

# Al<sup>3+</sup> 掺杂对硅胶吸附材料性能的影响

方玉堂<sup>1</sup> 梁向晖<sup>2</sup> 范娟<sup>1</sup>

(1. 华南理工大学传热强化与过程节能教育部重点实验室 2. 华南理工大学)

**摘 要** 将陶瓷纤维纸用水玻璃和铝盐溶液等浸渍制备出新型 Al<sup>3+</sup> 掺杂硅胶吸附材料, 研究了 Al<sup>3+</sup> 掺杂对硅胶吸附材料性能的影响. 傅立叶变换红外谱、扫描电子显微镜及 X 射线能谱 (SEM-EDS) 揭示吸附材料中掺杂 Al<sup>3+</sup> 的存在及其含量; 多孔介质孔隙分析显示, 一定程度的 Al<sup>3+</sup> 掺杂可提高材料的比表面积和孔容, 影响其孔径结构及分布, 增加活性吸附位, 从而提高了材料的吸附性能, 在材料表面形成的 Al-O-Si 键增强了材料表面孔道骨架支撑力, 提高了表面导热性, 使其耐热性能、耐破指数和裂断长显著提高.

**关键词** 无机非金属材料, 硅胶, Al<sup>3+</sup> 掺杂, 吸附, 耐热性能, 抗张强度

**分类号** TQ028

**文章编号** 1005-3093(2004)06-0641-06

## Influence of Al<sup>3+</sup> doping on performance of silica gel adsorptive materials

FANG Yutang<sup>1\*</sup> LIANG Xianghui<sup>2</sup> FAN Juan<sup>1</sup>

(1. The Key Laboratory of Enhanced Heat Transfer & Energy Conservation, Ministry of Education, South China University of Technology, Guangzhou 510640

2. Chemistry Department, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

Manuscript received January 5, 2004.

\* To whom correspondence should be addressed, Tel:(020)87113870,

E-mail: ppytfang@scut.edu.cn

**ABSTRACT** Al<sup>3+</sup> doped silica gel adsorptive materials were obtained by treating ceramic fiber matrix with sequential impregnation of aqueous solution of sodium silicate (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>), aluminum salt etc. FTIR spectra, scanning electron microscope and energy dispersive X-ray spectrometer analysis indicate the existence and percentage of doping Al<sup>3+</sup> in the adsorptive materials. According to the results from porous medium surface area analyzer, several percent Al<sup>3+</sup> doping leads to the increase of BET surface area and total pore volume, which raises active sites for adsorption, and influences pore size and distribution on the surface of silica gel, so the adsorbing capacities of Al<sup>3+</sup> doped silica gel are improved. The formation of the bond of Al-O-Si (Al<sup>3+</sup> doping) results in the increase of supporting power and heat conductivity of pore framework of adsorptive materials, therefore, heat resisting property, tensile strength and burst index of Al<sup>3+</sup> doped silica gel have been markedly enhanced.

**KEY WORDS** inorganic non-metallic materials, silica gel, Al<sup>3+</sup> doped, adsorption, heat resisting property, mechanical strength

2004 年 1 月 5 日收到初稿.

本文联系人: 方玉堂, 广州市 510640, 华南理工大学传热强化与过程节能教育部重点实验室

以硅胶为吸附剂的吸附式旋转除湿系统具有连续、节能、环保及深度除湿等特点,广泛应用于工业和民用各领域<sup>[1~3]</sup>. 除湿转芯是该系统的核心,其制作关键是吸附剂的制备及其与无机纤维基材的结合. 制作除湿转芯的方法有混炼挤出成型法<sup>[4]</sup>,纸浆造纸法<sup>[5]</sup>,溶胶-凝胶法<sup>[6]</sup>以及浸渍法<sup>[7,8]</sup>等. 但是,作为吸附剂的硅胶其吸附性能和耐热性能都有待提高<sup>[3]</sup>,其机械强度也有待增强. 因此,必须对硅胶进行改性. Okada Kiyoshi 等<sup>[9,10]</sup>报道了无定形  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  干凝胶的制备, Al 原子键合进入硅胶网络使其吸附性能显著提高,但是使用了可燃性乙醇溶剂. Li Xingyang 和 Enomoto Naoya 等<sup>[11,12]</sup>用溶胶-凝胶法制备出高吸附性能二氧化钛掺杂硅胶吸附剂,但是使用的模板剂价格昂贵. 本文在无机纤维基材上采用浸渍法制备新型  $\text{Al}^{3+}$  掺杂硅胶吸附材料,研究  $\text{Al}^{3+}$  掺杂对硅胶吸附材料的结构和性能的影响.

