

水热处理对片组装花型硫酸铝水解产物微观形貌的影响

付高峰¹, 王晶², 刘岩², 丁友东¹

(1. 东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110819;

2. 大连交通大学 无机超细粉体制备及应用辽宁省重点实验室, 大连 116028)

摘要: 以水合硫酸铝为原料、尿素为沉淀剂、乙醇水混合液为溶剂, 采用水热处理方法制备了块状碱式硫酸铝及花形薄水铝石, 利用 XRD 和 SEM 等表征手段, 探讨了水热温度和水热时间对产物微观形貌的影响, 并对其晶体结构和形貌变化的形成机制进行了初步分析。结果表明: 水热温度较低或水热处理时间较短时, 尿素分解量小, 溶液 pH 值低, 且大量乙醇及 SO_4^{2-} 的存在阻止了 Al^{3+} 和 OH^- 的过快成核, 有利于形成块状 $(\text{H}_3\text{O})\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$; 随水热温度的提高或水热处理时间的延长, 尿素分解量增大, 溶液 pH 值增大, 块状碱式硫酸铝在 OH^- 侵蚀作用下发生原位分化, 形成片状薄水铝石, 最后形成以片组装的花形薄水铝石。煅烧后, 氧化铝粉体的微观形貌继承了其前驱体氢氧化铝粉体的微观形貌。

关键词: 水热处理; 薄水铝石; 碱式硫酸铝

中图分类号: TQ133.1

文献标志码: A

Effect of hydrothermal treatment on morphology of flower-like aluminum hydroxide sulfate product assembled by flakes

FU Gao-feng¹, WANG Jing², LIU Yan², DING You-dong¹

(1. School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China;

2. Liaoning Key Laboratory for Fabrication and Application of Superfine Inorganic Powders,
Dalian Jiaotong University, Dalian 116028, China)

Abstract: The block aluminum hydroxide sulfate and flower-like boehmite were synthesized using $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ as precursor, urea as precipitator, and mixture solution of ethanol and water (volume ratio is 2:1) as solvent by a hydrothermal treatment method. The effects of hydrothermal temperature and time on the morphology were studied by XRD and SEM. The mechanisms of the crystal structure and morphology changes were also analyzed. The results show that block aluminum hydroxide sulfate can be obtained at lower hydrothermal temperature or shorter hydrothermal time since the amount of urea decomposition is little, the solution pH value becomes low, and a large amount of ethanol and SO_4^{2-} stop the rapid nucleation of Al^{3+} and OH^- under the condition of lower hydrothermal temperature or shorter hydrothermal time. As the hydrothermal temperature increases or hydrothermal time prolongs, the block aluminum hydroxide sulfate begins to in situ differentiate by OH^- erosion because of the increased decomposition amount of urea and higher pH value. At the end, the flower-like boehmite assembled by flakes forms. After the calcination, the morphology of alumina powder inherits that of its precursor of powder aluminum hydroxide.

Key words: hydrothermal treatment; boehmite; aluminum hydroxide sulfate

薄水铝石是一类结晶不完全的氧化铝水合物, 具有零点电荷和界面自由能高、孔隙率大、比表面积大、

分散性和胶溶性好等优点, 主要用作制备 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的原料^[1]。目前, 具有特定形貌的纳米薄水铝石的制备方

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50974026); 辽宁省教育厅重点实验室项目(2008S035)

收稿日期: 2011-04-28; 修订日期: 2011-10-12

通信作者: 王晶, 教授, 博士; 电话: 0411-84109776; E-mail: wangjing@djtu.edu.cn

法很多，包括硬模板法、电化学法、水热法、溶胶-凝胶法和气相沉积法等。其中水热法是最常用的合成方法。它具有反应条件容易控制、晶体形貌易调变等优点，生成的薄水铝石的结晶度和分散性好，不会出现大块的团聚体的优点^[2]。

