

## 稀土修饰 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的表面积热稳定性

赫崇衡 张文敏

汪 仁

(安徽师范大学化学系, 芜湖 241000) (华东理工大学工业催化所, 上海 200237)

**摘要** 以不同稀土元素为添加剂, 采用浸渍法和捏和法制备了  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  样品. 通过 BET、XRD 等手段, 考察了在 1273K 湿空气中 (含 14kPa 水蒸汽), 经不同时间处理  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的相变和烧结情况, 比较了各样品水热烧结后比表面积的变化, 并分析了产生这种差异的原因. 探讨了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的高温水热烧结动力学. 根据所得动力学参数, 讨论了烧结机理, 并计算了烧结速率.

**关键词:** 稀土元素, 氧化铝, 比表面积, 热稳定性

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  是目前应用最广泛的催化剂载体之一<sup>[1]</sup>. 特别是在石油化工和环境保护领域, 其用量更是独占鳌头. 然而,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的热稳定性问题仍然长期困扰着人们, 尤其是在高温和有水蒸汽存在的场合, 介稳态  $\text{Al}_2\text{O}_3$  容易发生相变和烧结, 向热力学上稳定的  $\alpha$ -相和大颗粒化发展, 使比表面积大幅度下降. 这是导致负载型催化剂失活的重要原因之一<sup>[2]</sup>. 因此, 设法提高  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的热稳定性, 对改善工业催化剂的使用寿命具有重要的意义. 许多研究工作者已探讨了添加剂对  $\text{Al}_2\text{O}_3$  热稳定性的影响<sup>[3-5]</sup>, 其中以 Ba、Si、La、Zr 等效果最为明显, 但大多是在干空气中烧结处理的结果. 本文着重考察和比较了用不同方法制备和用不同稀土元素修饰的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 在高温 (1273K) 和有水蒸汽 (14kPa) 存在的空气中烧结处理后比表面积的变化, 并探讨了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的烧结动力学及机理.

### 1 实验方法

#### 1.1 样品的制备

制备过程中所用稀土原料均为其硝酸盐. 浸渍法是在拟薄水铝石中加入适量 2%  $\text{HNO}_3$  水溶液, 揉成团状后陈化, 干燥, 焙烧, 破碎并筛分, 取 40-60 目颗粒用等体积稀土的硝酸盐溶液浸渍, 再干燥, 焙烧之. 捏和法是在拟薄水铝石中直接加入稀土的硝酸盐溶液, 充分捏和成团, 陈化, 焙烧并破碎, 取 40-60 目颗粒用等体积 2%  $\text{HNO}_3$  水溶液浸渍, 再干燥, 焙烧之. 以消除处理步骤不同可能产生的差异. 焙烧温度均为 773K.

#### 1.2 样品的水热处理

将样品置于高温陶瓷反应管中, 快速升温至 1273K, 通入含 14kPa 水蒸汽的空气进行老化处理, 水蒸汽是通过放置在超级恒温槽中的玻璃盘管饱和器由空气带入的. 根据露点温度确定水蒸汽分压. 气体空速为  $60\ 000\ \text{h}^{-1}$ .

#### 1.3 样品的表征

采用日本理学 D/Max-1400 型 X-射线衍射仪对样品进行晶相分析, 并通过宽化法按 Scherrer 方程计算  $\text{Al}_2\text{O}_3$  平均晶粒尺寸. 采用美国 Micromeritics ASAP-2400 型微结构测定仪测定

样品比表面积和孔容、孔径分布。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同稀土元素的修饰效果

图1为用浸渍法制备的、经不同稀土元素(3.24%Ln)修饰的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 在1273K处理24h后的比表面积。未加稀土元素修饰的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 在相同条件下处理后的比表面积为 $59.3\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (干空气中)和 $32.4\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (湿空气中)。显然,加入稀土元素提高了 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 表面积热稳定性,其中以镧的效果最好,在湿空气中仍保持 $86.0\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ,铈的效果最差( $38.6\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ),其它三价稀土元素的效果相差不多。

表1 样品水热烧结后的 BET 和 XRD 测定结果

Table 1 BET and XRD data of samples calcined at 1273K for 24h in air with 14kPa water vapor

Sample	Additive (mol%)	Preparation method	BET area* ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )	Pore volume ( $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ )	Crystallite phase	Crystallite size(nm)
a	3.24%La	impregnation	86.0	0.403	$\gamma$	5.8
b	3.24%La	kneading	70.1	0.332	$\gamma+\delta$	6.7
c	3.24%Ce	impregnation	38.6	0.195	$\theta +\alpha$	31.9
d	None	kneading	32.4	0.168	$\alpha$	33.8

\*Surface area of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  is  $206\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  before treatment.