## 1 实验方法

将陶瓷纤维纸浸入模数为 2.5~3.5 的水玻璃溶液中,浸润后取出、烘干,轧制成瓦楞状,再浸入温度 60 °C、pH 值为 1.8 的酸性铝盐及其它添加剂的溶液中,反应完毕,取出用清水冲洗,直至洗脱液中无酸根离子为止,在 50~150 °C 下烘干,冷却到室温放入干燥器备用.

在 20 °C 和 75% 相对湿度条件下,在电子天平上定时记录吸附材料重量的变化,计算吸附材料吸附量. 采用 NETZSCH TG 209 热重分析仪 (TG) 分析材料耐热性能. 在 20 °C, 50% 相对湿度下,按照纸板定量测试方法,测试吸附材料瓦楞纸片的定量,用 Monitor/Burst-1000 耐破度仪测试材料的耐破度;用 ALWETRON THI 抗张强度仪测试其强度.

用 ASAP2010 多孔介质孔隙分析仪分析吸附材料的比表面积和孔径结构. 用 Bruker Vector 33 傅立叶变换红外 (FTIR) 分析材料结构组成 (KBr 压片法);用 LEO 1530 VT 型场发射扫描电子显微镜 (SEM) 和 X 射线能谱仪 (EDS) 表征材料的表面形貌及微区各成分组成.

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{Al}^{3+}$ 掺杂硅胶吸附材料的结构

表 1 为不同铝盐浓度下所得  $\text{Al}^{3+}$  掺杂硅胶. 其中样品 1 为相同反应条件下所得硅胶,样品 2~6 为  $\text{Al}^{3+}$  掺杂硅胶. 可以看出,随着铝盐浓度的增加,  $\text{Al}^{3+}$  掺杂含量逐渐升高.

表 1 吸附材料的组成

Table 1 Composition (mass fraction) of adsorptive materials

Sample No.	1	2	3	4	5	6
Concentration of aluminum salt/%	0	2.5	5.0	10.0	15.0	20
<sup>a</sup> Percentage of doping $\text{Al}^{3+}$ /%	0	2.626	5.061	5.530	5.868	6.131

Note: <sup>a</sup> Measured by EDS

从图 1 可见,硅胶 (sample 1)、 $\text{Al}^{3+}$  掺杂硅胶 (sample 4) 的红外光谱特征峰基本相同,其中 3450  $\text{cm}^{-1}$  和 1640  $\text{cm}^{-1}$  分别归属于吸附材料吸附空气湿分中  $\text{H}_2\text{O}$  的 -OH 羟基伸缩振动峰和弯曲振动峰, 1085  $\text{cm}^{-1}$  为 Si-O-Si 非对称伸缩振动,在 970~950  $\text{cm}^{-1}$  为 M-OH (M=Si, Al) 对称伸缩振动峰. 其差别主要有: 当四面体中 Al 替代 Si 时 ( $\text{Al}^{3+}$  掺杂),  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  比  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  有更多的负电荷,使得角顶 O 对 -OH 的质子有更大的作用力,形成更强的氢键,使  $\text{Al}^{3+}$  掺杂硅胶在 3450  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰比硅胶更强<sup>[13]</sup>. 另一方面,硅胶中 Si-OH 伸缩振动峰为 968  $\text{cm}^{-1}$ ,