目前，特殊形貌微纳米材料成为材料制备领域的研究热点，各种形貌的微纳米材料已见诸报道^[3-4]。比如，花状 Fe_2O_3 ^[5]，海胆状 MnO_2 ^[6] 和 Fe_2O_3 ^[7]，蒲公英状 CuO ^[8] 和 ZnO ^[9]、羽毛状 BaWO_4 ^[10] 等。在微纳米薄水铝石的制备方面，孟宪峰等^[11]以硫酸铝为原料，通过溶剂热法合成花状结构勃姆石超细粉体，随后经煅烧后得到了形貌和微观结构保持不变的 γ -氧化铝 ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) 粉体；ZHANG 等^[12]以 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和柠檬酸钠为起始物，在水-丙酮体系中成功得到了薄水铝石空心球，研究了不同有机溶剂对产物形貌的影响；CHEN 等^[13]以 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为原料，乙二胺为 pH 调变剂，在不同的 pH 值下 200 °C 水热处理 12 h。研究了 pH 值对薄水铝石产物结构和形貌的影响；MA 等^[14]将 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 经强烈搅拌溶解在水-二甲苯的混合溶剂中，引入十二烷基苯磺酸钠为模板剂，NaOH 为沉淀剂，经 200 °C 反应 24 h 后得到长为 170~320 nm、直径为 15~25 nm 的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米棒。

本文作者在无模板剂情况下，以硫酸铝为前驱体、尿素为沉淀剂，采用水热法合成了三维花形薄水铝石超结构，研究水热温度和水热时间对花形氢氧化铝粉体形成过程中微观结构的影响。

1 实验

实验所用原料水合硫酸铝和无水乙醇均为国产，分析纯。配制 0.02 mol/L 的硫酸铝乙醇水溶液，其中乙醇与水的体积比为 2:1，向配好的溶液中加入尿素，尿素与硫酸铝摩尔比为 10:1。将配制好的溶液加入带聚四氟乙烯内胆的高压釜中，填充度为 70%。在不同温度下水热处理 24 h 或 180 °C 下水热处理不同时间，自然冷却至室温，获得白色产物。用去离子水清洗数次，然后在 60 °C 条件下干燥 12 h，得到白色粉末。将获得产物经 600 和 1 200 °C 煅烧分别得到 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体。

采用 X 射线衍射仪(中国丹东 DX-2000 型， Cu K_α 辐射， $\lambda=0.15418\text{ nm}$)对样品进行物相分析；利用 JSM-6360LV 扫描电子显微镜(日本 JEOL 公司生产)观察样品的形貌和粒径。

2 结果与讨论

2.1 相组成分析

图 1 所示为不同温度下水热处理 24 h 获得粉体的 XRD 谱。其中图 1(a)所示为 120 °C 水热处理产物的 XRD 谱，该曲线在 2θ 为 17.84°、25.54°、29.76°、47.62°、52.32° 等处出现明显的特征衍射峰，与 JCPDS 标准卡对照，为碱式硫酸铝粉体的特征衍射峰，表明此时产物为碱式硫酸铝。图 1(b)所示为经 140 °C 水热处理后产物的 XRD 谱，该曲线特征峰与图 1(a)曲线特征峰基本一致，均为碱式硫酸铝粉体的特征峰。图 1(c)和(d)所示分别为经 180 °C 及 200 °C 水热处理后产物的 XRD 谱，在 28.14°、38.62°、49.3° 处的特征峰与 JCPDS No.21—1307 标准卡特征峰吻合，应为薄水铝石特征峰，表明经 180 °C 以上温度水热处理 24 h 后产物完全转变为薄水铝石。

图 2 所示为 180 °C 下不同水热处理时间下获得粉体的 XRD 谱。图 2(a)所示为 6 h 水热处理产物的 XRD 谱，该曲线与碱式硫酸铝粉体特征衍射曲线一一对应，表明产物为碱式硫酸铝。图 2(b)为 12 h 水热处理产物的 XRD 谱，该曲线除存在碱式硫酸铝粉体的特征峰外，在 28.14°、38.62°、49.3° 处的特征峰与 JCPDS No.21—1307 标准卡特征峰吻合，为薄水铝石特征峰，这表明经 12 h 水热处理后，产物为两相混合物。图 2(c)曲线为 24 h 水热处理产物的 XRD 曲线，该曲线特征峰与薄水铝石特征峰完全吻合，表明经 24 h 水热处理产物完全转变为薄水铝石相。

