

# $\gamma$ -氧化铝空心微球的制备及其吸附性能测试

李戊琛 陈柱全 王登武

西京学院

DOI: 10.12238/ems.v6i6.8081

**[摘要]** 近年来, 功能材料的研究越来越受到人们的重视。空心球状微米材料因其比表面积大、应用广泛而成为研究热点。本实验以  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  为原料, 采用水热反应制备得到空心微球状  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  前驱体, 并在  $700^\circ\text{C}$  下煅烧得到了  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  空心微球。应用 XRD、SEM、TG-DSC 等技术对样品进行表征, 并对其吸附性能进行研究。研究表明, 所制得  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  空心微球的直径约为  $5\sim 10\ \mu\text{m}$ , 在  $30^\circ\text{C}$  时对刚果红溶液的吸附性能较好, 对刚果红溶液的最大吸附量为  $226.6\text{mg/g}$ 。

**[关键词]**  $\gamma$ -氧化铝; 空心微球; 吸附性能

## Preparation and adsorption performance testing of $\gamma$ -alumina hollow microspheres

Li Wuchen, Chen Zhuquan, Wang Dengwu

Xijing College

**[Abstract]** In recent years, research on functional materials has received increasing attention. Hollow spherical micro materials have become a research hotspot due to their large specific surface area and wide applications. In this experiment,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  was used as the raw material to prepare hollow microsphere like  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  precursor through hydrothermal reaction, and  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  hollow microspheres were obtained by calcination at  $700^\circ\text{C}$ . Characterize the sample using techniques such as XRD, SEM, TG-DSC, and study its adsorption performance. Research has shown that the diameter of the prepared  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  hollow microspheres is about  $5\sim 10\ \mu\text{m}$ . They exhibit good adsorption performance for Congo Red solution at  $30^\circ\text{C}$ , with a maximum adsorption capacity of  $226.6\text{mg/g}$  for Congo Red solution.

**[Keywords]**  $\gamma$ -alumina; Hollow microspheres; Adsorption performance

### 1. 绪论

随着当代科学技术的迅猛发展、工业化进程持续向前, 国际环境污染问题和生态平衡破坏问题愈加严峻。当代国际环境问题打破了地球和人类原有的供给平衡, 更是对我们人类自身的生存环境造成了极大的威胁。刚果红等联苯胺类直接偶氮染料作为一种普遍使用的染料, 在印染废水中占有很大比例, 随着产量的增加, 排放量日益增加。这类有机印染废水中的有机染料会阻碍太阳光对水的穿透, 致使河流中水底植物光合作用被影响, 导致水底动植物微生物生存环境被破坏。刚果红类染料因其化学结构较为稳定, 自行降解可能

性低, 在自然环境中存在时间长、覆盖面积随时间增加变广, 密度随排放量变高, 日积月累破坏生态环境<sup>[1]</sup>; 印染工业所造成的工业废水其处理方法主要包括化学处理法、生物处理法和物理处理法等。吸附法是最常见的物理处理方法, 将多孔固体吸附剂放置在预测组分水样中, 使用的吸附剂将在表面上吸附水样中的预期物质。估计被吸附物质的性质和组成, 选择合适的溶剂或加热方法来分解和吸收物质, 以达到分离富集的目的。是一种简单并能够有效去除工业废水中有机染料的处理方式。

勃姆石, 也被称为水合氧化铝, 分子式为  $\gamma$ - $\text{Al}(\text{OH})_3$  ( $\gamma$

相的一水合氧化铝), 具有比表面高、孔容大等特点, 在 500~900°C 加热脱水可以制备相似形貌及孔结构的  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 应用范围广泛<sup>[2]</sup>。 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  作为吸附剂具有以下特点: 1) 表面积相对较大, 作为吸附剂有望扩展吸附活性位点; 2) 耐化学性和耐热性好, 能够应用于酸性环境; 3) 热处理后可循环再生, 已有研究表明, 均匀孔径的介孔氧化铝吸附剂能够实现染料快速去除, 是一种应对特殊环境条件下降解染料废水的可行方式<sup>[3]</sup>。

空心分级结构陶瓷材料在净化污水时具有显著的效果。空心结构是指由外壳和内部结构为镂空的空腔组合而成的结构。外壳由纳米级的一维或二维纳米粒子经过相互作用力的作用组装而成, 则称其为空心分级结构<sup>[4]</sup>。空心分级结构陶瓷材料由于其内外部分都有 2 个表面, 以至于其比表面积很大。对比其他特殊形貌氧化铝, 空心微球状氧化铝对刚果红等联苯胺类直接偶氮染料具有很强的吸附活性, 可以降低印染废水中的色度。

