

# 表面活性剂辅助水热-热分解法制备介孔氧化铝纤维

朱振峰, 孙洪军, 刘辉, 杨冬, 张建成, 郭丽英

(陕西科技大学材料科学与工程学院, 西安 710021)

**摘要:** 以 PEG(Mn = 20000) 为模板导向剂, 尿素为沉淀剂, 采用水热-热分解法制备了纳米介孔结构的氧化铝纤维, 并对其吸附性能进行了研究. 通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、热释重仪(TGA)和 N<sub>2</sub> 等温脱附-吸附分析, 考察了介孔氧化铝纤维的相态、结构、形貌、比表面积和介孔特征. 采用选择性催化还原(SCR)烟气脱硝装置对其吸附性能进行了研究. 结果表明: 以 PEG 为模板, 采用简单的水热法就可得到  $\phi(200 \sim 300) \text{ nm} \times (8 \sim 10) \mu\text{m}$  的碳酸铝铵纤维; 经 900℃ 煅烧 2h 得到比表面积为 316 m<sup>2</sup>/g、平均孔径为 2.5 nm 的  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  介孔纤维, 形貌基本不发生变化; SCR 烟气脱硝测试显示, 相比商品氧化铝粉末, 合成的氧化铝介孔纤维有着更强的吸附性能, 它的脱硝效率较之商品氧化铝粉末约提高了 15%.

**关键词:** 氧化铝; 介孔纤维; 水热-热分解合成; 表面活性剂辅助; 吸附性能

中图分类号: TQ072

文献标识码: A

## Surfactant Assisted Hydrothermal and Thermal-decomposition Synthesis of Alumina Microfibers with Mesoporous Structures

ZHU Zhen-Feng, SUN Hong-Jun, LIU Hui, YANG Dong, ZHANG Jian-Quan, GUO Li-Ying

(School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:** Using template PEG as structure directing agent and urea as the precipitant, alumina microfibers with mesoporous structures were successfully synthesized from a hydrothermal preparation and thermal-decomposition of precursor of ammonium aluminum carbonate hydroxide (denoted as AACH), and its adsorbability was also investigated. The phase state, chemical structure, surface morphology, special surface areas and mesoporous structure of the synthesized alumina microfibers were characterized systemically by means of XRD, SEM, TEM, TG/DTA, and N<sub>2</sub> adsorption-desorption techniques, respectively. The adsorptive property of the obtained mesoporous alumina fibers was examined by using a typical SCR (Selective Catalytic Reduction) denitrification facility. The results show that the AACH microfibers with diameter of about 200 – 300 nm and length up to 8  $\mu\text{m}$  or 10  $\mu\text{m}$  are prepared by using PEG as template. The mesoporous  $\eta$ -Alumina microfibers with specific surface area 316 m<sup>2</sup>/g and average pore diameter 2.5 nm are obtained after calcined at 900℃ for 2h, and the morphology is retained in the calcination process. SCR denitrification tests show that the as-prepared mesoporous alumina microfibers exhibit more favorable adsorptive property and its efficiency of denitrification increases approximately 15% compared with commercial  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  powder.

**Key words:** alumina; porous microfibers; hydrothermal and thermal-decomposition synthesis; surfactant assisted; adsorbability

无机介孔材料<sup>[1-2]</sup>大的比表面积和规则的孔道结构使其具有很高的活性和极大的吸附容量. 介孔氧化铝<sup>[3]</sup>由于其较高的比表面积和较窄的孔径分布, 使其在催化剂、催化剂载体和吸收剂领域有着广泛的

应用. 氧化铝介孔纤维材料因具有高介电常数、高的热和化学稳定性, 高机械模量等特性而备受关注, 并一直是制备研究的热点. 目前, 合成氧化铝介孔材料的方法主要是表面活性剂辅助水热法. 例如, 以