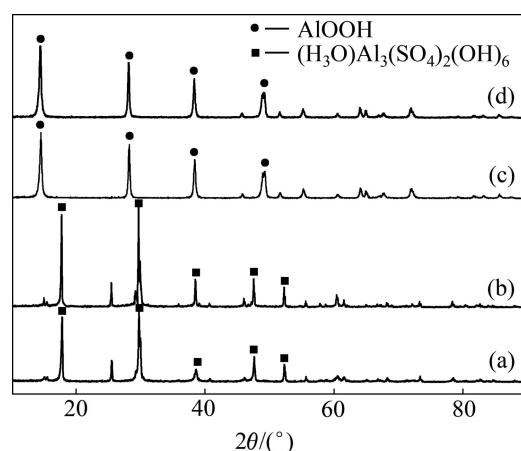


图 1 不同水热温度下水热处理 24 h 获得粉体的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of products after hydrothermal treatment at different temperatures for 24 h: (a) 120 °C; (b) 140 °C; (c) 180 °C; (d) 200 °C

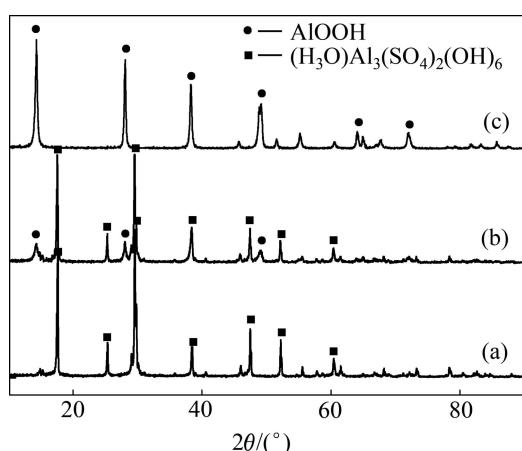


图 2 180 °C 不同水热时间下获得粉体的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of products after hydrothermal treatment at 180 °C for different times: (a) 6 h; (b) 12 h; (c) 24 h

因此, 水热法硫酸铝水解产物起始阶段为碱式硫酸铝, 随水热温度的提高及水热时间的延长, 碱式硫酸铝逐渐向薄水铝石转化。

2.2 微观组织分析

图 3 所示为不同水热温度条件下水热 24 h 后获得产物的 SEM 像。由图 3 可以看出, 水热温度为 120

°C 时, 获得的产物大部分呈多边形块体颗粒(见图 3(a)), 粒径在 3~5 μm 之间, 颗粒团聚严重。当水热处理温度为 140 °C 时, 产物粉体仍为多边形块体颗粒, 但颗粒尺寸增大, 且颗粒团聚减轻。经水热 180 °C 处理获得的产物完全转变为片穿插组装成的花型结构(见图 3(c))。穿插片呈长椭圆型, 厚度在纳米尺寸范围内。而经 200 °C 水热处理后, 产物粉体则呈小薄片堆积体结构, 薄片形状不规则, 且堆积体团聚严重。

图 4 所示为经 180 °C 水热处理不同时间获得产物的 SEM 像。从图 4(a)中可以看出, 水热 6 h 后, 获得产物呈多边形块体。当延长水热时间至 12 h 时, 可以看到多边形块体开始发生分化, 在其表面及内部开始有片状物生成。水热时间为 24 h 时, 产物完全分化为片组装的花型结构, 这种花型结构由纳米薄片组装而成。水热时间继续延长, 原来的花型组装结构开始向单片分散结构分化。

综合 XRD 结果与 SEM 分析结果可知, 微观形貌呈多边形块体粉体对应的相为碱式硫酸铝, 分化成片状粉体相结构为薄水铝石相, 在分化不完全阶段时产物呈两相共存。

图 5 所示为温度为 180 °C 时水热处理产物经 600 °C、1 200 °C 煅烧获得的氧化铝粉体的 SEM 像。由图 5 可以看出, 经两个温度煅烧获得的粉体产物仍然保

