

PSS辅助水热合成分级结构纳米 γ -Al₂O₃及其CO₂吸附性能增强

王文旋¹ 蔡卫权^{*,1,2} 罗磊¹

(¹ 武汉理工大学化学化工与生命科学学院, 武汉 430070)

(² 武汉理工大学硅酸盐建筑材料国家重点实验室, 武汉 430070)

摘要: 以 AlCl₃·6H₂O 为铝源、CH₃COOK 为沉淀剂、聚苯乙烯磺酸钠(PSS)为结构调节剂,采用温和水热焙烧法成功地制备了系列对 CO₂ 吸附性能增强的分级结构纳米 γ -Al₂O₃。采用 XRD、SEM 和 N₂ 吸附-脱附等手段,对比研究了 PSS 浓度对产物物相结构、形貌、织构性质及其在室温下对 CO₂ 吸附性能的影响。研究表明,PSS 对产物形貌、织构性质及其 CO₂ 吸附性能具有明显的调控作用。不添加 PSS 时产物表现为不规则的块状粒子,PSS 浓度依次增加到 2、4 和 6 g·L⁻¹ 后,产物分别表现为不规则的棒状团簇体微米级粒子、类球形棒状团簇体微米级粒子、相互交织的纤维状微米级粒子,并且其比表面积和孔容逐渐增加;添加 PSS 后产物的 CO₂ 吸附量增加、吸附动力学加快,尤其是 PSS 浓度为 6 g·L⁻¹ 时,相应产物的最高吸附量为 0.68 mmol·g⁻¹,6 次循环再生后其吸附量仍基本保持稳定。

关键词: PSS; 水热合成; 分级结构纳米 γ -Al₂O₃; 吸附; CO₂

中图分类号: O611.4; O647.33 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2016)05-0827-06

DOI: 10.11862/CJIC.2016.106

PSS-Assisted Hydrothermal Synthesis of Hierarchical γ -Al₂O₃ Nanostructures with Enhanced Adsorption Performance Towards CO₂

WANG Wen-Xuan¹ CAI Wei-Quan^{*,1,2} LUO Lei¹

(¹School of Chemistry, Chemical Engineering and Life Sciences, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

(²State Key Laboratory of Silicate Materials for Architectures, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: Series of hierarchical γ -Al₂O₃ nanostructures with enhanced adsorption performance towards CO₂ were successfully synthesized via a facilely hydrothermal method-calcination route using AlCl₃·6H₂O as aluminum source, CH₃COOK as precipitant and poly(sodium 4-styrenesulfonate) (PSS) as structure directing agent, respectively. Effects of PSS concentration on the phase structure, morphologies, textural properties of the as-prepared γ -Al₂O₃ and their adsorption performance towards CO₂ at 25 °C were comparatively characterized by X-ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), N₂ adsorption-desorption techniques. It was shown that PSS plays an important role in controlling the morphologies, textural properties and adsorption performance of the γ -Al₂O₃. The γ -Al₂O₃ obtained without PSS shows irregular massive particles. With increasing its concentration to 2, 4 and 6 g·L⁻¹, respectively, the corresponding γ -Al₂O₃ show irregular nanorods cluster-like micron particles, spherical-like cluster composed of nanorods and interwoven fibrous micron particles, respectively, and their specific surface area and pore volume gradually increase in turn. In comparison with the γ -Al₂O₃ obtained without PSS, the γ -Al₂O₃ obtained with PSS show higher adsorption capacity and faster adsorption kinetics. Especially, when the PSS concentration is 6 g·L⁻¹, the γ -Al₂O₃ has the highest adsorption capacity of 0.68 mmol·g⁻¹, and shows stable adsorption capacity after consecutive recycle times of 6.

Keywords: PSS; hydrothermal synthesis; hierarchical γ -Al₂O₃ nanostructure; adsorption; CO₂

收稿日期:2016-01-31。收修改稿日期:2016-03-19。

国家自然科学基金(No.51272201,51142002)、教育部新世纪优秀人才支持计划(No.NCET-13-0942)、武汉市应用基础研究(No.2015060101010065)和中央高校基本科研业务费专项资金(No.2014-VII-038)资助项目。