CTAB<sup>[4-5]</sup> (十六烷基三甲基溴化铵) 为模板导向剂, 采用水热法制备出前驱物勃姆石纤维, 并煅烧得到氧化铝介孔纤维. 以 SDS<sup>[6]</sup> (十二烷基硫酸钠) 为模板导向剂得到介孔氧化铝纳米管, 以 LA (新型聚醚非离子表面活性剂)、PL<sup>[7]</sup> (十二烷基磷酸单酯二钾盐) 为模板导向剂, 分别得到不同形貌的氧化铝介孔材料. 陶新永等<sup>[8]</sup> 以聚乙二醇 20000 为模板导向剂, 采用水热法合成了氧化锌纳米棒. Zhang 等<sup>[9]</sup> 在不添加任何表面活性剂情况下, 采用共沉淀-热分解法合成介孔氧化铝球. 但是目前以 PEG (聚乙二醇) 为模板采用水热-热分解法合成氧化铝介孔纤维还未见有相关报道.

本研究以 PEG 为模板导向剂, 尿素为沉淀剂, 采用水热法制备了 1-D 结构的碳酸铝铵纤维, 经煅烧得到了较大比表面积的纳米介孔氧化铝纤维, 形貌未发生变化, 实验还对其吸附性能进行了研究.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

以  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (分析纯, 西安试剂厂)、PEG ( $M_n = 20000$ , 分析纯, 天津科密欧化学试剂开发中心) 和尿素 (分析纯, 西安试剂厂) 为原料.  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  粉末 (浙江超微细化工有限公司, 比表面积  $248\text{m}^2/\text{g}$ 、颗粒尺寸  $8 \sim 12\text{nm}$ ) 为对比样品, 采用 testo335 型烟气分析仪对介孔氧化铝纤维和对比样品的吸附性能进行测试研究. 水热反应在带有聚四氟乙烯内衬的反应釜中进行.

### 1.2 产物制备

16g PEG ( $M_n = 20000$ ) 溶于 35mL 去离子水中形成透明溶液, 然后将 8g  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  加入到透明溶液中, 待铝盐完全溶解后, 再将 20g 尿素加入到溶液中, 搅拌至完全溶解. 混合物溶液转入反应釜中, 密封. 将反应釜放入烘箱内恒定温度  $120^\circ\text{C}$  保温 24 h, 取出反应釜自然冷却至室温, 产物经离心分离得到白色沉淀. 沉淀物用去离子水清洗数次, 于  $80^\circ\text{C}$  真空干燥得到前驱物碳酸铝铵 (AACH), 前驱物 AACH 经  $900^\circ\text{C}$  煅烧得到  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  介孔纤维.

### 1.3 产物表征

X 射线衍射 (XRD) 分析在日本理学 D/max 2200pc 衍射仪上进行, 以石墨单色器滤波的  $\text{CuK}\alpha$  为辐射源 ( $\lambda = 0.1542\text{nm}$ ), 操作电压和电流分别为 40kV 和 40mA. 用透射电子显微镜 (JEM-200CX) 和场发射扫描电镜 (JSM-T20) 观察样品的形貌. 采用德国耐驰公司的 STA449C 综合热分析仪对产品进行热

释重分析. 样品在氮气环境中进行测试, 温度范围从室温升高至  $1200^\circ\text{C}$ , 升温速率  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .  $\text{N}_2$  吸附-脱附分析于 Micromeritics ASAP 2020 比表面上进行. 分析前在  $90^\circ\text{C}$  下预先脱气处理 5h, 在  $-196^\circ\text{C}$  下测定样品的吸附-脱附等温线. 由 BET 方程计算样品的比表面积; 基于 Klevin 方程, 采用 BJH 方法计算孔径分布曲线. 采用 testo335 型烟气分析仪对产品吸附性能进行测试研究. 脱硝反应在常压下进行, 典型的烟气组成为  $\text{NO}$  0.1vol%,  $\text{NH}_3$  0.1vol%,  $\text{O}_2$  0.05vol%, 平衡气为  $\text{N}_2$ . 采用 D07-198 型质量流量控制器对气体流量进行控制, 气体经管道混合后进入催化反应器中.

