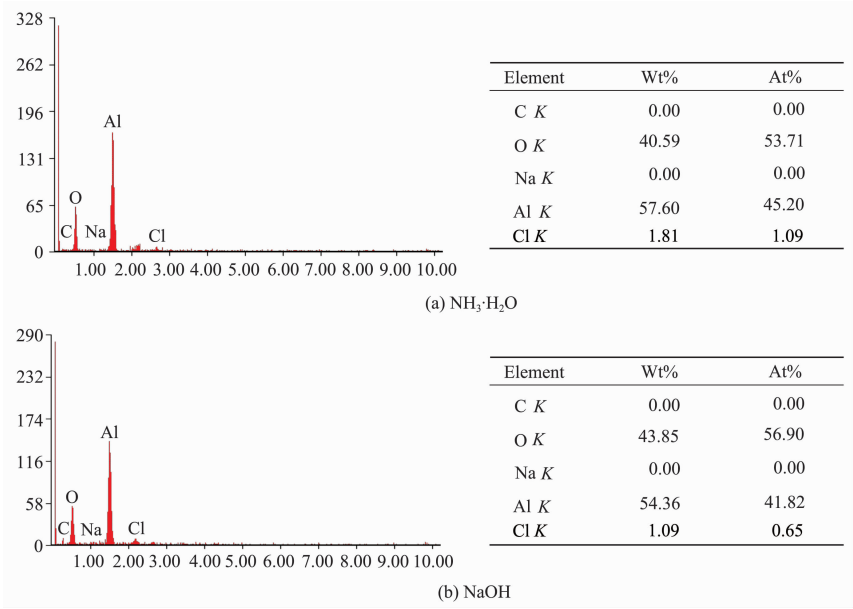


图 1 不同碱液所对应的能谱分析

Fig.1 EDX analysis results of samples obtained with different alkali solutions

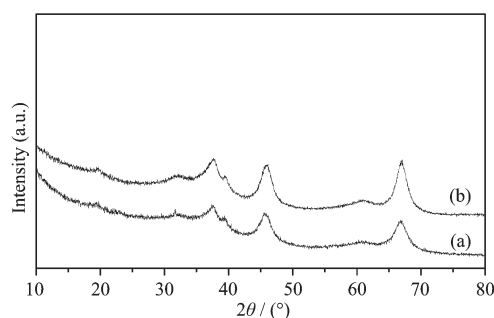


图2 2种碱液所得样品在450℃下焙烧后的XRD图

Fig.2 XRD patterns of samples obtained with two alkaline solutions at 450 °C

样品对应的都是 γ - Al_2O_3 物质。结果进一步表明,两种碱对产物的物相几乎没有影响,都能够得到纯度很高的铝的氧化物。

2.2 焙烧温度对拟薄水铝石产物性质的影响

实验中以氨水作为碱液,以聚合氯化铝为原料,以聚乙二醇1000为表面活性剂,样品在不同温度下焙烧,所得产物的XRD如图3所示。

对比PDF标准卡不同物质的主峰位置,从图3可以看出,在25和100℃下干燥后所得的样品对应的是拜耳石,在200和300℃下焙烧后所得的样品对应的是薄水铝石,在450到750℃下范围内焙烧后所得的样品对应的是 γ - Al_2O_3 物质,在1000℃下焙烧后所得的样品对应的是 θ - Al_2O_3 物质。实验结果进一步表明通过控制焙烧温度可以得到不同物相的氧化铝。

表2是以聚合氯化铝为原料在不同焙烧温度下

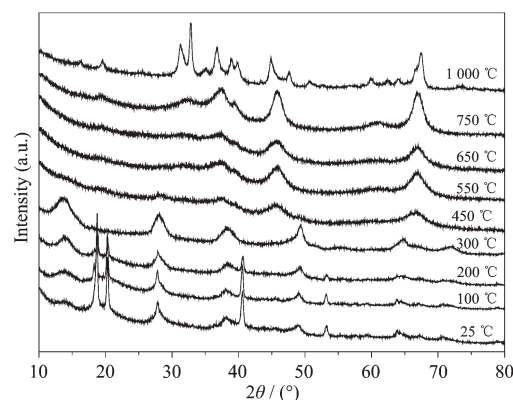


图3 所得样品在不同温度下焙烧的XRD图

Fig.3 XRD patterns of samples obtained with different calcination temperatures

产物的比表面积和孔结构结果。可以看出,随着焙烧温度的升高,产物的比表面积和孔容不断减小,孔径逐渐增大,原因是在450℃焙烧时对应的 γ - Al_2O_3 的分散性很大,结晶不够完善,具有较大的比表面积;而随着焙烧温度的升高, γ - Al_2O_3 变得越来越致密,结晶趋于完善,导致孔径逐渐增大,比表面积逐渐减小^[16],这种变化趋势与文献^[17-19]相同。

表3是在其它实验条件相同时以 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料在不同焙烧温度下所得产物的比表面积和孔结构结果。与表2数据对比,可以看出,在相同焙烧温度下,以氯化铝为原料焙烧后所得产物的比表面积和孔体积要小于以聚合氯化铝为原料所得产物的比表面积和孔体积。

由上面分析可以看出,本实验制备的氧化铝的

表2 以聚合氯化铝为原料在不同焙烧温度下所得样品比表面积和孔结构数据

Table 2 Surface area and pore-structure parameters of samples obtained from PAC with different calcination temperatures