*通信联系人。E-mail:caiwq@whut.edu.cn,Tel:13971005296;会员登记号:S06N6556M1405。

由于化石燃料的大量使用导致排入大气中的 CO₂逐年增多,随之而来的全球性气候变暖、海平面上升等生态问题日益显现。经济高效的 CO₂捕集、封存和利用技术已成为世界范围内的研究热点之一^[1-3]。在众多捕获 CO₂的方法中,吸附法具有操作简便、对设备腐蚀性小、容易再生和能耗低等优点,而研制循环再生吸附性能稳定的吸附材料是其中的关键技术之一^[4-5]。

氧化铝作为一种多孔性的固体材料,具有良好的机械强度、较高的比表面积、丰富的孔道结构、较强的表面酸碱性以及良好的热稳定性和化学稳定性,被广泛应用于催化、吸附和分离领域^[6]。而具有分级结构特征的纳米氧化铝,同时具有纳米尺度的结构单元和微米级以上尺度的形貌,这种微纳米尺度的耦合和协同效应有利于获得高表面能和特殊的表面性质,并实现从吸附污染物后体系中的分离^[7-8]。结构调节剂辅助水热法具有可操作性强、产物均匀性和分散性好、粒度及形貌容易控制等特点,已被应用于纳米氧化铝的合成。例如,Zhou 等^[9]采用柠檬酸三钠辅助水热法,合成出空心球状氧化铝并研究了其对对硝基苯酚的吸附性能;Cai 等^[10]采用酒石酸钠辅助水热法,合成出空心球状纳米氧化铝;Ge 等^[11]则采用 F127/PAAS(聚丙烯酸钠)混合结构调节剂辅助水热法,合成了分级簇状 γ-Al₂O₃,并研究了其对 Cr(VI)和 CO₂的吸附性能;Wang 等^[12]采用十二烷基硫酸钠、十六烷基三甲基溴化铵、月桂胺和赖氨酸等辅助水热法,合成了分级结构的 γ-Al₂O₃并研究了其对氯酚的吸附性能;Xiu 等^[13]采用十二酰谷氨酸钠辅助沉淀-水热法,合成了空心球状氧化铝。

聚苯乙烯磺酸钠(PSS)是一种水溶性聚阴离子电解质,具有良好的化学稳定性^[14]。目前,PSS 已经成功用在 CaCO₃^[15]、ZnS^[16]、CaC₂O₄^[17]、PbSO₄^[18]、Bi₂WO₆^[19]、MgO^[20]和 ZnO^[21]等晶体的形态调控上,但以 PSS 调控无机铝盐溶液的水热体系,制备分级结构氧化铝的研究还没有报导。本文采用 PSS 辅助温和水热焙烧法,合成了系列形貌多样的分级纳米 γ-Al₂O₃结构,对比研究了 PSS 添加量对产物微结构、形貌等物理化学性质及其对 CO₂吸附性能的影响。

1 实验部分

1.1 样品的制备

PSS(平均分子量 M_r~200 000,水溶液质量分数

30%,西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司),六水氯化铝(AlCl₃·6H₂O)、乙酸钾(CH₃COOK)和无水乙醇(国药集团化学试剂有限公司),均为分析纯,实验用水为去离子水。

依次称取 2.41 g AlCl₃·6H₂O 和 2.45 g CH₃COOK 溶解在 70 mL 的 PSS 溶液中。搅拌 30 min 形成溶液后,将其转移至 100 mL 聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,密封后放入干燥箱中。在 180 ℃下水热反应 24 h 后取出,自然冷却到室温;将白色沉淀产物依次过滤、用去离子水和无水乙醇洗涤数次后,将滤饼在 80 ℃的真空干燥箱中干燥 10 h,得到前驱物;进一步在 550 ℃、静态空气气氛的马弗炉中焙烧 4 h(升温速率 2 ℃·min⁻¹),自然冷却后得到所述的焙烧产物。其中,添加 PSS 的质量浓度分别为 0、2、4 和 6 g·L⁻¹ 时,相应焙烧产物分别记为 PSS(0)、PSS(2)、PSS(4)和 PSS(6)。

1.2 样品的表征

采用日本 Rigaku 公司的 D/Max-RB 型 X 射线衍射仪对样品进行 X 射线衍射(XRD)分析。测试条件为:Cu K α 针,波长 $\lambda=0.154\text{ }06\text{ nm}$,管电压和管电流分别为 40 kV 和 80 mA。采用日本 JEOL 公司的 JSM-IT300 型扫描电子显微镜(SEM)观察样品的形貌,加速电压为 20 kV。采用美国 Micromeritics 公司的 TriStar II 3020 型全自动比表面积及孔隙度分析仪测定样品的比表面积和孔径分布。

