

高比表面积 α -AlF₃ 的制备和表征

于洪波 王月娟 彭小波 朱 琳 罗孟飞^{*,1}

(浙江师范大学物理化学研究所, 先进催化材料省部共建教育部重点实验室, 金华 321004)

摘要: 采用炭硬模板法制备了高比表面积的 α -AlF₃ (HS- α -AlF₃)。首先, 将一定浓度的蔗糖溶液浸渍到 γ -Al₂O₃ 中, 然后经过热处理, 使得蔗糖分解为炭。其次, 将含炭的 γ -Al₂O₃ 固体用 HF 气体进行氟化。最后, 再利用燃烧法除去炭硬模板。采用 XRD、低温氮吸附-脱附、NH₃-TPD、SEM-EDX 等技术对样品进行了表征。结果表明, 当炭化温度为 450 °C 时, HF-N₂ 混合气体积比为 1:4, 除碳温度为 425 °C 时, 制得的 α -AlF₃ 比表面积最大, 为 66 m²·g⁻¹。此外, HS- α -AlF₃ 催化剂对 CCl₂F₂ 歧化反应的催化活性也明显高于常规方法制备的低比表面积的 α -AlF₃, 这是因为高比表面积的 α -AlF₃ 催化剂具有较大的酸量。

关键词: α -AlF₃; 高比表面积; 炭硬模板; CCl₂F₂ 歧化反应

中图分类号: O614.3⁺¹

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)05-0905-05

Preparation and Characterization of High Surface Area α -AlF₃

YU Hong-Bo WANG Yue-Juan PENG Xiao-Bo ZHU Lin LUO Meng-Fei^{*,1}

(Zhejiang Key Lab Key Laboratory of the Ministry of Education for Advanced Catalysis Materials,
Institute of Physical Chemistry, Zhejiang Normal University, Jinhua, Zhejiang 321004, China)

Abstract: High surface area α -AlF₃ (HS- α -AlF₃) has been prepared by a carbon hard template method. The synthesis procedure consisted of three steps: (1) the impregnation of a sucrose (C₁₂H₂₂O₁₁) aqueous solution with γ -Al₂O₃ and subsequent thermal treatment; (2) the thermal treatment of the obtained solid with HF; (3) the removal of the carbon template in C@ α -AlF₃ upon high temperature combustion. The optimal conditions for the highest surface area of the synthesized α -AlF₃ (66 m²·g⁻¹) are obtained based on the results from XRD, low temperature adsorption-desorption, ammonia temperature programmed desorption (NH₃-TPD), SEM, EDX and the FTIR spectra of pyridine adsorption. The temperatures for fluorination, carbon calcinations and carbon removal are 400, 450 and 425 °C, respectively, and the HF/N₂ volume ratio is 1:4. In addition, the HS- α -AlF₃ catalyst is more active for the dismutation of CCl₂F₂ than the catalyst prepared by a direct fluorination of the γ -Al₂O₃ due to its higher amount of acid sites.

Key words: α -AlF₃; surface area; carbon hard template; dismutation of CCl₂F₂

氟化铝表面具有 Lewis 酸中心, 广泛用作多相氟氯交换反应的催化剂或载体^[1-3]。在氟氯烃及其替代品的气固相合成中, 氟化铝催化剂起了重要作用。此外, 还用于电解制铝、抗腐蚀光学玻璃等领域。

据报道, 氟化铝晶体具有 α 、 β 、 γ ^[4-7]等多种晶型。其中 β -AlF₃ 具有较高的比表面积^[8-9], 用作催化剂或

载体。然而, β -AlF₃ 在高温下容易转化为低比面积且更加稳定的 α -AlF₃, 由于比表面积的下降低影响催化性能^[10]。因此, 制备高比表面积 α -AlF₃, 对于提高催化剂的活性和稳定性具有重要的意义。