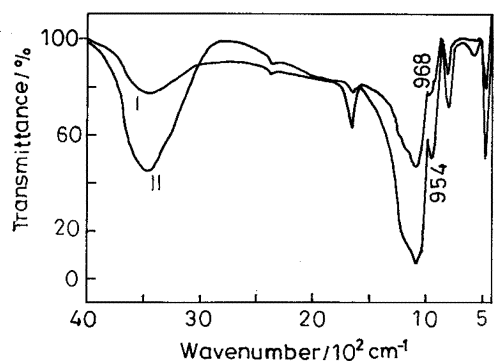


图 1 吸附材料的 FTIR 谱

Fig.1 FTIR spectra of adsorptive materials (I) sample 1, (II) sample 4

而  $\text{Al}^{3+}$  掺杂硅胶中 Al-OH 键长大于 Si-OH 键长, 使得 Si(Al)-OH 伸缩振动峰向波数减少的方向移动 ( $954 \text{ cm}^{-1}$ ). 该峰波数的变化表明了掺杂硅胶中  $\text{Al}^{3+}$  的存在.

$\text{Al}^{3+}$  掺杂硅胶较好地分布于基材陶瓷纤维的表面及其孔隙中 (图 2a). 由于反应是在陶瓷纤维上发生的,  $\text{Al}^{3+}$  掺杂硅胶与陶瓷纤维间有较好的相互作用, 使吸附材料有较好的机械强度. 对吸附材料中表面微区 ( $\text{Al}^{3+}$  掺杂硅胶) 进行 X 射线能谱分析 (EDS) 直接反映出  $\text{Al}^{3+}$  掺杂硅胶中  $\text{Al}^{3+}$  的存在与含量 (图 2b).

## 2.2 $\text{Al}^{3+}$ 掺杂对硅胶吸附结构的影响

在图 3 中, 硅胶微孔的平均孔径为  $0.4939 \text{ nm}$ , 中孔的平均孔径为  $2.944 \text{ nm}$ ; 样品

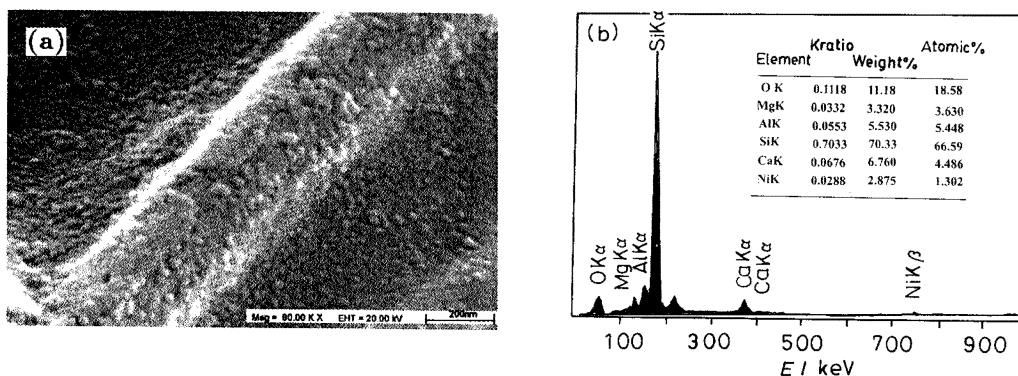


图 2 样品 4 SEM 和表面微区 EDS 图

Fig.2 SEM image and surface micro zone EDS spectrum of sample 4, (a) SEM imagine of sample 4, (b) surface micro zone EDS spectrum of sample 4

3 和样品 4 微孔的平均孔径分别为  $0.4908 \text{ nm}$  和  $0.5068 \text{ nm}$ , 中孔的平均孔径分别为  $4.573 \text{ nm}$  和  $4.650 \text{ nm}$ . 这些数据表明,  $\text{Al}^{3+}$  掺杂对材料表面结构中微孔孔径影响较小, 而中孔孔径明显增大. 其原因可能是掺杂离子的存在减缓了硅胶一级粒子之间的缩合, 能形成较长的粒子链, 使粒子的颗粒较大, 易形成较大孔径的吸附材料. 另一方面, 低酸度 ( $\text{pH}1.8$ ) 环境有利于形成细孔硅胶材料<sup>[14]</sup>, 使得在相同酸度下反应所得的硅胶与  $\text{Al}^{3+}$  掺杂硅胶, 其微孔孔径相近, 即掺杂对微孔影响较小.