1.3 CO₂ 吸附实验

称取 0.1~0.2 g 样品在 150 ℃下真空脱气 4 h 后,自然冷却到室温,用 Micromeritics TriStar II 3020 吸附仪在 25 ℃下进行 CO₂ 的吸附测试。重复上述步骤,进行 CO₂ 在室温下的循环吸附性能实验。

2 结果与讨论

2.1 产物的物相分析

图 1(a)与(b)分别给出了未添加 PSS 和添加 4 g·L⁻¹ PSS 时所制备焙烧产物的 XRD 图。由图可知,其衍射峰依次出现在 2θ 为 19.4°、32.0°、37.6°、39.5°、45.8°、60.9° 和 67.0° 处,分别与 PDF 标准卡片(No. 10-0425)衍射峰对应晶面 (111)、(220)、(311)、(222)、(400)、(511) 和 (440) 相一致,说明焙烧产物均为立方晶型的 γ-Al₂O₃;图中无明显杂质峰的存在,说明产物的纯度较高。此外,和没有添加 PSS 时制得样品 PSS(0)的衍射峰相比,PSS 浓度为 4 g·L⁻¹ 时制得的样品除(111)晶面之外,在其它晶面处衍射峰的强度

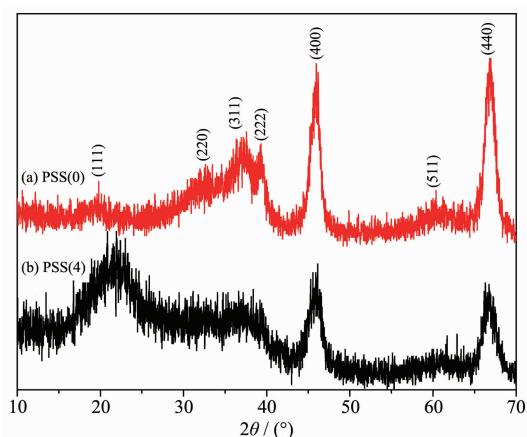


图 1 PSS 对产物 XRD 图的影响

Fig.1 Effects of PSS on the XRD patterns of the samples

均有所减弱,说明添加 PSS 会降低产物的结晶度,减小产物的晶粒。这可能与 PSS 选择性吸附在 γ -Al₂O₃ 的某些晶面上,进而影响其生长有关。

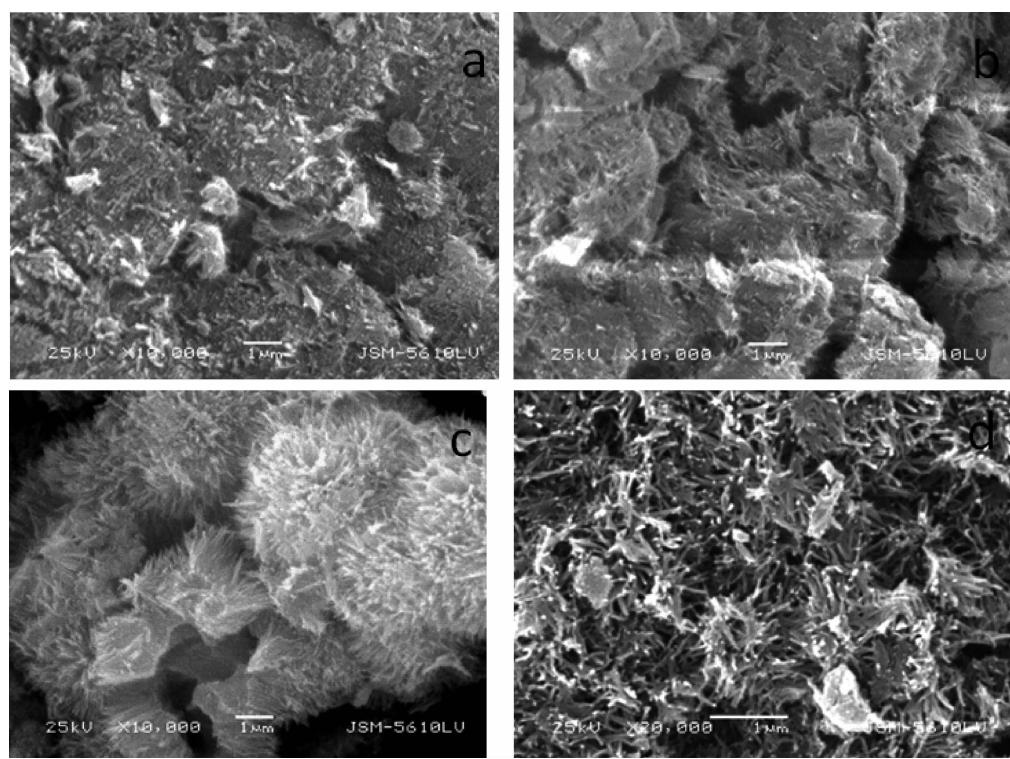
2.2 产物的形貌分析

图 2 给出了有无添加 PSS 及其添加浓度对焙烧产物 SEM 照片的影响。从图中可以看出,是否添加 PSS 及其添加浓度大小对 γ -Al₂O₃ 的形貌影响显著。图 2a 中不添加 PSS 时,产物表现为不规则的块