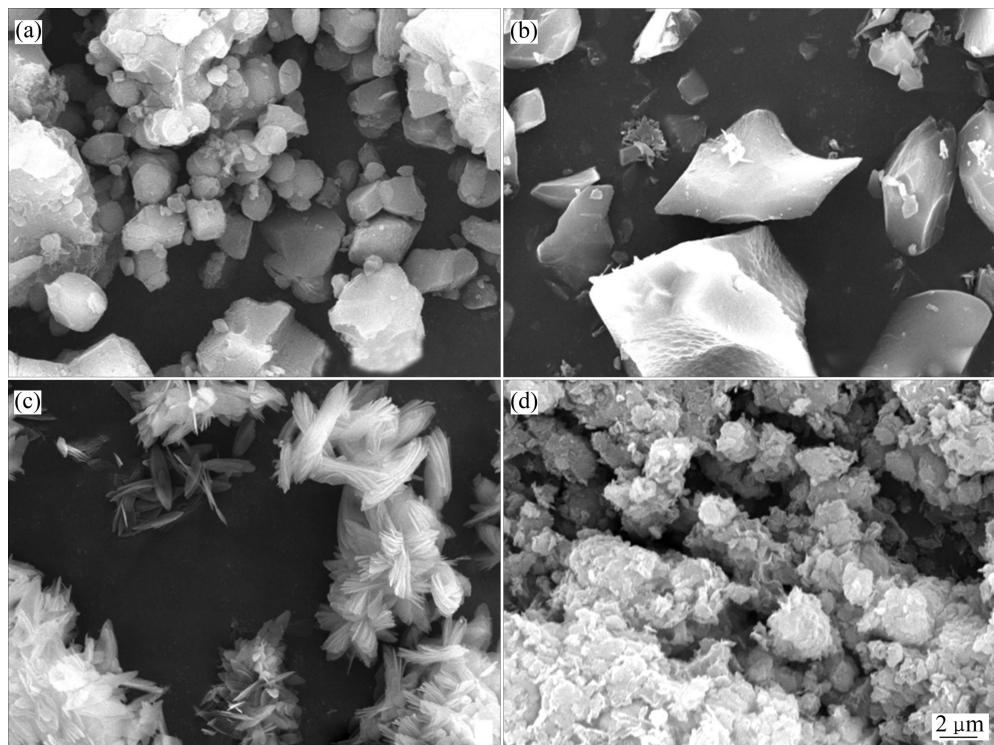


图 3 不同水热温度下水热 24 h 后产物的 SEM 像

Fig.3 SEM images of products after hydrothermal treatment at different temperatures for 24 h: (a) 120 °C; (b) 140 °C; (c) 180 °C; (d) 200 °C

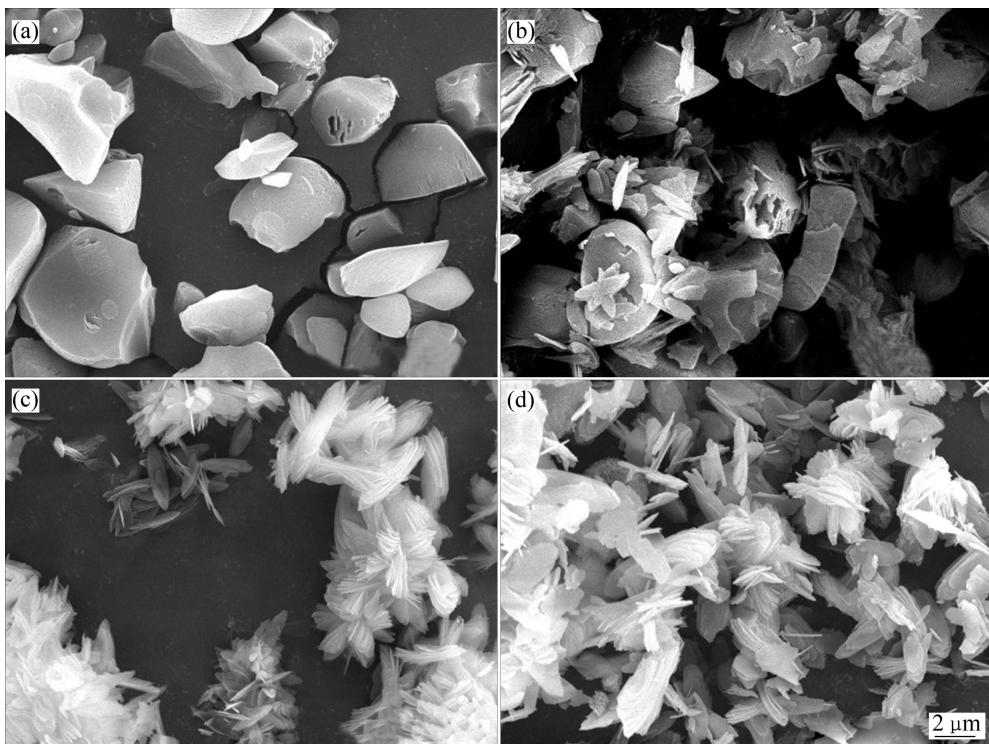


图4 经 180 °C 水热处理不同时间后产物的 SEM 像

Fig.4 SEM images of products after hydrothermal treated at 180 °C for different times: (a) 6 h; (b) 12 h; (c) 24 h; (d) 48 h