Calcination temp. / °C	BET Surface area / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore volume / ($\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Average pore diameter / nm
450	396	0.48	4.9
650	256	0.38	5.0
750	176	0.30	5.4
1000	143	0.25	6.1

表3 以氯化铝为原料在不同焙烧温度下所得样品比表面积和孔结构数据

Table 3 Surface area and pore-structure parameters of samples obtained from AlCl_3 with different calcination temperatures

Calcination temp. / °C	BET Surface area / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore volume / ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Average pore diameter / nm
450	335	0.45	5.2
650	213	0.36	7.6
750	142	0.27	8.2
1000	113	0.21	8.9

相变温度与文献报道的基本相同,要想获得 γ - Al_2O_3 相,热处理温度应该控制在 450 到 750 $^{\circ}\text{C}$ 范围,比表面积和晶粒的大小可以通过热处理温度来控制。

2.3 表面活性剂对拟薄水铝石产物扩孔效果的影响

为考察不同表面活性剂对产物扩孔效果的影

响,实验中以氨水作为碱液,以聚合氯化铝为原料,分别选取了聚乙二醇 200、聚乙二醇 400、聚乙二醇 1000 和聚乙二醇 20000 等不同分子量的系列表面活性剂作为扩孔剂,样品在 450 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧后比表面积和孔结构分析结果如表 4 所示。

表 4 不同表面活性剂所得样品比表面积和孔结构数据

Table 4 Surface area and pore-structure parameters of samples obtained with different surfactants

Surfactant	BET Surface area / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore volume / ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Average pore diameter / nm
PEG200	252	0.35	5.1
PEG400	372	0.47	5.0
PEG1000	396	0.48	4.9
PEG20000	152	0.25	6.6

从表 4 可以看出,对于聚乙二醇表面活性剂,随着聚乙二醇分子量的增加,所得产物 γ - Al_2O_3 的比表面积和孔容的变化趋势是先增大后减小,孔径的变化与之相反,是先减小后增大,原因是聚乙二醇在焙烧时会逸出,使孔隙贯通增加了孔容和比表面积;随着聚乙二醇分子量的进一步增加,聚乙二醇由于碳链过长会使醚键断裂现象更为严重,可能会造成氧化铝孔坍塌现象,使产物的比表面积又有所下降。从实验结果可以看出,聚乙二醇 1000 对 γ - Al_2O_3 的扩孔效果最好,比表面积和孔体积最大,分别可达到 $396 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.48 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。研究结果进一步表明,借助聚乙二醇表面活性剂可实现增大拟薄水铝石的比表面积和孔体积的作用。

参考文献:

[1] CAI Wei-Quan(蔡卫权), YU Xiao-Feng(余小锋). *Prog. Chem. (Huaxue Jinzhan)*, **2007**,**19**(9):1322-1330

[2] Dong P P. *Nat. Sci.*, **2000**,**10**:575-584

[3] Zhang X, Zhang F, Chan K Y. *Mater. Lett.*, **2004**,**58**(22/23): 2872-2877

[4] Ren T Z, Yuan Z Y, Su B L, et al. *Langmuir*, **2004**,**20**(4): 1531-1534

[5] Liu Q, Wang A Q, Wang X D, et al. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2006**,**92**:10-21

[6] ZHAO Hua-Zhang(赵华章), PENG Feng-Xian(彭凤仙), LUAN Zhao-Kun(栾兆坤), et al. *Environ. Chem. (Huanjing Huaxue)*, **2004**,**23**(2):202-207

[7] Gao B Y, Chu Y B, Yue Q Y, et al. *J. Envir. Manag.*,

2005,**76**:143-147

[8] Hu C Z, Liu H J, Qu J H, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2006**, **40**:325-331

[9] LUAN Zhao-Kun(栾兆坤). *Thesis for the Doctorate of Research Center for Eco-Environmental Science, CAS*(中国科学院生态环境研究中心博士学位论文). **1997**.

[10] JIA Jian-Jun(贾建军), ZHAO Chang-Wei(赵长伟), ZHANG Jing-Bo(张静波), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**(2):345-349

[11] Casey W H. *Chem. Rev.*, **2006**,**106**(1):1-16

[12] Trujillano R, Vicente M A, Rives V, et al. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2009**,**117**:309-316

[13] GUO Yu-Jie(郭宇杰), LUAN Zhao-Kun(栾兆坤), FAN Bin(范彬). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(1):63-69

[14] Zhang Z R, Pinnavaia T J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**,**124**: 12294-12301

[15] Billik P, Turanyi T, Plesch G, et al. *Scr. Mater.*, **2007**,**57**(7): 619-621

[16] BI Shi-Wen(毕诗文). *Alumina Production Process. 3rd Edition*(氧化铝生产工艺). Beijing: Chemical Industry Press, **2007**.188-189.

[17] SHEN Xiao-Qing(申小清), LI Zhong-Jun(李中军), YAO Hong-Chang(姚红昌), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2003**,**19**(6):650-654

[18] GAO Qing-Fu(高庆福), ZHANG Chang-Rui(张长瑞), FENG Jian(冯坚), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**(9):1456-1460

[19] LI Dong-Yun(李冬云), YANG Hui(杨辉), XIE Tian-Tian(谢田甜), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**(1):96-100