## 2 结果与讨论

### 2.1 产物形貌分析

图 1 为以 PEG ( $M_n = 20000$ ) 为模板, 经  $120^\circ\text{C}$  水热反应 24h 得到前驱物碳酸铝铵的扫描电镜照片. 从图中可以看出得到的纤维形貌, 纤维大小均一, 纤维与纤维之间既没有相互交错也没有相互缠绕, 纤维长  $8 \sim 10\mu\text{m}$ . 从图 1(b) 可以看出, 纤维的表面光滑, 直径介于  $200 \sim 300\text{nm}$  之间.

### 2.2 晶体结构与化学成分分析

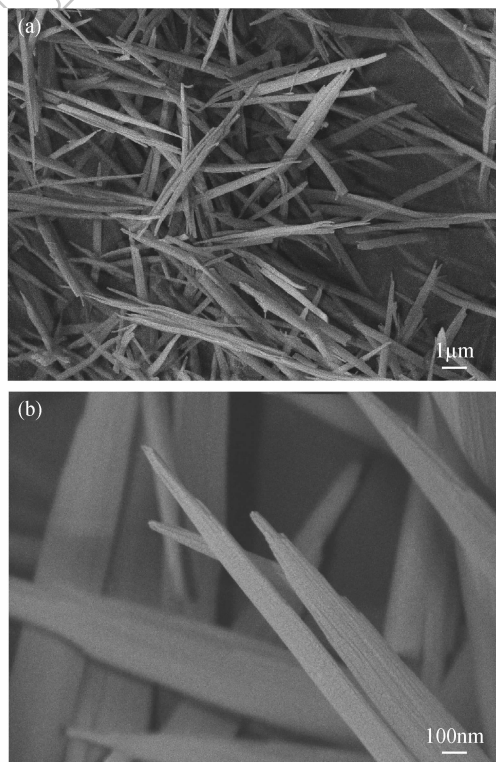


图 1 经  $120^\circ\text{C}$  水热 24h 得到的碳酸铝铵纤维在不同放大倍数下的扫描电镜照片

Fig. 1 Different magnification SEM micrographs of AACH micro-fiber prepared at  $120^\circ\text{C}$  for 24h

以 PEG(Mn = 20000) 为模板, 120℃ 水热 24h 合成碳酸铝铵的 XRD 图谱如图 2(a) 所示, 与文献 [10-11] 描述的碳酸铝铵 ( $\text{NH}_4[\text{Al}(\text{OOH})\text{HCO}_3]$ ) (JCPDScard no. 42-0250) 谱图一致, 说明实验合成了晶化程度很高的碳酸铝铵晶相, 而且从图中可以看出 (110) 晶面的衍射峰非常强, 说明纤维是沿着 (110) 晶面定向生长. 图 2(b) 是碳酸铝铵在不同温度下煅烧得到产物的 XRD 图谱, 经 500 和 700℃ 煅烧以后, 碳酸铝铵转变成无定形态的氧化铝, 随着煅烧温度升高至 900℃, 得到了  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  [9] (JCPDScard No. 04-0875).

2.3 热失重分析(TG-DTA)与 PEG 模板的去除

图 3 为 80℃ 真空干燥 24h 后前驱物 AACH 的 TG-DTA 分析图谱. DSC 曲线上 273℃ 附近出现了一个强烈的吸热峰, 并伴随着 48.3% 的质量损失. 这归因于是碳酸铝铵的失水和 PEG 模板的去除, 同时碳酸铝铵发生热分解, 分解反应产生的水以水蒸气的形式溢出并带走大量的热. 随着温度的进一步升

