

[研究简报]

胶溶法制备改性氧化铝的结构及织构特点

张丽娟, 董文萍, 陈耀强, 史忠华, 刘志敏, 赵明, 龚茂初

(四川大学化学学院, 成都 610064)

关键词 氧化铝; 载体; 胶溶; 结构; 织构

中图分类号 O648

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2007)05-0968-03

γ - Al_2O_3 是常用的催化剂载体, 具有比表面积大和价廉易得等优点. 它也是汽车尾气净化催化剂常用的载体. 满足欧 II 及欧 III 排放标准以上的汽车尾气净化催化剂是由密偶催化剂和三效催化剂 (TWC) 组成的, 由于密偶催化剂靠近发动机, 因此对载体的抗老化性能要求非常高. 汽车尾气净化催化剂是在高空速的反应条件下工作的, 要求载体的孔容和孔径较大, 因此提高氧化铝的稳定性, 改变其孔结构是提高密偶催化剂和 TWC 催化性能的重要条件. 大量研究结果^[1~3]表明, 碱土和稀土元素可明显改变氧化铝的热稳定性. 近年来, 很多研究都将提高氧化铝的比表面积和高温稳定性的重点放在改进氧化铝的制备方法上, 如溶胶-凝胶法、凝胶法、浸渍法和微乳法等^[4~7]. 用胶溶法制备氧化铝研究尚少见报道, 本文对胶溶法制备的镧和聚乙二醇 (PEG) 改性的氧化铝载体进行了深入研究.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器 拟薄水铝石 (Pseudo boehmite, 山东铝业)、发烟硝酸、聚乙二醇 (聚合度 10000) 和硝酸镧, 均为分析纯.

用 ZXF-06 型自动吸附仪, BET 法测定氧化铝样品的织构性能. X 射线衍射实验在日本理学电机 D/max-ra 旋转阳极 X 射线衍射仪上进行.

1.2 实验过程 拟薄水铝石粉末中加入去离子水和定量的硝酸镧溶液后, 向其中加入硝酸使之形成溶胶 (pH 值为 4.5~5.5). 水浴老化 3 h 后, 加入一定量的 PEG 溶液, 喷雾干燥后于 100 °C 恒温干燥. 新鲜样品为在马弗炉中于 600 °C 焙烧 4 h 的氧化铝, 老化样品为水热 (体积分数为 10% 的水蒸汽和体积分数为 5% 的 H_2 - N_2 气的混合气) 条件下于 1000 °C 焙烧 5 h 的氧化铝.

2 结果与讨论

2.1 助剂镧的添加量对氧化铝抗老化性能的影响

由表 1 中数据可知, 与纯氧化铝相比, 引入镧后可以提高氧化铝的热稳定性. 当 La_2O_3 的质量分数为 2.5% 时, 虽然新鲜样品的比表面积最小, 但老化后的比表面积最大, 为 142.3 m^2/g , 具有最好的

Table 1 Effect of La_2O_3 content on the performance of texture of γ - Al_2O_3

$w(\text{La}_2\text{O}_3)(\%)$	Fresh sample			Aged sample		
	Surface area/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore volume/ ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	Average pore diameter/nm	Surface area/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore volume/ ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	Average pore diameter/nm
0.0	218.6	0.34	4.83	125.8	0.28	6.50
2.0	239.1	0.36	4.89	125.3	0.30	6.63
2.5	216.9	0.34	4.90	142.3	0.33	7.16
3.0	226.8	0.32	4.52	140.8	0.31	6.50
3.5	252.6	0.36	4.48	134.7	0.30	6.68
4.0	219.0	0.34	4.94	117.6	0.28	6.99

收稿日期: 2006-07-07.

基金项目: 国家自然科学基金重点基金 (批准号: 20333030) 资助.

联系人简介: 龚茂初 (1951 年出生), 男, 教授, 主要从事催化研究. E-mail: nic7501@email.scu.edu.cn

稳定效果. La_2O_3 的质量分数为 3% 时, 老化样品的比表面积为 $140.8 \text{ m}^2/\text{g}$, 具有很好的热稳定性, 能满足密偶催化剂在高温水热条件下对载体比表面积的要求, 但孔容和平均孔径较小, 因此本文进一步研究了 PEG 对孔结构的影响.