状粒子;图 2b 中 PSS 的添加浓度为 2 g·L⁻¹ 时,产物表现为不规则的棒状团簇体微米级粒子;图 2c 中 PSS 的添加浓度为 4 g·L⁻¹ 时,产物表现为类球形棒状团簇体微米级粒子;图 2d 中继续增大 PSS 的添加浓度到 6 g·L⁻¹ 时,产物表现为相互交织的纤维状微米级粒子。上述结果表明,添加 PSS 有效地改变了产物晶粒的聚集状态,并使其更加分散,形成了上述系列分级结构的 γ -Al₂O₃。上述分级结构的 γ -Al₂O₃ 至少由 3 层分级组织构成,以 PSS 的添加浓度为 4 g·L⁻¹ 时形成的焙烧产物为例:第一层,纳米级的 γ -Al₂O₃ 晶核;第二层,纳米级 γ -Al₂O₃ 晶核组装而成的棒状粒子;第三层,棒状粒子自组装成一个自我支撑、相互交织的类球形棒状团簇体微米级粒子。

2.3 产物的织构性质

图 3a 和 b 分别给出了上述样品的 N₂ 吸附-脱附等温线和孔径分布曲线。从图 3a 可知,各样品均表现为具有毛细管凝聚阶段的 IV 型等温线,说明它们均为介孔结构的材料^[22-23]。图 3a 中各样品的滞后环均表现为 H₃ 型,说明样品中存在非均匀平行壁的狭缝状毛细孔,也说明样品粒子中存在片状或板



(a) PSS(0); (b) PSS(2); (c) PSS(4); (d) PSS(6)

图 2 PSS 浓度对产物形貌的影响

Fig.2 Effects of concentration of PSS on the SEM images of the samples

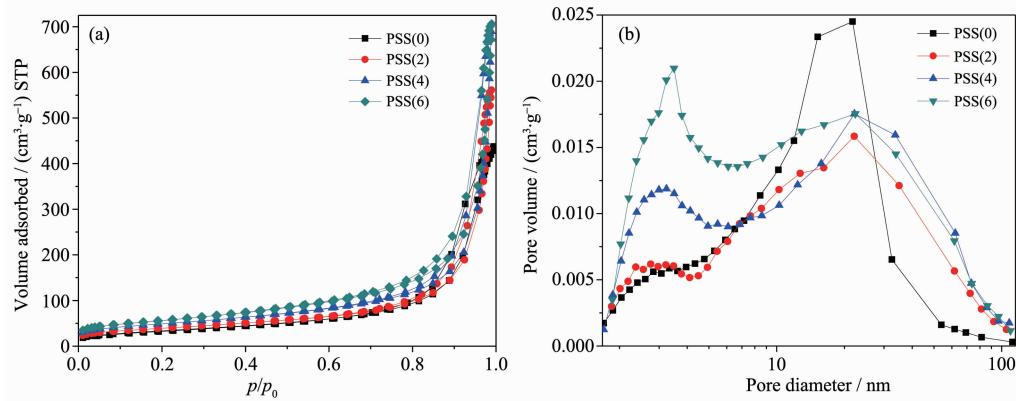
图 3 PSS 浓度对产物 N_2 吸附-脱附等温线 (a) 和孔径分布曲线 (b) 的影响

Fig.3 Effects of concentration of PSS on the adsorption-desorption isotherms (a) and the pore size distribution curves (b) of the samples