通常, α -AlF₃ 通过 γ -Al₂O₃ 与氟化氢(HF)、氢氟氯烃(HCFCs)或氯氟烃(CFCs)反应来合成。例如: 吕

收稿日期: 2011-08-23。收修改稿日期: 2011-12-27。

浙江省自然科学基金(No.Y4100001)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: mengfeiluo@zjnu.cn

剑等^[11]利用氟化氢气体直接氟化氧化铝制备出比表面积为 $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的 $\alpha\text{-AlF}_3$; Skapin 等^[12]采用 CHF_3 氟化高比表面积 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的方法, 制备出 $\alpha\text{-AlF}_3$ 的比表面积为 $22 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。可见, 以上这些方法合成的 $\alpha\text{-AlF}_3$, 其比表面积比较低, 只有 $10 \sim 30 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。近几年, 一些新的合成 AlF_3 的方法逐渐发展起来。例如: Alonso 等^[13]采用高温煅烧 $\beta\text{-AlF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的方法, 制备了比表面积为 $123 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的 $\alpha\text{-AlF}_3$, 但是此方法所需原料为 $\beta\text{-AlF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 生产成本低, 不利于工业化生产。

因此, 寻找简易和低成本的高比表面积 $\alpha\text{-AlF}_3$ 的合成路线, 非常具有实用价值。本文利用炭硬模板保护, 将 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 直接气相氟化为高比表面积的 $\alpha\text{-AlF}_3$ 。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

高比表面积 $\alpha\text{-AlF}_3$ ($\text{HS-}\alpha\text{-AlF}_3$) 采用炭硬模板法制备。首先在 $10 \text{ g } \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($S_{\text{BET}}=350 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔容为 $0.45 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, $20 \sim 40$ 目 ($420 \sim 841 \mu\text{m}$)) 中加入 11.5 mL 质量分数为 40% 的蔗糖溶液进行等体积浸渍, 浸渍 5 h 后于 120°C 下炒干, 然后分别在 300 、 400 、 450 、 500°C 下 N_2 气氛保护下焙烧 3 h, 使得蔗糖碳化。再将含炭的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 进行重复 2 次浸渍蔗糖溶液、干燥和焙烧, 得到含炭的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 命名为 $\text{C@}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。然后, 将 $\text{C@}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 放入反应器中, 通入 HF-N_2 混合气 (HF:N_2 体积比为 $1:1$ 、 $1:4$ 和 $1:10$), 在 400°C 温度下氟化 10 h, 得到的样品命名为 $\text{C@}\alpha\text{-AlF}_3$ 。最后将质量分数为 5% 的硝酸钾溶液等体积浸渍到 $\text{C@}\alpha\text{-AlF}_3$ 中, 浸渍 2 h 后于 120°C 下干燥, 干燥后的样品分别在 400 、 425 、 450°C 下 O_2 气氛下焙烧 8 h 除掉炭模板, 然后在室温下经水洗, 120°C 干燥 5 h 后得到 $\text{HS-}\alpha\text{-AlF}_3$ 。

$\alpha\text{-AlF}_3$ 是直接采用气相氟化 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 得到的。将 $10 \text{ g } \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载入反应器中, 通入 HF-N_2 混合气 ($1:4$, V/V) 在 400°C 温度下处理 8 h, 制得 $\alpha\text{-AlF}_3$ (比表面积: $17 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)。

1.2 催化剂的表征

N_2 吸附-脱附实验在美国 Quantachrome 公司的 Autosorb-1 型 N_2 物理吸附仪上进行, 采用 BET 公式计算样品的比表面积。

X 射线粉末衍射实验 (XRD) 在 PANalytical 公司的 X'Pert PRO MPD 型 X 射线衍射仪上进行。以

$\text{Cu K}\alpha$ 为射线源, 石墨单色器滤光, 管电压为 40 kV , 管电流为 40 mA , 波长为 0.15418 nm , 步长 0.03° , 扫描范围 $10^\circ \sim 90^\circ$ 。采集速度是 $0.15^\circ \cdot \text{s}^{-1}$, 停留时间 8 s , 所有 XRD 测试均在静态空气气氛下进行。