图 4 表明, 从本征态 (样品 1) 到掺杂量  $2.626\%$  (样品 2), 其比表面积由  $347.4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  急增至  $406.1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . 当  $\text{Al}^{3+}$  掺杂量为  $5.530\%$  时, 比表面积增至最大值 ( $472.1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), 增幅达  $35.90\%$ . 同样, 吸附材料的孔容也显著增大. 由样品 1 至样品 2, 孔容由  $0.2690 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  增大至  $0.4765 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , 增幅高达  $47.65\%$ . 显然,  $\text{Al}^{3+}$  掺杂使材料的比表面积和孔容增大, 显著地影响

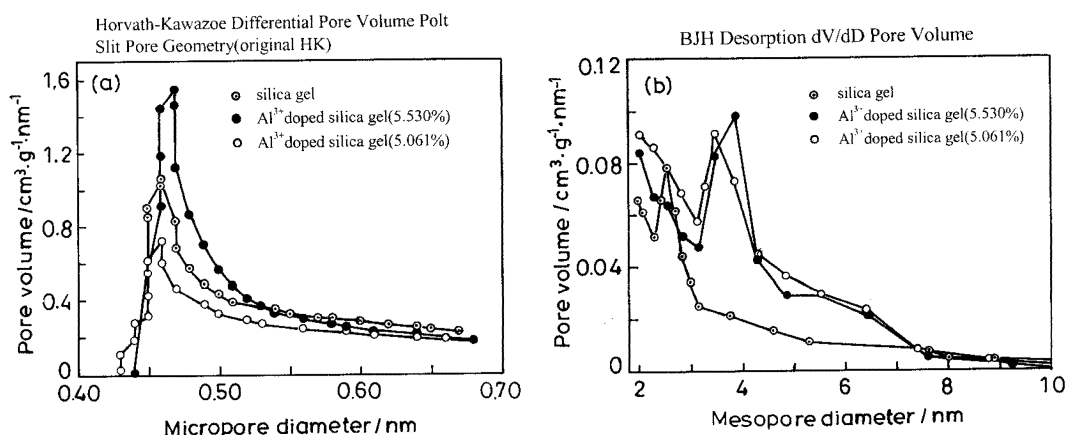


图3 吸附材料孔径大小及分布

Fig.3 Average pore size and distribution of adsorptive materials

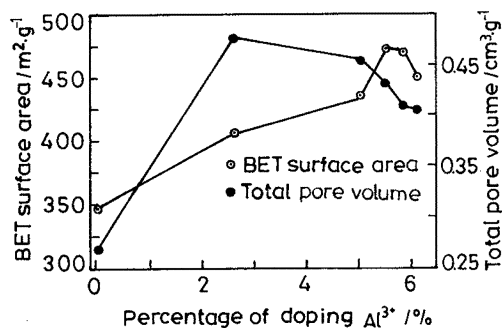


图4 吸附材料比表面积和孔容

Fig.4 BET surface area and total pore volume of adsorptive materials

了体系溶胶-凝胶过程中网络结构的形成。

### 2.3 Al<sup>3+</sup> 掺杂对硅胶吸附材料性能的影响

Al<sup>3+</sup> 对水分子具有更强的亲和力<sup>[13]</sup>, 能吸附更多的水分子; 同时, Al<sup>3+</sup> 掺杂提高了材料比表面积, 对水分子有更多的活性位, 提高了材料的吸附性能. 随着 Al<sup>3+</sup> 含量的增加, 硅胶的吸附性能逐渐提高 (图 5), 当 Al<sup>3+</sup> 含量为 5.530% (样品 4) 时, 材料吸附量达到最大值. 与样品 1 (吸附量为 88.43 g·m<sup>-2</sup>) 相比, Al<sup>3+</sup> 掺杂硅胶吸附量增加到 148.8 g·m<sup>-2</sup>, 增幅达 68.27%.