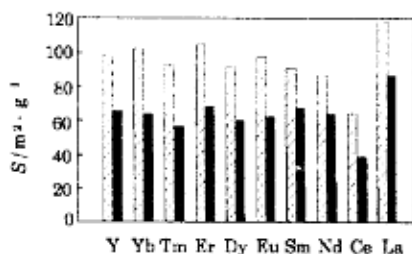


图1 不同稀土元素修饰的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 在1273K烧结24h后的比表面积(S)

Fig.1 Surface area of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (S) modified with various rare earths calcined at 1273K for 24h

□ (in dry air), ■ (in air with 14kPa water vapor)

稀土元素属同一系,且电子结构十分相似,但由于f能带的不饱和程度不同,导致了某些物理和化学性质的差异。尤其是铈,在空气中经高温焙烧后,在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中仍以 $\text{CeO}_2$ 的稳定形式存在,化学性质与其它三价稀土氧化物有明显区别。Masakuni Ozawa<sup>[6]</sup>等用DTA方法研究了 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的相变活化能,发现用 $\text{CeO}_2$ 修饰的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 相变活化能基本未变,而加入其它稀土元素后活化能有所提高,说明与其它稀土元素相比, $\text{Ce}^{4+}$ 对 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的稳定作用机理不同。Francois Oudet<sup>[7]</sup>认为稀土对 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的稳定化作用主要是因为形成了表面钙钛矿型化合物 $\text{LaAlO}_3$ ,这些稳

定的化合物,首先成核并通过界面结合方式牢固地锚定在 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 晶粒的边角处,阻止了导致 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 发生相变和烧结的表面扩散和结构重排,因为这些位置也正是 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 容易成核并发生重排的位置。我们通过XRD测定未发现3.24mol%La- $\text{Al}_2\text{O}_3$ 样品在烧结后有 $\text{LaAlO}_3$ 和 $\text{La}_2\text{O}_3$ 衍射峰出现,而添加3.24mol%Ce- $\text{Al}_2\text{O}_3$ 样品则有 $\text{CeO}_2$ 衍射峰出现。这可能是因为加镧的样品经高温处理后仍具有很高的分散度,而 $\text{CeO}_2$ 则以大晶粒存在的缘故。另一种可能就是 $\text{La}^{3+}$ 插入了 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的晶格中。Masaruni Ozawa等通过ESR研究认为: $\text{La}^{3+}$ 在较高温度下可直接插入 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的晶格中,因为三价稀土离子很容易插入具有阳离子缺陷的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 尖晶石结构中,占据密堆积层中氧离子形成的空隙,从而降低了 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 晶格中的离子活性,阻抑了表

面或体相  $\text{Al}^{3+}$  和  $\text{O}^{2-}$  离子的扩散和  $\alpha$ -相的成核过程. 而  $\text{Ce}^{4+}$  的价态与  $\text{Al}^{3+}$  不同, 所以  $\text{CeO}_2$  只能以颗粒形式存在于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面, 通过阻隔  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子间的接触提高其稳定性, 这种物理修饰的效果当然比三价稀土通过结构修饰而产生的效果要差得多. XRD 宽化法的测定结果显示,  $\text{La-Al}_2\text{O}_3$  样品在高温水热处理后,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶粒大小与水热处理前相比几乎未变, 而  $\text{Ce-Al}_2\text{O}_3$  经同样条件处理后,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶粒尺寸接近于未加稀土修饰的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  样品的晶粒尺寸 (见表 1). 这就说明, 稀土元素对  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的稳定效果主要受化学因素的影响.