NH_3 程序升温 ($\text{NH}_3\text{-TPD}$) 实验是在自制的装置上进行。催化剂在 N_2 气氛下 350°C 预处理 1 h, 然后冷却至 50°C , 吸附 NH_3 饱和后, 经 N_2 在 100°C 下吹扫 1.5 h, 以除去物理吸附的 NH_3 。然后利用热导检测器 (TCD) 来检测升温过程 NH_3 质量分数的变化。色谱类型为 GC7890 II, 色谱柱为不锈钢柱 (填料为 4A 分子筛), 规格 ($6 \text{ mm} \times 12 \text{ m}$), 进样口温度为 80°C , 进样方式为不分流, 检测器为 TCD, 检测器温度为 80°C , 柱箱温度为恒温 70°C , 采用氮气作为载气, 流量为 $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 氮气的流量为 $10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

吡啶-FTIR 实验利用 Nicolet NEXUS 670 分光计, 扫描范围 $1800 \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ 。催化剂先在 100°C 下干燥 1 h, 冷却后与吡啶直接接触 15 min, 然后该样品在 120°C 下热处理 1 h 以除去物理吸附的吡啶, 冷至室温后在 $1800 \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ 范围内进行 FTIR 采谱, 分辨率 4 cm^{-1} , 并用 KBr 扣除背景。

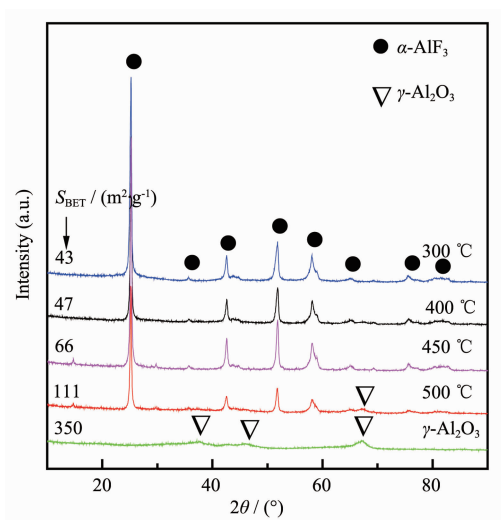
催化剂氟化前后表面形貌和元素分析采用日本的 Hitachi 4800 型扫描电子显微镜 (SEM-EDX) 检测, 检测条件为高加速电压为 15 kV , 样品间距为 15 mm 样品喷金后进行测试。

样品中 Al、F 和 K 含量是通过 Thermo ARL ADVANTX Intelli Power 4200 X 射线荧光光谱仪 (XRF) 测到, 数据用 UNIQANT 无标准样品定量分析软件分析得到。

2 结果与讨论

2.1 制备条件的影响

图 1 是不同碳化温度制得的 $\text{HS-}\alpha\text{-AlF}_3$ 样品的 XRD 图和比表面积数据。从图 1 可以看出, 当碳化温度不大于 450°C 时, 只观察到较强的 $\alpha\text{-AlF}_3$ 的衍射峰, 没有 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的衍射峰出现, 表明 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 已完全转化为 $\alpha\text{-AlF}_3$ 。但是, 随着碳化温度的逐渐升高, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的衍射峰越来越明显。当碳化温度升高到 500°C 时, 在 67.2° 处可以清晰地观察到 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衍射峰的存在。这表明高温碳化使得 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 难以被完全氟化, 这归因于碳化温度过高, 使得镶嵌在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 孔道中的炭硬模板剂过于牢固, 阻止了 HF 与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的有效接触, 最终导致 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 难于转化为 $\alpha\text{-AlF}_3$ 。从图 1 中还可以看出, 样品的比表面积随着碳



Fluorination temperature is 400 °C; the temperature for removal of carbon is 425 °C; HF/N₂ volume ratio is 1:4