表 1 PSS 浓度对产物织构性质的影响

Table 1 Effects of concentration of PSS on the textural properties of the samples

Sample	Specific surface area / ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Pore volume / ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	Average pore size / nm
PSS(0)	121	0.67	16.8
PSS(2)	139	0.87	21.8
PSS(4)	173	1.06	21.6
PSS(6)	199	1.09	20.2

状结构^[24-25]。当相对压力 p/p_0 高于 0.9 时, 曲线陡然上升, N_2 吸附量显著增加, 说明样品中的颗粒间隙丰富, 形成大孔结构。此外, 各样品按照 PSS(0)、PSS(2)、PSS(4)、PSS(6)的顺序, 滞后环逐渐向 p/p_0 增加的方向移动, 说明总体上样品的孔径逐渐增大, 这与图 3b 中孔径分布曲线的结果相一致。由图 3b 可知, 没有添加 PSS 时样品 PSS(0)的孔径分布集中在 21.7 nm 处; 添加 PSS 后样品的孔径分布曲线表现为明显的双峰分布, 分别集中在 21.7 nm 处和 3.2 nm 处, 并且随着 PSS 浓度的增加, 按照样品 PSS(2)、PSS(4)、PSS(6)的顺序, 其孔径分布在 3.23 nm 附近变窄, 相应孔径对样品孔容的贡献显著增加。上述较小的孔道结构主要由 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的纳米晶粒堆积而成, 较大的孔道结构则由棒状 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子堆积并相互交织而成。

上述产物的比表面积、孔容和平均孔径等织构性质参数如表 1 所示。由表 1 可知, 随着 PSS 浓度的增加, 产物的比表面积和孔容逐渐增加, 而平均孔径表现为先增加后减小的趋势, 这可能与添加 PSS 后胶束的增溶、界面水解等影响水热体系中产物的形成过程有关。另外, 添加 PSS 后产物的晶粒减小、分散性变好, 从而导致产物的比表面积增加, 这与图 1 中 XRD 和图 2 中 SEM 的结果相一致。

2.4 分级氧化铝的形成机理分析

随着水热温度和体系压力的增加, CH_3COOK 水解产生醋酸, 释放出 OH^- , 同时与 Al^{3+} 、 CHCOO^- 结合形成碱式醋酸铝($\text{Al}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2$); $\text{Al}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 进一步分解形成氧化铝水合物薄水铝石($\gamma\text{-AlOOH}$), $\gamma\text{-AlOOH}$ 经焙烧后分解, 形成与前驱体形貌相似的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 可能的反应式如下^[26]:



任何无机晶体的形成都离不开成核和生长控制两方面, 适当的结构调节剂可以选择性吸附在其裸露晶面, 并改变晶面的表面能, 使相应晶面的活性发生变化, 从而形成特定形貌的产物^[27]。PSS 是一种强聚电解质, 在水溶液中, 其带负电荷的链能与带正电荷的离子相互作用或者附着在正电荷离子的表面^[28]。本文中, PSS 链上带负电的磺酸根通过静电吸附与 Al^{3+} 作用, 形成 PSS- Al^{3+} 式的配合物; PSS 也会选择性吸附在 $\gamma\text{-AlOOH}$ 晶面上改变其生长习性。同时, PSS 作为生长媒介引导扩散控制的反应。在晶体生长后, PSS 覆盖在晶体表面, 并利用其有机长链产生的空间位阻防止纳米颗粒互相碰撞而聚合。可

见,本文中的分级结构源于晶体和 PSS 之间的强烈相互作用以及扩散控制的反应条件,随着 PSS 添加量的增加,吸附在晶体表面上的 PSS 量增加,纳米晶粒的表面能降低,从而形成粒子更小和更加分散的分级棒状团簇体粒子。综上,原料在水热条件下生成的 Al(OH)(CH₃COO)₂ 晶化形成 γ -AlOOH 后, γ -AlOOH 的 Ostwald 熟化和自组装进程受到其表面吸附不同量 PSS 分子的作用,经焙烧最终形成形貌