从图 6 可以看出, 材料质量损失的发生可分为两个阶段: 20~150 °C 和 150~700 °C, 并以第一阶段为主, 体现在材料的吸附性能. 第一

阶段 3 种材料的质量损失率分别为 8.74% (硅胶), 10.53% (Al<sup>3+</sup> 掺杂硅胶和 Al<sup>3+</sup> 含量 5.687%), 13.28% (Al<sup>3+</sup> 掺杂硅胶, Al<sup>3+</sup> 含量 5.530%), 材料失重顺序与材料吸附性能变化规律相一致. 而第二阶段的质量损失表现为 M-OH (M=Si, Al) 之间的缩合失水, 体现材料的耐热性能. 从第 II 阶段样品质量损失顺序为 1# (5.31%) > 3# (4.67%) > 2# (4.27%), 故材料耐热性的顺序为 2# > 3# > 1#. 这表明 Al<sup>3+</sup> 掺杂硅胶材料耐热性能好于硅胶, 且掺杂离子含量越多、耐热性越好. Al<sup>3+</sup> 掺杂硅胶材料耐热性增强的可能原因为: 由于 Al<sup>3+</sup> 掺杂, 在材料表面形成 Al-O-Si 键, 增强了材料孔道骨架的支撑力, 提高其表面导热性能, 使得吸附热及其它显热易于散失, Al-OH 之间及 Al-OH 与 Si-OH 之间缩合失水难于 Si-OH 之间, 即 Al<sup>3+</sup> 掺杂硅胶材料的耐热性高于硅胶材料.

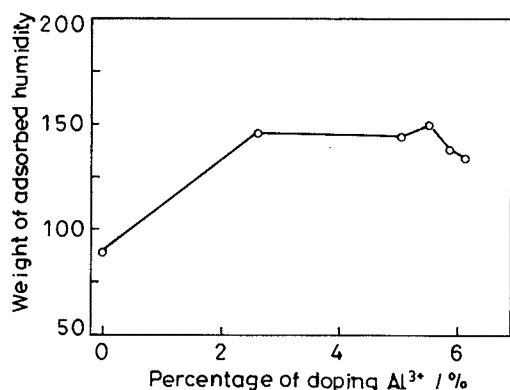
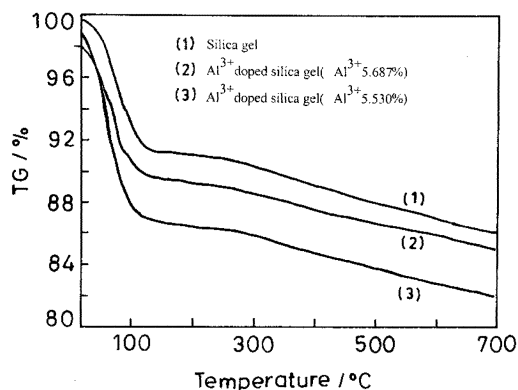
图 5  $\text{Al}^{3+}$  掺杂硅胶吸附性能Fig.5 Adsorptive performance of  $\text{Al}^{3+}$  doped silica gel

图 6 吸附材料 TG 曲线

Fig.6 TG curves of adsorptive materials

表 2 吸附材料的强度测试

Table 2 Mechanical strength of adsorptive materials

Sample No.	1	2	3	4	5	6
Percentage of doping $\text{Al}^{3+}$ / %	0	2.626	5.061	5.530	5.868	6.131
Grammage/ $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$	415.4	433.0	425.2	418.8	414.9	411.3
Burst index/ $\text{kPa}\cdot\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	0.1324	0.09670	0.1774	0.1922	0.2031	0.2076
Breaking length/km	50.91	28.63	71.23	88.72	81.42	79.73