图1 不同碳化温度制得的 HS- α -AlF₃ 样品的 XRD 图和比表面积

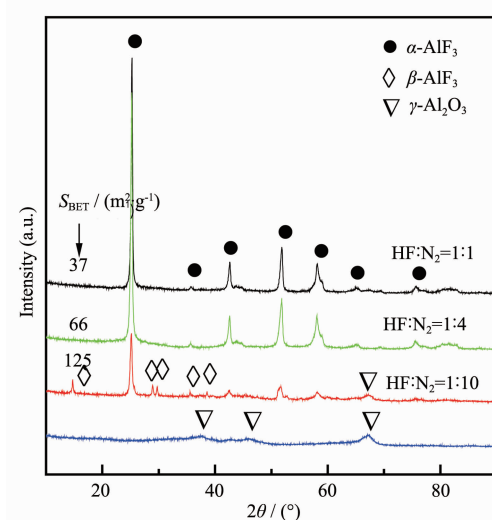
Fig.1 XRD patterns and specific surface area of HS- α -AlF₃ samples calcined at different temperatures

化温度的升高而逐渐增大。当碳化温度高于 450 °C 时,样品中的比表面积高达 111 m²·g⁻¹,这是因为样品中含有未氟化的 γ -Al₂O₃;当碳化温度为 450 °C 时, α -AlF₃ 的比表面积为 66 m²·g⁻¹; 当碳化温度低于 450 °C 时,由于氟化过程非常剧烈,炭粉在氧化铝孔道中镶嵌的不够牢固,削弱了炭硬模板的支撑作用,使得比表面积降低。因此,最佳的碳化温度为 450 °C。

图 2 为不同氟化氢浓度制得的 HS- α -AlF₃ 样品的 XRD 图和比表面积。从图 2 可以看出,当 HF 与 N₂ 的体积比为 1:10 时,绝大部分的 γ -Al₂O₃ 已经被氟化,但仍有少量明显的 γ -Al₂O₃ 衍射峰存在,并且伴随有少量 β -AlF₃ 生成。这表明 γ -Al₂O₃ 不能够完全转化为纯相的 α -AlF₃。随着混合气氛中 HF 与 N₂ 的比例的增大, γ -Al₂O₃ 衍射峰逐渐消失。当 HF 与 N₂ 的比例为 1:4 时, γ -Al₂O₃ 的衍射峰完全消失,此时获得的样品的比表面积达 66 m²·g⁻¹。但是,当 HF 与 N₂ 的体积比继续增大到 1:1 时,样品的比表面积减小,这是由于氟化氢浓度过高,使得氟化反应过于剧烈,不利于高比表面积 α -AlF₃ 的形成。因此, HF 与 N₂ 的体积比为 1:4 时为最佳的氟化氢浓度。

图 3 是不同除炭温度制得的 HS- α -AlF₃ 的 XRD 图和比表面积。由于直接将炭模板剂燃烧需要 500 °C 以上的高温,但是 500 °C 以上的温度会引起 α -AlF₃ 烧结,进而导致比表面积大幅下降^[14],因此,除

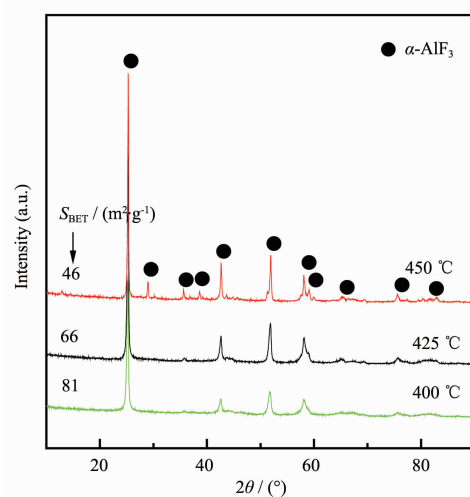
炭温度的选择对获得高比表面积的 α -AlF₃ 是非常重要的。而 KNO₃ 作为常用的助燃剂,能够促进炭黑的燃烧^[15]。因此,在含炭的 C@ α -AlF₃ 中加入 KNO₃ 之后,有效地降低了样品的除炭温度。从图 3 可以看