## 2. 实验

### 2.1 样品制备方法

在烧杯中依次加入硫酸铝 (4mmol)、尿素 (16mmol)、C TAB (12mmol) 溶于 35mL 去离子水中, 使用磁力搅拌器充分搅拌均匀直至全部溶解, 得到无色、澄清、透明的溶液。随后将配制好的溶液移入内胆为聚四氟乙烯的水热釜中, 将装有溶液的反应釜放入烘箱, 烘箱温度调整至 50°C 恒温 30 分钟, 然后调整烘箱温度至 180°C, 反应 6h 后, 自然冷却反应釜至室温, 取出内胆, 倒出反应产物的上清液, 将固体产物倒入离心管, 加水摇匀, 进行离心, 离心结束后倒掉上清液, 重复上述步骤 3 次。并将水换成无水乙醇进行上述步骤 1 次。结束后将产物用无水乙醇转移至蒸发皿中, 放入烘箱中 80°C 干燥 12h, 得到  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  空心微球前驱体。将前驱体在 700°C 下高温煅烧 2h 即可制备出  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  空心微球。

### 2.2 样品性能测试

利用丹东宏元 DX-2700BH 型 X 射线粉末衍射仪 (铜靶产生 X 射线) 对前驱体煅烧后的产物进行物相分析, 扫描范围为  $5^\circ \sim 70^\circ$ 。利用日本日立公司生产的钨灯丝扫描电镜 (Flux SEM1000) 来检测  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  空心微球的微观形貌和颗粒尺寸。利用德国耐驰 STA449-F5 型同步热分析仪, 分析了在氮气环境中前驱体质量随时间的变化过程以及失重过程有关的物理和化学变化。温度从室温升至 40°C 后, 等待 30min, 等待结束后以 10K/min, 将温度升至 1300°C 进行测试。通过对污水

中刚果红染料的清除率来表征  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  空心微球的吸附性能。将 100mg 的  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  空心微球加入 200mL 浓度为 60mg/L 的刚果红水溶液中, 对溶液进行磁力搅拌, 每隔一定时间后取出部分悬浮液, 过 0.45  $\mu\text{m}$  水性滤膜从而分离去除颗粒物, 用紫外-可见光光谱仪测试溶液的吸收光谱, 通过监测最大吸收峰 (约 497nm) 强度的变化表征具  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  空心微球的吸附性能。

## 3. 结果与讨论

### 3.1 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 空心微球的 XRD 分析

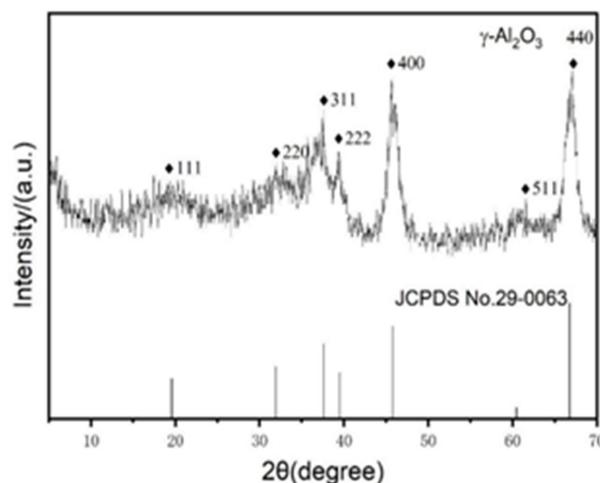


图1 经 700°C 煅烧后所得  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  XRD 图谱

通过对所制备出的前驱体进行煅烧可以得到图 1 所示  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  空心微球的 XRD 谱图。可见经过煅烧后得到的产物的衍射峰和氧化铝的衍射峰是对应的 (JCPDS Card No. 29-0063), 在  $45.56^\circ$  角  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  为双峰,  $39.45^\circ$  角  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的峰型尖锐<sup>[5]</sup>, 说明在 700°C 温度条件下经过煅烧所得产物为  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

### 3.2 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 空心微球的 SEM 分析

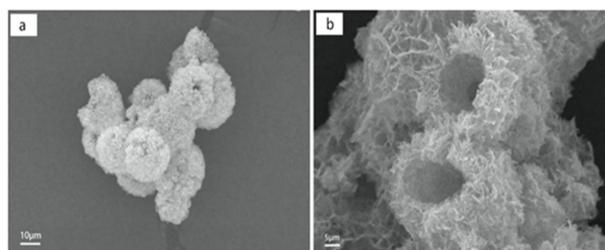


图2  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  不同倍率 SEM 图

图 2 为  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  不同倍率的 SEM 图。从图 2a 可以看出, 产物呈现出空心微球形貌, 且形貌均一, 分散性良好, 大小一致, 空心微球平均直径约为  $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 。从图 2b 可以看出, 该产物由片状结构单元自组装而得到的空心微球分级结构,

产物的内、外表面均具有疏松粗糙的表面结构,因而一定程度上增大了产物的比表面积和反应活性。

### 3.3 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 空心微球的 TG-DSC 分析

实验所制得的前驱体在 80℃ 烘箱中干燥 12h 后,水和有机物仍存在,只有在较高的温度条件下,才能将前驱体转变为  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。因此,该部分研究了勃姆石的高温热处理技术。