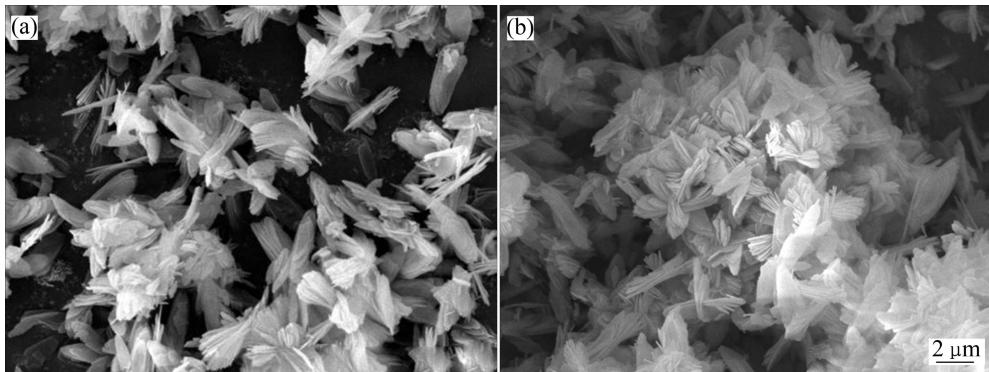


图5 花型粉体在不同温度煅烧后的 SEM 像

Fig.5 SEM images of as-synthesized flower-like powders after calcined at different temperatures: (a) 600 °C; (b) 1200 °C

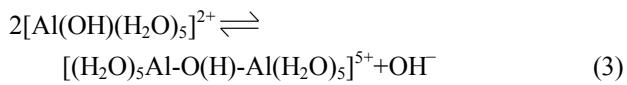
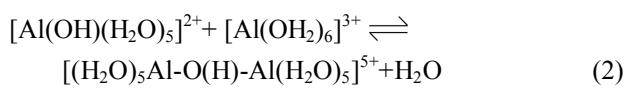
持原来的花型结构，表明所获得的氧化铝粉体微观形貌与原来的氢氧化铝粉体微观形貌具有继承性。

2.3 机理分析

用高纯度的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 为前驱剂，尿素作沉淀剂，制备氢氧化铝粉体过程中，水热温度及水热时间起着重要的作用。 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 溶液呈酸性， $\text{pH} < 2.5$ ，加入尿素以后溶液仍呈酸性。溶液状态下 Al^{3+} 以 $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ 形式存在。

进行水热反应时，随着水热反应温度升高或时间

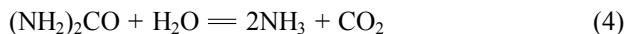
的延长，体系的压力逐渐增大， $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ 会发生水解反应：



即 Al^{3+} 水解产物通过羟基桥联(Olation)或氧基桥联(Oxolation)等缩聚反应形成含有多个 Al^{3+} 的聚集

体^[15]。

当有尿素加入时, 尿素在水热环境下发生分解反应:



同时还存在如下平衡反应:



反应初始时, 只有极少量的尿素分解, 溶液中 OH^- 很少, Al^{3+} 水解缓慢, 此时体系接近于均相成核。且由于 Al^{3+} 和 SO_4^{2-} 间存在较强的静电引力, SO_4^{2-} 的存在阻止了 Al^{3+} 和 OH^- 的过快成核, 根据“均匀溶液饱和析出”机制, 形成的物相是 $(H_3O)Al_3(SO_4)_2(OH)_6$ ^[16]。这个结晶过程中由于溶液中大量乙醇的存在也会阻止 Al^{3+} 和 OH^- 的过快反应, 因此反应比较平稳, 各个晶面都能充分发育, 晶体生长倾向于聚集成表面自由能较低的形态, 从而形成了多边形块状粉体。

随着水热温度的提高或水热时间的延长, 尿素分解量逐渐的增加, 溶液中 OH^- 增多, 将促进 OH^- 对 $(H_3O)Al_3(SO_4)_2(OH)_6$ 侵蚀, 使得块体表面及内部形成片状结构的薄水铝石相^[17]。同时, 由于大量乙醇分子的存在, 使得其对薄水铝石层间氢键的分化作用较强。当乙醇分子进入层间时, 能够破坏层间的氢键作用, 使得薄水铝石片层发生翘起, 这样易于形成插片结构。反应温度过高及反应时间过长易于对已形成的花状结构产生破坏作用, 形成片堆积的块体。