Fluorination temperature is 400 °C; the temperature for calcination of carbon is 450 °C; the temperature for removal of carbon is 425 °C

图2 不同氟化氢浓度制得的 HS- α -AlF₃ 的 XRD 图和比表面积

Fig.2 XRD patterns and specific surface area of HS- α -AlF₃ fluorinated at different HF concentrations



Fluorination temperature is 400 °C; the temperature for calcination of carbon is 450 °C; HF/N₂ volume ratio is 1:4

图3 不同除炭温度制得的 HS- α -AlF₃ 的 XRD 图和比表面积

Fig.3 XRD patterns and specific surface area of HS- α -AlF₃ at different temperatures for removal of the carbon template

出,随着除炭温度的升高, α - AlF_3 的衍射峰在不断锐化。当除炭温度为 400 $^{\circ}\text{C}$ 时,样品颜色呈灰色,这表明 $\text{C}@$ - α - AlF_3 中仍残留少量炭;随着除炭温度的逐渐升高,样品的颜色由灰色逐渐转变为白色。当除炭温度提高到 425 $^{\circ}\text{C}$ 时,合成的白色的 α - AlF_3 的比表面积为 $66 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,这表明样品经 425 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧后炭硬模板已经被去除,这与前文^[10]报道的除炭温度是一致的。当除炭温度升高到 450 $^{\circ}\text{C}$ 时,虽然能有效地将炭硬模板完全燃烧掉,但是由于温度过高,导致样品发生烧结,使得比表面积下降。因此,最佳的除炭温度为 425 $^{\circ}\text{C}$ 。此外,对所合成的样品进行了 XRF 分析,结果表明 F 元素的质量含量为 53.90%,Al 元素的质量含量为 37.88%,K 元素的质量含量为 0.1%,其中 K 的含量与样品中杂质的含量十分接近,说明 K 元素已经被除去。

2.2 HS- α - AlF_3 催化剂的表面酸性

图 4 是 α - AlF_3 样品的 NH_3 -TPD 图,从图中可以看出,HS- α - AlF_3 在 287 和 548 $^{\circ}\text{C}$ 处有 2 个宽的 NH_3 脱附峰。通过返滴定的方法,得到 HS- α - AlF_3 表面酸中心数目为 $0.79 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。然而,直接采用无水氟化氢气相氟化 γ - Al_2O_3 制备的 α - AlF_3 ($S_{\text{BET}}=17 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$),其酸中心数目仅为 $0.33 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。前者的酸量明显强于后者,这表明 HS- α - AlF_3 具有更多的酸性位。这与 Dambournet 等^[17]所报道的催化剂所具有的酸性位数量与其比表面积成正比例是一致的。图 5 是 HS- α - AlF_3 样品吸附吡啶后的 FTIR 图谱。从图中可以看出,在 1 453 和 1 629 cm^{-1} 处出现的 2 个红外振动峰,它们均归属于 Lewis 酸性中心^[18-20]。这表明