由于  $\text{Al}^{3+}$  掺杂, 在材料表面形成的  $\text{Al-O-Si}$  键使吸附剂与基体 (陶瓷纤维) 之间的相互作用增强, 并提高了材料孔道骨架的支撑力, 增强了材料的物理强度. 对不同  $\text{Al}^{3+}$  掺杂量硅胶吸附材料和硅胶材料的功能陶瓷纸片进行力学性能测试, 其结果列于表 2. 在相同条件下,  $\text{Al}^{3+}$  掺杂硅胶与硅胶比较, 前者的耐破指数和断裂长均高于后者, 并且随着  $\text{Al}^{3+}$  掺杂含量的增加, 其强度呈现上升的趋势. 以样品 4 为例, 与硅胶相比, 耐破指数、断裂长分别提高 45.17%, 74.27%. 样品 2 性能较差的原因可能与体系的反应速率低、表面结构疏松、与陶瓷纤维结合不紧密等因素有关.

### 3 结 论

采用浸渍法将陶瓷纤维纸顺次浸泡水玻璃、铝盐等溶液可以制备出  $\text{Al}^{3+}$  掺杂硅胶吸附材料. 一定量的  $\text{Al}^{3+}$  掺杂影响体系溶胶-凝胶过程中网络结构的形成, 改变孔径结构, 增大比表面积和孔容, 使得活性吸附位增多, 从而改善材料吸附性能; 由于  $\text{Al}^{3+}$  掺杂而形成的  $\text{Al-O-Si}$  键不仅增强了孔道骨架的支撑力, 提高了材料的耐热性能, 而且增强了吸附剂与陶瓷纤维的相互作用, 提高了材料的机械强度.

## 参考文献

- 1 DAI Yanjun, YU Jindi, ZHANG Hefei, *Acta Energiæ Solaris Sinica*, **10**(4), 388(1998)  
(代彦军, 俞金娣, 张鹤飞, *太阳能学报*, **10**(4), 388(1998))
- 2 S.Neti, E.I.Wolfe, *Applied Thermal Engineering*, **20**, 309(2000)
- 3 Y.I.Aristov, G.Retuccia, G.Cacciola, V.N.Parmon, *Applied Thermal Engineering*, **22**, 191(2002)
- 4 Fukushima, Shokubai, **39**, 281(1997)(in Japanese)
- 5 H.Ichiura, N.Okamura, T.Kitaoka, H.Tanaka, *Journal of Materials Science*, **36**, 4921(2001)
- 6 DING Jing, YANG Xiaoxi, LI Guoquan, LIANG Shizhong, TAN Yingke, *Chemical Engineering*, **26**(6), 11(1998)  
(丁 静, 杨晓西, 李国权, 梁世中, 谭盈科, *化学工程*, **26**(6), 11(1998))
- 7 T.Kuma, T. Hirose, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **29**(2), 376(1996)
- 8 T.Hirose, M.Goto, A.Kodama, *Journal of Solar Energy of Engineering*, **120**, 45(1998)
- 9 Kiyoshi Okada, Takahiro Tomita, Y.Kameshima, A.Yasumori, K.J.D.Mackenzie, *Journal of Colloid & Interface Science*, **219**(1), 195(1999) (in Japanese)
- 10 K.Okada, T.Tomita, Y.Kameshima, A.Yasumori, T.Yano, K.J.D.Mackenzie, *Micropours and Mesopours Materials*, **37**(3), 355(2000)
- 11 Li Xianyang, M.Uehara, N.Enomoto, J.Hojo, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **109**(10), 818(2001)
- 12 N.Enomoto, K.Kawasaki, M.Yashida, X.Y.Li, M.Uehara, J.Hojo, *Solid State Ionics*, **151**, 171(2002)
- 13 ZHANG Jiangchi, ZHOU Yan, ZOU Lingfeng, *Petrochemical Technology*, **2**, 83(2002)  
(张奖池, 周 艳, 邹凌峰, *石化技术*, **2**, 83(2002))
- 14 SHEN Zhong, *Chemical Journal of Chinese Universities*, **5**(5), 486(1989)  
(沈 钟, *高等学校化学学报*, **5**(5), 486(1989))