由图 1 还可见, 水蒸汽的存在促进了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的表面收缩. 样品在 1273K 湿空气中的水热稳定性顺序为浸渍法 ( $+\text{La}^{3+}$ ) > 捏和法 ( $+\text{La}^{3+}$ ) > 浸渍法 ( $+\text{Ce}^{4+}$ ) > 单纯  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . 稀土添加剂能在一定程度上缓解水蒸汽的影响.

## 2.2 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的相变和烧结动力学

由拟薄水铝石制备的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 在高温下可发生一系列相变,  $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$ , 其中只有三方晶系的  $\alpha$ -相在热力学上是稳定的, 其它处于介稳态. 制备方法和外加离子对介稳态  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的相变温度和抗烧结能力有很大影响. 图 2 是经 1273K 水热烧结后的几个样品的 XRD 谱图. 其晶相及平均晶粒大小列于表 1, 表中同时列出了它们的比表面积和孔容测定值. 由图 2 和表 1 可知, 镧修饰的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  样品 1273K 水热处理后基本保持  $\gamma$ -相, 晶粒大小也基本未变, 而加铈的样品晶相为  $\theta$  和  $\alpha$  相, 粒子直径大大增加. 未加稀土修饰的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基本转化为  $\alpha$ -相, 粒子直径大于其它样品, 比表面积和孔容则最小, 说明稀土修饰提高了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的相变温度和抗烧结能力, 从而提高了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的表面积热稳定性. 其效果为浸渍法优于捏和法,  $\text{La}^{3+}$  优于  $\text{Ce}^{4+}$ .  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的烧结动力学方程可表示为 [8]

$$-\frac{1}{S_0} \cdot \frac{dS}{dt} = k(S/S_0)^n$$

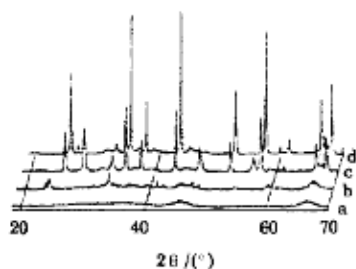


图 2 水热烧结后样品的 XRD 谱图

Fig.2 XRD patterns of samples (a, b, c, d as shown in table 1)

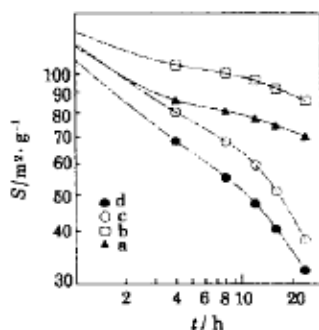


图 3 比表面积随烧结时间的变化

Fig.3 Area loss of samples calcined at 1273K in air with 14 kPa water vapor (a, b, c, d as shown in table 1)

其中  $S_0$  是样品在烧结时间  $t=0$  的比表面积,  $S$  为烧结时间  $t$  样品的比表面积,  $k$  是与活化能有关的比例常数,  $n$  为指数, 其积分式为

$$\ln(S/S_0) = \frac{\ln(1 + k(n-1)t)}{(n-1)}$$

样品比表面积随烧结时间的变化如图 3 所示. 将实验数据代入上式并用计算机进行非线性回归, 所得动力学参数 ( $n, k$ ) 列于表 2. 根据参数计算出的样品在  $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  时烧结速率的结果与前述结论一致.

表 2 样品的动力学参数和比表面损失速率  
Table 2 Area loss and kinetic data of samples

Sample	n	k	Area-loss rate(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>
a	8.50	0.086	1.51
b	5.43	0.075	4.36
c	2.64	0.123	9.35
d	2.94	0.184	16.10

<sup>a</sup> at 1273K, 14kPa water vapor and 100m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>