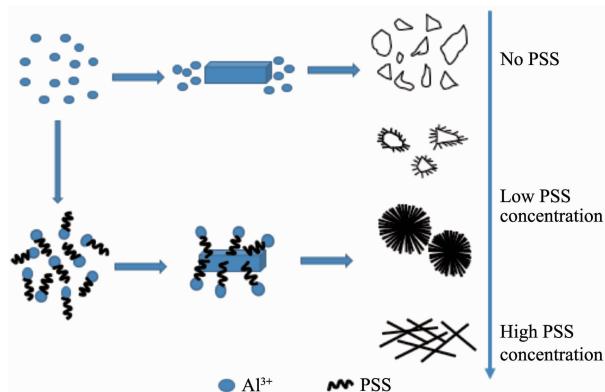


图 4 PSS 影响 γ -Al₂O₃ 晶体形成的示意图

Fig.4 Schematic illustration of the effect of PSS on the growth of γ -Al₂O₃ crystals

多样的分级结构纳米 γ -Al₂O₃ 粒子,其生长过程如图 4 所示。

2.5 产物的 CO₂ 吸附性能

图 5a 和 5b 分别给出了添加 PSS 的浓度对样品在 25 ℃下 CO₂ 吸附等温线和循环再生吸附性能的影响。图 5a 显示,与没有添加 PSS 时制得样品 PSS(0)相比,添加 PSS 后制得样品对 CO₂ 的吸附动力学加快且吸附量显著增加;PSS(0)的 CO₂ 吸附量为 0.27 mmol·g⁻¹,而 PSS(2)、PSS(4)和 PSS(6)的 CO₂ 吸附量分别为 0.44、0.55 和 0.68 mmol·g⁻¹,说明产物的 CO₂ 吸附量随着 PSS 添加量的增加而增大。图 5b 则显示,上述样品在室温下循环再生使用 6 次后仍具有良好的吸附稳定性;以 PSS(6)为例,其循环再生使用 6 次后的 CO₂ 吸附量为 0.62 mmol·g⁻¹,较首次吸附量 0.68 mmol·g⁻¹ 无明显下降。多孔材料对 CO₂ 的吸附富集性能在一定程度上取决于其比表面积、孔容和平均孔径等组织性质特征;本文所制备产物对 CO₂ 的吸附量与其比表面积和孔容正相关,较高的比表面积有利于提供更多的吸附 CO₂ 的活性位点,较大的孔容则有利于容纳更多的 CO₂ 分子。

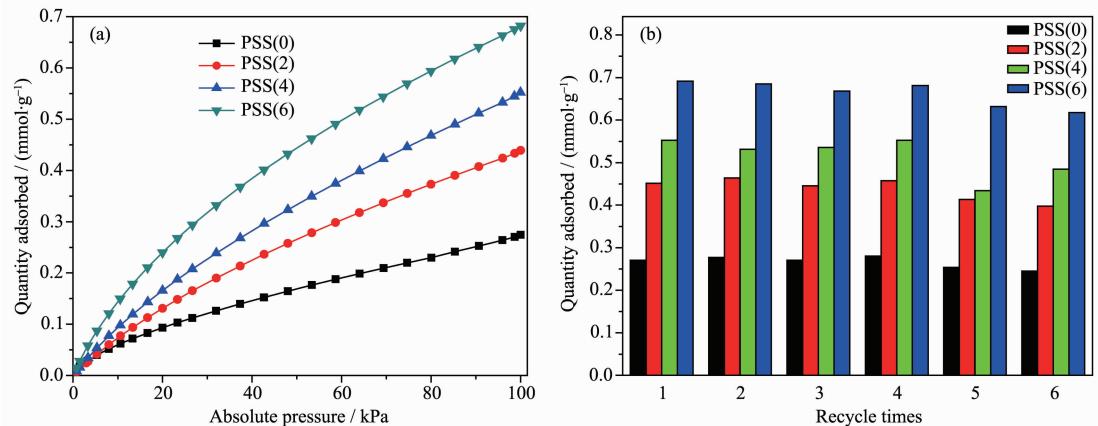


图 5 不同产物的 CO₂ 吸附等温线 (a) 和 6 次循环再生吸附 CO₂ 柱状图 (b)

Fig.5 Adsorption isotherms (a) and the recycling histogram (b) of the different samples towards CO₂

3 结 论

以 AlCl₃·6H₂O 为铝源、CH₃COOK 为沉淀剂,采用 PSS 辅助温和水热焙烧法制备了系列分级棒状团簇体为主并且对 CO₂ 吸附性能显著增强的纳米 γ -Al₂O₃。随着 PSS 浓度从 0 逐渐增加到 2、4 和 6 g·L⁻¹,相应产物从不规则的块状粒子依次变为不规则的棒状团簇体微米级粒子、类球形棒状团