将含 La_2O_3 的质量分数为 2.5% 的新鲜样品和含 La_2O_3 的质量分数为 0, 2.5% 和 4% 的老化样品进行了 XRD 分析, 结果如图 1. 纯氧化铝经过高温老化后有 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 生成. 由含 La_2O_3 质量分数为 2.5% 的新鲜和老化样品的 XRD 图谱可以看出, 老化前后均以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相存在, 且老化后的特征峰只是稍稍尖锐一些, 在 2θ 为 32° 和 39° 处出现了更大的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衍射峰, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的晶相结构比新鲜时更加完善. 同时, 含 La_2O_3 质量分数为 4% 的老化样品也是以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相存在, 由 Scherrer 公式计算该样品的晶粒度为 6.1 nm, 含 La_2O_3 质量分数为 2.5% 样品的晶粒度为 5.6 nm. 说明 La_2O_3 质量分数为 4% 时对氧化铝的热稳定作用较质量分数为 2.5% 时对氧化铝的热稳定作用差. 因此, 由 BET 和 XRD 的结果可证明, 加入质量分数为 2.5% 的 La_2O_3 时, 抗老化作用较好.

2.2 聚乙二醇对氧化铝织构性能的影响 纯氧化铝和含质量分数为 80% 的 PEG 的样品分别记为 La0 和 P. 质量分数为 2.5% 的 La_2O_3 , PEG 质量分数分别为 50%, 60%, 70%, 80%, 90%, 100% 的氧化铝分别记为 P0.5, P0.6, P0.7, P0.8, P0.9 和 P1.0. 由表 2 中数据可知, 所有加入 PEG 样品的孔容和孔径均大于未加 PEG 样品的孔容和孔径, 可以证明 PEG 具有很强的造孔作用, 相同质量分数的 La_2O_3 和不同质量分数的 PEG 共改性的新鲜样品, 先是随着 PEG 质量分数的增大, 比表面积、孔容和孔径不断增大, 当 PEG 的质量分数为 70% 时比表面积最大, 为 $241.2 \text{ m}^2/\text{g}$, 而在 PEG 的质量分数为 80% 时孔容和孔径有最大值, 分别为 $0.64 \text{ mL}/\text{g}$, 8.2 nm . 随着 PEG 质量分数继续增大, 比表面积、孔容和孔径减小. 样品 P 的孔容和孔径虽然大于样品 La0, 但小于样品 P0.5, 同时, 样品 P 的比表面积与纯氧化铝的比表面积接近, 而孔容和孔径却大于纯氧化铝的孔容和孔径, 这说明 PEG 具有造孔作用.

Table 2 Effects of the same La and different PEG contents on texture of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Sample	Fresh sample			Aged sample		
	Surface area/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore volume/ ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	Average pore diameter/nm	Surface area/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore volume/ ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	Average pore diameter/nm
La0	218.6	0.34	4.83	125.8	0.28	6.50
P	212.0	0.49	6.90	136.4	0.41	9.38
P0.5	239.9	0.48	6.49	139.9	0.44	8.88
P0.6	239.0	0.49	6.77	144.1	0.45	9.31
P0.7	241.2	0.57	7.09	157.8	0.51	9.99
P0.8	231.0	0.64	8.20	156.2	0.57	11.00
P0.9	214.9	0.56	6.70	148.0	0.48	10.00
P1.0	233.1	0.50	5.73	149.1	0.45	9.07

相同质量分数的 La_2O_3 和不同质量分数的 PEG 共改性的老化样品, 与新鲜样品相似, 随着 PEG 质量分数的增大比表面积、孔容和孔径不断增大, 在 PEG 的质量分数为 80% 时, 同时具有最大的比表面积、孔容和孔径, 分别为 $156.2 \text{ m}^2/\text{g}$, $0.57 \text{ mL}/\text{g}$ 和 11 nm . 随着 PEG 质量分数继续增大, 比表面积、孔容和孔径逐渐减小. 样品 P 的比表面积、孔容和孔径虽然大于样品 La0, 但比表面积和孔容小于样品 P0.5, 孔径大于样品 P0.5. 这是由于未加入镧, 在高温老化过程中大量微孔烧结导致比表面积和孔容减小, 孔径增大. 加入 PEG 后样品的织构性能提高是由于 PEG 与水具有互溶性, 而且稳定性好, 当加入 PEG 溶液于胶体中后, 它会进入溶胶间隙, 易与氢氧化铝胶粒表面建立较强的氢键, 阻止了干燥和焙烧过程中氧化铝粒子间的聚集和堆积, 减少微孔烧结, 同时也减少了水与氧化铝形成表面羟基,