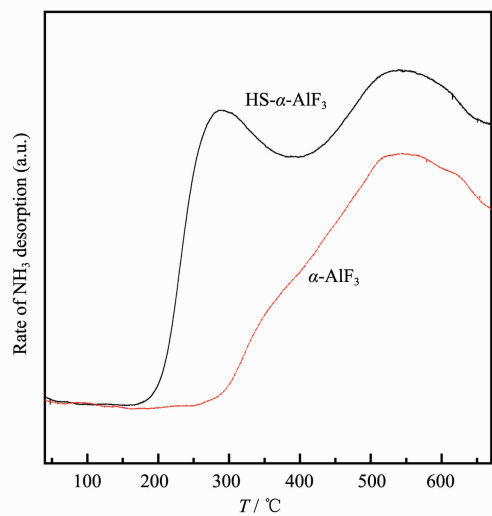


图 4 α - AlF_3 样品的 NH_3 -TPD 图

Fig.4 NH_3 -TPD profiles of HS- α - AlF_3 samples

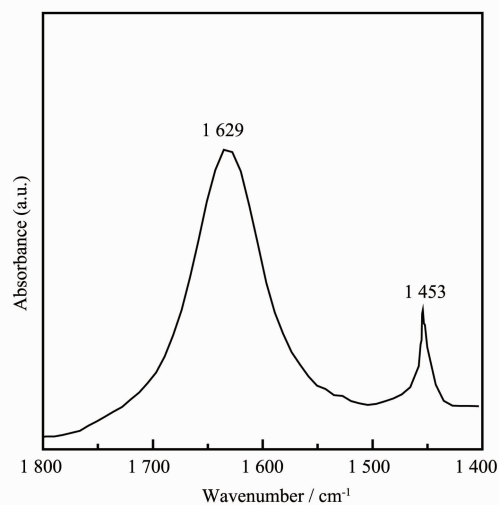


图 5 HS- α - AlF_3 吸附吡啶后的 FTIR 图谱

Fig.5 FTIR spectrum of pyridine adsorption on HS- α - AlF_3 sample

HS- α - AlF_3 样品表面主要是 Lewis 酸性中心。

2.3 HS- α - AlF_3 催化剂的形貌和组成分析

图 6 是 HS- α - AlF_3 样品的 SEM 和 EDX 分析图谱。从图 6 的 SEM 图中可以看出,合成的样品呈无序的絮状结构。从 EDX 分析图谱中可以看出,Al 和 F 的峰面积百分数分别为 23.62% 和 74.1%,即 Al/F 原子比接近于 3,这表明 γ - Al_2O_3 已经完全转化成 α - AlF_3 。

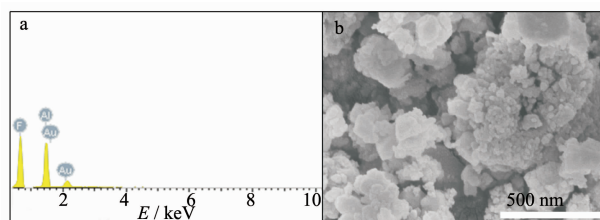


图 6 HS- α - AlF_3 的 EDX(a)分析图谱和 SEM 图(b)

Fig.6 EDX spectra (a) and SEM image (b) of the HS- α - AlF_3 catalyst

2.4 HS- α - AlF_3 催化剂催化 CCl_2F_2 歧化反应的性能

图 7 为 α - AlF_3 催化 CCl_2F_2 歧化反应 ($5\text{CCl}_2\text{F}_2 \rightarrow 3\text{CClF}_3 + \text{CCl}_3\text{F} + \text{CCl}_4$) 的转化率与反应温度的关系图。从图中可以看出,在相同的反应温度下,HS- α - AlF_3 催化活性明显高于常规方法制备的低比表面积 α - AlF_3 ,这种差距在低温时更为明显。这是由于歧化反应的活性取决于催化剂的酸强度和酸量的大小^[21-22],HS- α - AlF_3 催化剂由于具有高的比表面积,因而具有具有较大的酸强度和较多的酸量 (NH_3 -TPD 表征得出)。此外,反应前后 HS- α - AlF_3 催化剂的比表面积几

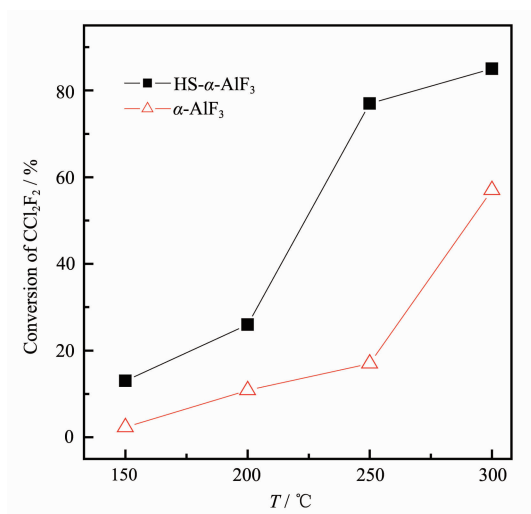


图7 α - AlF_3 催化剂的 CCl_2F_2 歧化反应转化率与反应温度的关系图

Fig.7 Conversion of CCl_2F_2 as a function of reaction temperature over α - AlF_3 catalysts