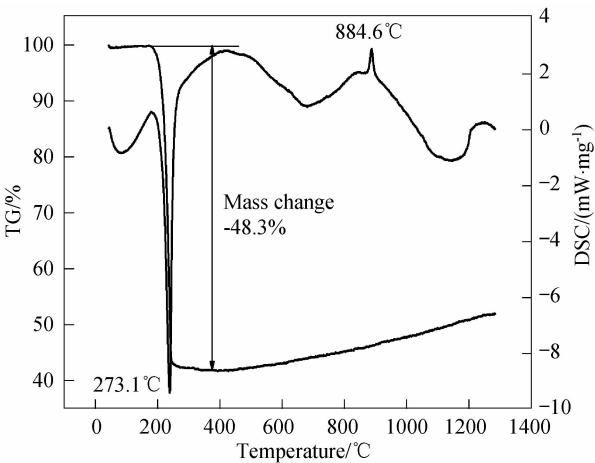


图 3 前驱物 AACH 的 TG-DTA 曲线  
Fig. 3 TG-DTA curves of the as-prepared AACH precursor

高, 碳酸铝铵分解并向无定形  $\text{Al}_2\text{O}_3$  转变, 但 TG 曲线呈现出一个微量增重而不是减重的过程. 由于样品是在氮气气氛中进行测试, 随着温度的升高, PEG 和 AACH 逐步分解释放出大量的氨气、二氧化碳和水蒸气, 由于这些气体的排出得到了较大比表面积的介孔氧化铝纤维, 介孔吸收  $\text{N}_2$  使得在 TG 曲线上出现了一个增重的过程, 这也证明了氧化铝纤维介孔结构的存在. 在 DSC 曲线中 884.6℃ 附近的放热峰表示氧化铝的晶型转变温度,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  由无定形态向  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  晶型转变, 这与 XRD 的测试结果一致.

2.4 纤维形貌的热稳定性

图 4 是前驱物 AACH 经 900℃ 煅烧得到  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  介孔纤维的 SEM 照片, 从图中可以看出, 煅烧除去模板 PEG 的过程中, 氧化铝纤维没有出现明显的变形, 纤维的形貌基本未发生变化. 碳酸铝铵是铝氧八面体结构, 铝氧之间以共价键结合,  $\text{CO}_3^{2-}$  与  $\text{NH}_4^+$  以弱键形势结合在铝氧共价键之间. 经煅烧后碳酸铝铵分解, 铝氧之间的强键被保留下来, 而  $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{NH}_4^+$  与铝氧之间的弱键被破坏, 铝氧八面体结构被

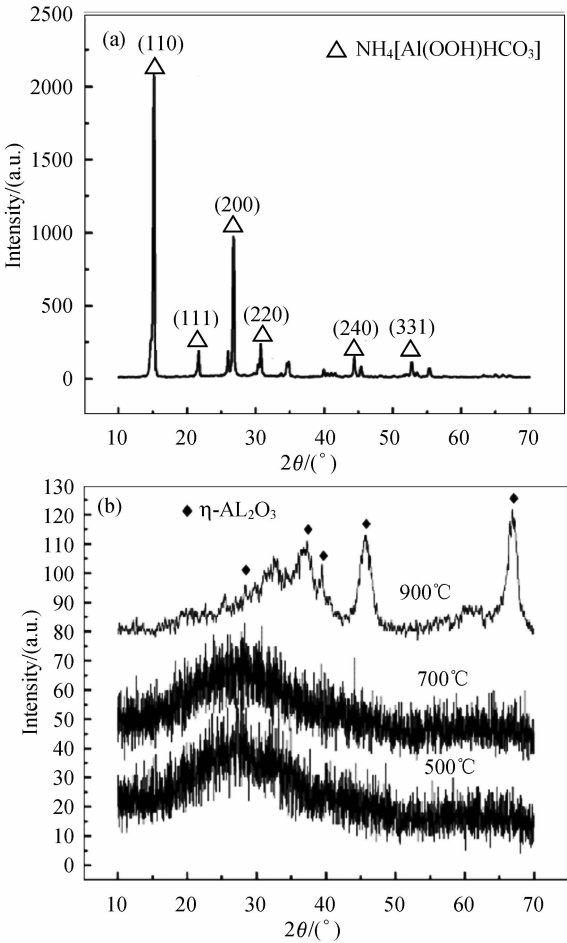


图 2 (a)前驱物碳酸铝铵、(b)不同温度下煅烧产物的 XRD 图谱  
Fig. 2 XRD patterns of (a) the AACH precursor and (b) the products prepared from calcination of AACH precursor at different temperatures