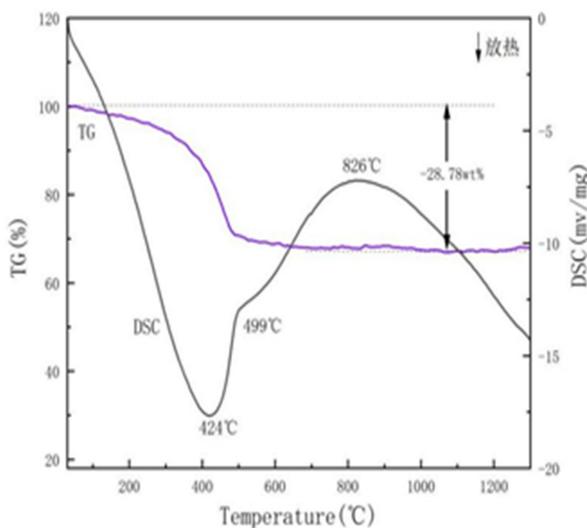


图3 反应所得前驱体的 TG-DSC 图

图3显示了在氮气作为保护气的环境中,以 10K/min 从室温加热到 1300℃ 的前驱体的 TG-DSC 图。根据 TG 曲线以及 DSC 曲线上峰的位置,发现前驱体失重率约为 28.78%。实际失重率大于理论失重率,很可能是由 CTAB 热分解引起的。DSC 曲线在 424℃ 处有吸热峰。这主要是因为勃姆石热分解生成了  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 在 499℃ 时出现放热峰,说明其与 CTAB 在样品中的热分解反应有关。826℃ 处出现放热峰,说明这是  $\text{Al}_2\text{O}_3$  结晶转变所致,但由于初期升温太快,导致了少量失重,勃姆石未完全分解。

### 3.4 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 空心微球的吸附性能分析

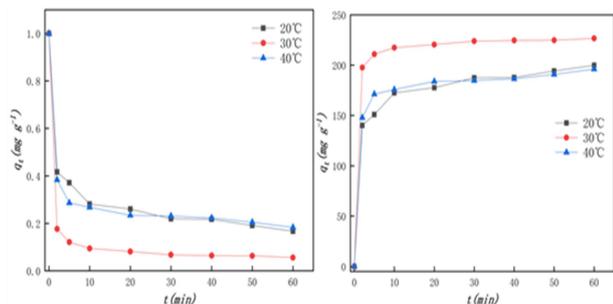


图4 700℃ 煅烧所制得  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  对刚果红溶液的吸附速率和吸附能力随时间变化图

图4为 700℃ 煅烧所制得  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  对刚果红溶液的吸附速

率和吸附能力随时间的变化图。不同温度下  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的吸附速率曲线如图 4 左侧所示, 刚果红溶液的吸附速率随时间逐渐降低。30℃ 的吸附速率比 20℃ 和 40℃ 快, 60min 时 20℃ 和 40℃ 的吸附速率相差不多。在不同温度下,  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的吸附能力曲线如图 4 右侧所示, 前 10min 三个温度的吸附能力逐渐加快, 10min 后逐渐吸附能力饱和, 最大吸附量在 20℃ 时为 199.8mg/g, 30℃ 时为 226.6mg/g, 40℃ 为 196.1mg/g。因此  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  空心微球在 30℃ 时对刚果红溶液的吸附能力较好。

## 4. 结论

本实验以硫酸铝为原料、尿素为沉淀剂、CTAB 为模板剂, 在 180℃ 下, 经过 6h 的恒温反应, 得到了  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  空心微球前驱体。前驱体在 700℃ 经过煅烧后, 所得产物的 XRD 图谱与氧化铝的标准卡片 (JCPDS Card No. 29-0063) 一致, 说明经过 700℃ 煅烧的热解产物为  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。用 SEM 对其进行观察, 发现其呈中空微球状结构。本文探讨了所制备的  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  空心微球在 20℃、30℃ 和 40℃ 温度下对刚果红溶液的吸附速率和吸附能力随着时间的变化, 得出 30℃ 时  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  空心微球对刚果红溶液的吸附能力最好, 最大吸附量达到 226.6mg/g。

## 【参考文献】

- [1] 王玉凯, 魏琛, 盛贵尚. 二氧化锡-溴化银复合光催化材料的制备及其处理甲基橙的研究[J]. 广州化学, 2021, 46 (6): 25-30.
  - [2] BARIK M, MISHRA J, DABAS S, et al. Modified boehmite: A choice of catalyst for the selective conversion of glycerol to five-membered dioxolane[J]. New Journal of Chemistry, 2022, 46 (2): 695-703.
  - [3] AZARFAR S, NOORBAKHSH F, SALMANI M, et al. Experimental study and characterization of activated alumina adsorbent[C]//proceedings of Iran International Aluminum Conference (IIAC2016). Tehran: Iran Aluminium Research Center Iran University of Science & Technology, 2016.
  - [4] 汤睿, 李平. 分级结构纳米氧化铝的可控合成及应用[J]. 化学进展, 2012, 24 (Z1): 284-293.
  - [5] 商连弟, 王宗兰, 揣效忠, 等. 八种晶型氧化铝的研制与鉴别[J]. 化学世界, 1994, (07): 346-350.
- 基金项目: 西京学院 2023 年省级大学生创新创业训练计划项目 (S202312715039); 西京学院 2023 年度教学改革研究项目 (JGGH2308)。