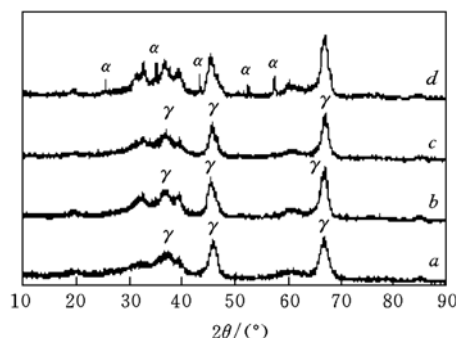


Fig. 1 XRD spectra of La modified Al_2O_3

a. La_2O_3 -2.5%; b. La_2O_3 -2.5%; c. La_2O_3 -4%;
d. La_2O_3 -0%. α : $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; γ : $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

抑制了 γ - Al_2O_3 向 α 相转变.

参 考 文 献

- [1] GONG Mao-Chu(龚茂初), ZHANG Jie(章洁), LIN Zhi-En(林之恩), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2002, **23**(5): 947—949
- [2] Wu Xiao-dong, Yang Bing, Weng Duan. Journal of Alloy and Compounds[J], 2004, **376**: 241—245
- [3] Labalme V., Garbowski E., Guilhaumu N., *et al.*. Appl. Catal. A[J], 1996, **138**(1): 93—108
- [4] Haas-Santo K., Fichtner M., Schubert K.. Appl. Catal. A[J], 2001, **220**: 79—92
- [5] Wang Xiao-hong, Lu Guan-zhong, Guo Yun, *et al.*. Materials Chemistry and Physics[J], 2005, **90**: 225—229
- [6] LIU Yong(刘勇), CHEN Xiao-Yin(陈晓银), YANG Zhu-Xian(杨竹仙), *et al.*. Chinese Journal of Catalysis(催化学报)[J], 2000, **21**(3): 273—275
- [7] Yang Zhu-xian, Chen Xiao-yin, Niu Guo-xin, *et al.*. Appl. Catal. B. [J], 2001, **29**: 185—194

Characteristics of Structure and Texture of Modified Alumina Prepared by Peptizing Method

ZHANG Li-Juan, DONG Wen-Ping, CHEN Yao-Qiang, SHI Zhong-Hua,
LIU Zhi-Min, ZHAO Ming, GONG Mao-Chu*
(Faculty of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract Alumina prepared by peptizing method with a high specific surface area, moderate pore structure and pore size distribution was studied. Furthermore, the effects of additives La and PEG on thermal stability, particle size, structure and texture of alumina were investigated. The results of characterization of BET and XRD show that the addition of La greatly inhibits the loss of specific surface area and α phase transformation of alumina under the hydrothermal and high temperature conditions. At the same time, PEG as an additive can apparently increase pore volume and pore diameter of alumina. The more the La and PEG content is, the larger the surface area, pore volume and average diameter of alumina are. However, when the quantity ratio of La_2O_3 to Al_2O_3 or PEG to Al_2O_3 is excessive, the negative action of La and PEG are stronger. When the quantity ratio of $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ is 2.5%—3.0%, thermal stability of γ - Al_2O_3 is the best and specific surface area of alumina is more than $140 \text{ m}^2/\text{g}$ after hydro thermally being aged at $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ for 5 h. Though PEG plays a good role on making pore and aggregation when the value of quantity ratio of $\text{PEG}/\text{Al}_2\text{O}_3$ is 80%, the thermal stability of alumina is worse and specific surface area is only $136.4 \text{ m}^2/\text{g}$, pore volume is 0.41 mL/g and pore diameter is 9.38 nm under the same aging condition. Fortunately, after hydro thermally being aged at $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ for 5 h, the alumina containing 2.5% La_2O_3 and 80% PEG of quantity of alumina has the best thermal stabilization and the largest specific surface area, pore volume and pore diameter that are $156.2 \text{ m}^2/\text{g}$, 0.57 mL/g and 11 nm , respectively.

Keywords Alumina; Support; Peptization; Structure; Texture

(Ed.: V, I)