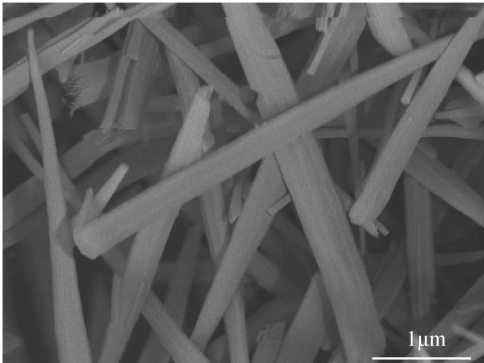


图 4 前驱物 AACH 经 900℃ 煅烧得到  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  纤维的 SEM 照片  
Fig. 4 SEM micrograph of  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  fibers prepared from the calcination of AACH precursor at 900℃

破坏. 碳酸铝铵的这种特殊的结构使得氧化铝纤维具有很强的热稳定性.

## 2.5 介孔结构

图5(a)和5(b)分别为前驱物 AACH 经 900℃ 煅烧后得到的  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 介孔纤维的低温 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线和孔径分布曲线. 图5(a)的等温曲线在相对压力 0.4~0.8 之间缓慢上升, 表明  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纤维具有孔径较广的介孔孔道, 且分布较窄, 曲线中有较大的滞后环, 曲线形状为 Langmuir VI 型曲线<sup>[12]</sup>, 是典型的介孔结构吸附-脱附等温线. 这从其孔径分布曲线可以更清楚地观察到. 图5(b)是由 BJH 方法对吸附-脱附等温线计算得到的孔径分布曲线, 介孔纤维的孔径分布是一个尖峰, 其最可几孔径在 2.5nm 左右, 比表面积为 316m<sup>2</sup>/g.

图6(a)是前驱物 AACH 的 TEM 照片, 图中未显示出介孔结构. 图6(b)是前驱物 AACH 900℃ 煅烧产物介孔氧化铝纤维的 TEM 照片, 可以看到介孔结构已经形成. 图6(c)是图6(b)进一步放大的 TEM 照片, 从图中可以看出经煅烧后的氧化铝纤维表面不规则的分布有蠕虫状介孔结构, 这种蠕虫状介孔结构的产生主要是因为随着温度的升高, PEG 和前驱物碳酸铝铵分解释放出大量的气体, 气体排出后形成了不规则的介孔结构<sup>[13-14]</sup>. 图6(c)显示氧化铝纤维含有大量的微小的纳米介孔, 且得到的介孔的直径大约为 2~3nm 左右, 这与上述 N<sub>2</sub> 吸附-脱附测定结果一致.

## 2.6 氧化铝介孔纤维的吸附性

图7是商品氧化铝粉末与前驱物 AACH 900℃ 煅烧产物介孔氧化铝纤维的脱硝效率随温度变化的曲线图. 从图中可以看出氧化铝介孔纤维与商品氧化铝粉末相比脱硝温度范围基本没有大的变化, 脱硝温度范围大约为 180~450℃. 随着温度的升高, 二者脱硝效率逐渐升高, 当温度达到 420℃ 时, 脱硝效率均达到最大值, 随着温度继续升高, 脱硝效率明显

降低, 但氧化铝介孔纤维显示出更强的脱硝效率, 它的脱硝效率较之商品氧化铝大约提高了 15%, 尤其在 400℃ 左右, 脱硝效率可达到 75% 以上. 原因是所制备的介孔纤维具有高的比表面积产生的高效吸附性能使氨气对氮氧化物的还原更加完全, 这和上述 N<sub>2</sub> 吸附-脱附测定结果一致. 此种介孔氧化铝纤维是一种良好的催化剂载体和吸附剂材料.