簇体微米级粒子、相互交织的纤维状微米级粒子;相应产物的比表面积、孔容及其在室温下对 CO₂ 的吸附量也逐渐增加,尤其是 PSS 质量浓度为 6 g·L⁻¹ 时产物具有最高的比表面积 199 m²·g⁻¹ 和最大的孔容 1.09 cm³·g⁻¹,其对 CO₂ 吸附量可达 0.68 mmol·g⁻¹,6 次循环再生后其对 CO₂ 的吸附量仍可达到 0.62 mmol·g⁻¹,具有良好的循环吸附稳定性。

参考文献:

- [1] Datta S J, Khumnoon C, Lee Z H, et al. *Science*, **2015**,**350**(6258):302-306
- [2] Figueroa J D, Fout T, Plasynski S, et al. *Int. J. Greenhouse Gas Control*, **2008**,**2**:9-20
- [3] Bae Y S, Snurr R Q. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**,**50**:11586-11596
- [4] Xie Y, Wang T T, Liu X H, et al. *Nat. Chem.*, **2013**,**4**:1960-1967
- [5] Cai W Q, Tan L J, Yu J G, et al. *Chem. Eng. J.*, **2014**,**239**:207-215
- [6] WANG Yuan-Yuan(王园园), ZHAO Chang-Wei(赵长伟), HE Jin-Song(何劲松), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(无机化学学报)*, **2012**,**28**(2):302-306
- [7] TANG Rui(汤睿), LI Ping(李平). *Prog. Chem.(化学进展)*, **2012**,**24**(2):286-293
- [8] Hu J S, Zhong L S, Song W G, et al. *Adv. Mater.*, **2008**,**20**:2977-2982
- [9] Zhou J B, Wang L, Zhang Z, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2013**,**394**:509-514
- [10]Cai W Q, Yu J G, Cheng B, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**,**113**:14739-14746
- [11]Ge J R, Deng K J, Cai W Q, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2013**,**401**:34-39
- [12]Wang W W, Zhou J B, Zhang Z, et al. *Chem. Eng. J.*, **2013**,**233**:168-175
- [13]Xiu F, Li W. *Mater. Lett.*, **2010**,**64**:1858-1860
- [14]LIU Hong-Fei(刘宏飞), ZANG Lei(臧蕾), SUN Xi-Yang(孙西洋), et al. *Chin. J. New Drugs(中国新药杂志)*, **2005**,**14**(8):1007-1009
- [15]Lei M, Tang W H, Cao L Z, et al. *J. Cryst. Growth*, **2006**,**294**:358-366
- [16]Shao H F, Qian X F, Zhu Z K. *J. Solid State Chem.*, **2005**,**178**:3522-3528
- [17]Shao H F, Zhang Y B, Qian X F, et al. *Mater. Lett.*, **2005**,**59**:3507-3513
- [18]Yu J G, Tang H, Cheng B. *J. Colloid Interface Sci.*, **2005**,**288**:407-411
- [19]Liu S W, Yu J G. *J. Solid State Chem.*, **2008**,**181**:1048-1055
- [20]Zhou J B, Yang S L, Yu J G. *Colloids Surf. A*, **2011**,**379**:102-108
- [21]Yu J G, Li C, Liu S W. *J. Colloid Interface Sci.*, **2008**,**326**:433-438
- [22]Cai W Q, Chen S G, Yu J G, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2013**,**138**:167-173
- [23]Cai W Q, Hu Y Z, Chen J, et al. *CrystEngComm*, **2012**,**14**:972-977
- [24]TANG Rui(汤睿), ZHANG Zhao(张昭), YANG Xiao-Jiao(杨晓娇), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(无机化学学报)*, **2011**,**27**(2):251-258
- [25]Cai W Q, Yu J G, Jaroniec M. *J. Mater. Chem.*, **2010**,**20**:4587-4594
- [26]JIN Dong-Ri(金东日). *Thesis for the Doctorate of Nankai University(南开大学博士论文)*. **2010**.
- [27]CAI Guo-Bin(蔡国斌), GUO Xiao-Hui(郭晓辉), YU Shu-Hong(俞书宏). *Prog. Chem.(化学进展)*, **2008**,**20**(7):1001-1014
- [28]Wang Y S, Hassan M S, Gunawan P, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2009**,**339**:69-77