### 2.3 稀土添加量和制备方法的影响

表 3 列出了不同稀土含量和采用不同方法制备的样品, 在 773K 和 1273K 水热烧结后比表面积和表面收缩率的大小. 由表可见, 低温处理后各样品的比表面积相差不大, 高温处理后变化较明显, 其表面积收缩率均大于 50%. 实验表明, 稀土添加量在 1.5-3.5mol%La 范围内对提高 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 水热稳定性效果较好, 添加量过少修饰效果不明显, 而添加量过大, 剩余稀土氧化物晶粒堵塞在孔道内会使比表面下降. 谢有畅等<sup>[9]</sup>用 XRD 方法测得 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上单层分散阈值为 0.28gLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/100m<sup>2</sup>· $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 按此值计算, 在本实验每克  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品 (206m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>) 中应加入 15.3mol%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 才能达到这一阈值, 即使按 Bettmam 等<sup>[10]</sup>用 CO<sub>2</sub> 化学吸附法测定的阈值 (为上述值的一半) 来计算, 也远远大于使 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面积稳定化所需的最佳值. 这说明用稀土修饰 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 时, 不必覆盖整个 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面, 稀土元素优先锚定在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体相和表面的缺陷中, 占据了表面活性位, 降低了表面能, 从而有效地抑制了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相变和烧结的发生. 提高了表面积热稳定性.

表 3 制备方法和稀土含量对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 抗烧结性的影响  
Table 3 Influence of the amount of rare earths and preparation method on surface area of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Preparation method	Additive (mol%)	BET area	BET area	$S_{773}-S_{1273}$
		$S_{773}^a$ /m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	$S_{1273}^b$ /m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	$S_{773}$
impregnation	0.80La	200	82.4	0.59
	1.62La	204	86.0	0.58
	3.36La	191	73.2	0.62
	3.24Ce	195	38.6	0.80
kneading	0.80La	197	69.5	0.65
	1.62La	200	70.1	0.65
	3.36La	189	65.0	0.66
	None	206	32.4	0.84

<sup>a</sup>) calcined at 773K for 4h; <sup>b</sup>) calcined at 1273K for 24h in air with 14 kPa water vapor

### 参 考 文 献

- 1 Prasad R, Kennedy L A, Ruckenstein E. *Catal. Rev.*, **1984**, **26**:1
- 2 Williams A, Butler G A, Hammonds J. *J. Catal.*, **1972**, **24**:352
- 3 Burtin P, Brunelle J P, Pijolat M, et al. *Appl. Catal.*, **1987**, **34**:225
- 4 Murrel L L, Tausster S J, *Catalysis and Automotive Pollution Control II*, (Crucq A, ed.), Amsterdam: Elsevier, 1991, 547

- 5 Matsuda S, Kato A, Mizumoto M, et al. 8th Int. Cong. Catalysis, July 1984, Verlag Chemie, Weinheim, Dechema. Vol.IV, p.879
- 6 Ozawa M, Kimurta M, Akioisogai. *J. Less-Common Metals*, 1990, 62:297
- 7 Oudet F, Courtine P, Vejux A. *J. Catal.*, 1988, 114:112
- 8 Schlaffer W G, Adams C R, Wilson J N. *J. Phys. Chem.*, 1965, 69:1530
- 9 谢有杨, 钱民协, 唐有祺. 中国科学 B 辑, 1983, 9:778
- 10 Bettman M, Chase R E, Otto K, et al. *J. Catal.*, 1989, 117:447

### Surface Area Stability of Aluminas Modified by Rare Earths

He Chongheng    Zhuang Wenmin

(Department of Chemistry, Anhui Normal University, Wuhu 241000)

Wang Ren

(Institute of Industrial Catalysis, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

**Abstract** Surface modification with rare earths was investigated for improving the hydrothermal stability of  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . The rare earths were added by impregnation or kneading method. Among the rare earths, studied lanthanum is the most effective promoter for inhibiting the reduction of surface area of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sintered in wet air(14kPa water vapor) at 1273K for 24h, because its cations with valence  $3^+$  and proper ionic radii can insert into the crystal lattice of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and prevent the transition of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  from sintering and transforming to  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . The presence of vapor-phase water in sinter tests was found to have a pronounced effect on surface area of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . The XRD measurements show that the  $\alpha$ -phase increases and the crystal sizes become larger as area decreases. The kinetics for sintering of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  was studied and the constants,  $n$  and  $k$ , were used to calculate the rate of area loss at given area level.

**Keywords:** Rare earths, Alumina, Surface area, Thermal stability