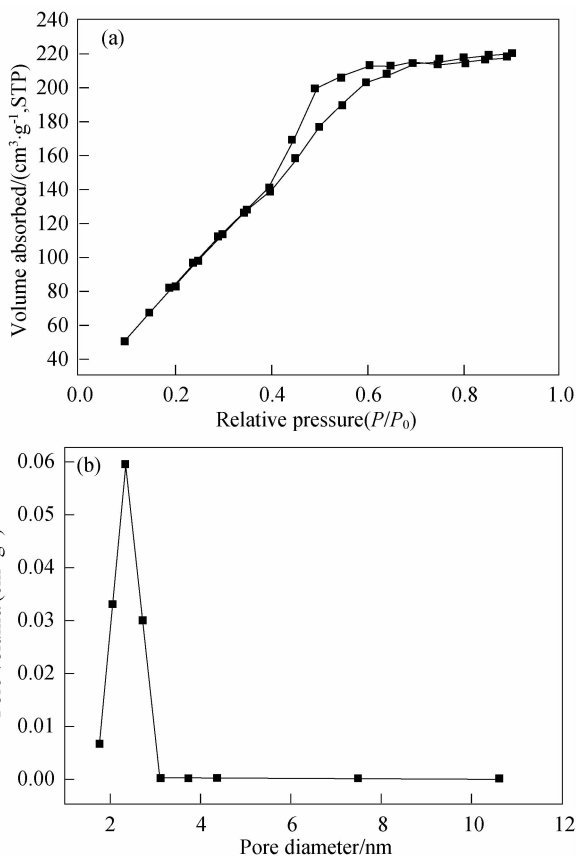


图5 前驱物 AACH 经 900℃ 煅烧得到  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 介孔纤维的吸附等温曲线(a)和孔径分布曲线(b)

Fig. 5 Nitrogen absorption-desorption isothermal (a) and BJH pore size distribution (b) of mesoporous  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fibers prepared from the calcination of AACH precursor at 900℃

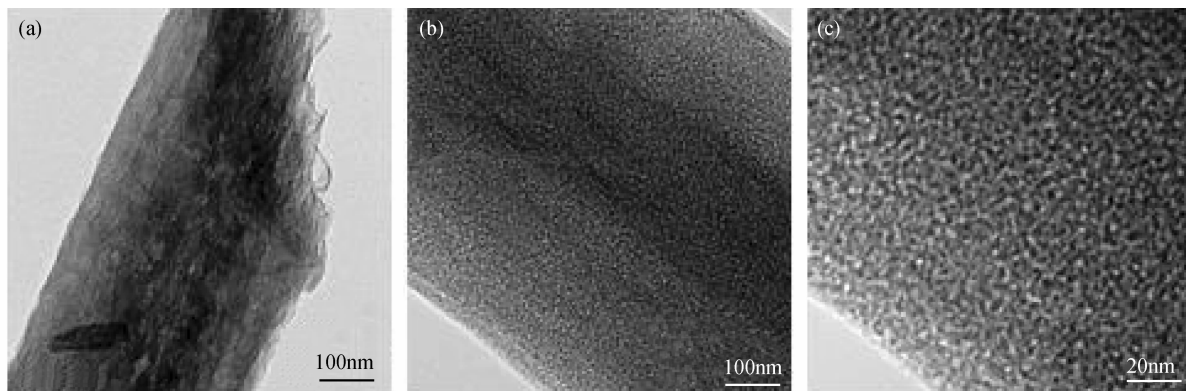


图6 (a)前驱物 AACH 纤维的 TEM 照片, (b)和(c)为前驱物 AACH 经 900℃ 煅烧得到  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 介孔纤维的 TEM 照片