乎没有发生变化, 这表明 HS- α - AlF_3 具有很高的热稳定性。

3 结 论

采用炭硬模板法制备了高比表面积的 α - AlF_3 ($66 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)。HS- α - AlF_3 对 CCl_2F_2 歧化反应的催化活性明显高于常规方法制备的低比表面积 α - AlF_3 , 这归因于 HS- α - AlF_3 具有较强的 Lewis 酸性中心和较多的酸量, 这些因素对卤素交换反应具有重要的作用。

参考文献:

- [1] Grohmann I, Hess A, Kemnitz E, et al. *J. Mater. Chem.*, **1998**,**8**:1453-1457
- [2] Boese O, Wolfgang E S, Kemnitz E, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**,**4**:2824-2832
- [3] Skapin T, Tavcar G, Bencan A, et al. *J. Fluor. Chem.*, **2009**, **130**:086-1092
- [4] Daniel P, Bulou A, Rousseau M, et al. *J. Phys.: Condens.*

Matter., **1990**,**2**:5663-5677

- [5] Fourquet J L, Riviere M, Bail A Le, et al. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **1988**,**25**:535-540
- [6] Bail A Le, Jacoboni C, Leblanc M, et al. *J. Solid State Chem.*, **1988**,**77**:96-101
- [7] Herron N, Thorn D L, Harlow R L, et al. *Chem. Mater.*, **1995**, **7**:75-83
- [8] Kemnitz E, Gross U, Rüdiger S, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**,**42**:4251-4254
- [9] Ruediger S K, Groß U, Feist M, et al. *J. Mater. Chem.*, **2005**, **15**:588-597
- [10] Cho D H, Kim Y G, Chung J S. *Catal. Lett.*, **1998**,**53**:199-203
- [11] Lu J, Shi L, Yang H E, et al. *Chin. J. Catal.*, **1996**,**17**:459-461
- [12] Skapin T, Kemnitz E. *Catal. Lett.*, **1996**,**40**:241-247
- [13] Alonso C, Morato A, Guirado F, et al. *Chem. Mater.*, **2000**, **12**:1148-1155
- [14] LÜ Jian(吕剑), SHI Lei(石磊), YANG Hui-E(杨会娥), et al. *Chinese J. Catal.(Cuihua Xuebao)*, **1996**,**17**(5):459-461
- [15] Skapin T, Kemnitz E. *Catal. Lett.*, **1996**,**40**:241-247
- [16] Alonso C, Morato A, Guirado F, et al. *Chem. Mater.*, **2000**, **12**:1148-1155
- [17] LÜ Jian(吕剑), QUAN Heng-Dao(权恒道), LI Hui-Fang(李惠芳), et al. *CN1145275*
- [18] Fang P, Lu J Q, Jia A P, et al. *Acta Phys. Chim. Sin.*, **2007**, **23**:1275-1280
- [17] Jia W Z, Lu J Q, Luo M F, et al. *J. Mater. Chem.*, **2011**,**21**: 8987-8990
- [18] Dambournet D, Eltanamy G, Vimont A, et al. *Chem. Eur. J.*, **2008**,**14**:6205-6212
- [19] Kleist W, Haeßner C, Storcheva O, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2006**,**359**:4851-4854
- [20] Eltanany G, Rüdiger S, Kemnitz E. *J. Mater. Chem.*, **2008**, **18**:2268-2275
- [21] Winfield John M. *J. Fluorine Chem.*, **2009**,**130**:1069-1079
- [22] Kemnitz E, Zhu Y, Adamczyk B. *J. Fluorine Chem.*, **2002**, **114**:163-170
- [22] Eltanany G, Rüdiger S, Kemnitz E. *J. Mater. Chem.*, **2008**, **18**:2268-2275