Fig. 6 TEM images of AACH fiber (a) and mesoporous  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fiber prepared from the calcination of AACH precursor at 900℃ (b), (c)

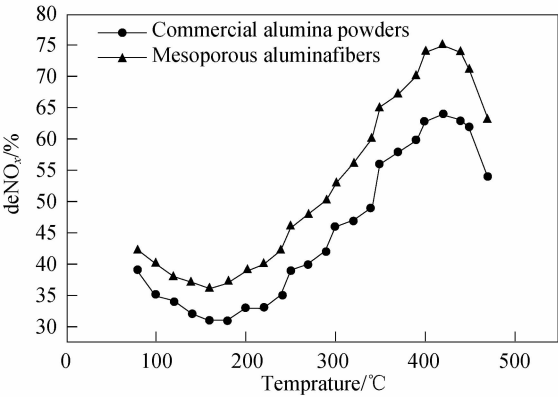


图 7 商品氧化铝粉末与前驱物 AACH 经 900℃ 煅烧得到介孔氧化铝纤维的催化活性曲线

Fig. 7 Catalytic activity of commercial alumina powders and mesoporous alumina fibers prepared from the calcination of AACH at 900℃

3 结论

- 1) 以 PEG 为模板, 采用简单的水热法合成了  $\phi(200 \sim 300) \text{ nm} \times (8 \sim 10) \mu\text{m}$  的碳酸铝铵纤维.
- 2) 碳酸铝铵纤维经 900℃ 煅烧可得到比表面积  $316 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均孔径  $2.5 \text{ nm}$  的  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  介孔纤维, 形貌基本不发生变化.
- 3) 合成的氧化铝介孔纤维相比商品氧化铝粉末具有更强的吸附性能, 它的脱硝效率较之商品氧化铝粉末大约提高了 15%.

参考文献:

[1] 王连洲, 施剑林, 禹 剑, 等(WANG Lian-Zhou, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1999, **14**(3): 333-342.

[2] 闫继娜, 施剑林, 陈航榕, 等(YAN Ji-Na, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2003, **18**(4): 725-730.

[3] Liu Qian, Wang Aiqin, Wang Xiaodong, et al. Microporous and Mesoporous Materials, 2007, **100**(1/2/3): 35-44.

[4] Lee Hyun Chul, Kim Hae Jin, Rhee Chang Houn, et al. Microporous and Mesoporous Materials, 2005, **79**(1/2/3): 61-68.

[5] Li Yuanyuan, Liu Jinping, Jia Zhijie. Materials Letters, 2006, **60**(29/30): 3586-3590.

[6] Qu Lihong, He Changqing, Yang Yue, et al. Materials Letters, 2005, **59**(29/30): 4034-4037.

[7] Jagadish C Ray, You Kwang-Seok, Ahn Ji-Whan, et al. Microporous and Mesoporous Materials, 2007, **100**(1/2/3): 183-190.

[8] 陶新永, 张孝彬, 孔凡志, 等. 化学学报, 2004, **62**(17): 1658-1662.

[9] Zhang Lingxia, Yu Chichao, Gao Jianhua, et al. Journal of Materials Science, 2008, **43**(22): 7184-7191.

[10] Bai Peng, Su Fabing, Wu Pingping, et al. Langmuir, 2007, **23**(8): 4599-4605.

[11] 马 珑, 沈利亚, 李建功. 兰州大学学报, 2004, **40**(1): 26-29.

[12] 李晓生, 刘昌胜, 袁 媛, 等(Li Xiao-Sheng, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2008, **23**(2): 327-331.

[13] Yu Chichao, Zhang Lingxia, Shi Jianlin, et al. Advanced Functional Materials, 2008, **18**(10): 1544-1554.

[14] Yu Chichao, Dong Xiaoping, Guo Limin, et al. Journal of Physical Chemistry C, 2008, **112**(35): 13378-13382.