从以上分析可以看出, 薄水铝石相的形成主要与温度及水热时间有关, 当温度较低或反应时间较短时, 溶液中的尿素不完全分解, 造成溶液的 pH 值较低, 从而形成水解中间产物碱式硫酸铝。当温度升高后, 随尿素分解量的增大, 溶液中 pH 值升高, 中间产物碱式硫酸铝会发生原位分化及组装, 形成花型薄水铝石相。

3 结论

1) 低温水热处理或水热处理时间短时, 反应比较平稳, 各个晶面都能充分发育, 晶体生长倾向于聚集成表面自由能较低的形态, 从而有利于多边形碱式硫酸铝的形成。

2) 随水热处理温度的提高或水热处理时间的延长, 尿素分解量增大, 溶液中的 pH 值升高, 多边形中间产物碱式硫酸铝发生原位分化及组装, 形成以椭

圆型纳米片组装成的花型薄水铝石。

3) 煅烧后, 氧化铝粉体微观形貌继承了其前驱体氢氧化铝粉体的微观形貌。

REFERENCES

- [1] 蔡卫权, 余小峰. 高比表面大孔拟薄水铝石和 γ - Al_2O_3 的制备研究[J]. 化学进展, 2007, 19(9): 1322–1330.
CAI Wei-quan, YU Xiao-feng. Preparation of macro-mesostructured pseudoboehmite and γ - Al_2O_3 with high surface area[J]. Progress in Chemistry, 2007, 19(9): 1322–1330.
- [2] 李广慈, 柳云骐, 刘迪, 刘理华, 刘晨光. 不同形貌纳米薄水铝石的水/溶剂热合成及其催化应用[J]. 化工进展, 2010, 29(7): 1215–1222.
LI Guang-ci, LIU Yun-ji, LI Di, LIU Li-hua, LIU Chen-guang. Hydrothermal/solvothermal synthesis and potential catalytic application of nanoscale boehmite with different morphologies[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2010, 29(7): 1215–1222.
- [3] 张猛, 席秀娟. 氧化铝纳米纤维的水热合成及性能研究[J]. 河南化工, 2009, 26: 16–17.
ZHANG Meng, XI Xiu-juan. Hydrothermal synthesis and properties research of alumina nanofibers[J]. Henan Chemical Industry, 2009, 26: 16–17.
- [4] 王晶, 徐秀林, 岳龙. 水热合成条件对水合氧化铝性能的影响[J]. 大连交通大学学报, 2007, 28(2): 61–65.
WANG Jing, XU Xiu-lin, YUE Long. Effects of hydrothermal synthesis conditions on properties of hydrous alumina[J]. Journal of Dalian Jiaotong University, 2007, 28(2): 61–65.
- [5] ZHONG Liang-shu, HU Jin-song, LIANG Han-pu, CAO An-min, SONG Wei-guo, WAN Li-jun. Self-assembled 3D flowerlike iron oxide nanostructures and their application in water treatment[J]. Advanced Materials, 2006, 18(18): 2426–2431.
- [6] LI Z Q, DING Y, XIONG Y J, YANG Q, XIE Y. One-step solution-based catalytic route to fabricate novel α - MnO_2 hierarchical structures on a large scale[J]. Chemical Communications, 2005, 7: 918–920.
- [7] ZHU L P, XIAO H M, LIU X M, FU S Y. Template-free synthesis and characterization of novel 3D urchin-like α - Fe_2O_3 superstructures[J]. Journal of Materials Chemistry, 2006, 16: 1794–1797.
- [8] LIU B, ZENG H C. Mesoscale organization of CuO nanoribbons: formation of “Dandelions”[J]. Journal of the American Chemical Society, 2004, 126: 8124–8125.
- [9] LIU B, ZENG H C. Fabrication of ZnO “Dandelions” via a modified kirkendall process[J]. Journal of the American Chemical Society, 2004, 126: 16744–16746.
- [10] SHI H T, QI L M, MA J M, CHENG H M. Polymer-directed synthesis of penniform $BaWO_4$ nanostructures in reverse

- micelles[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125(12): 3450–3451.
- [11] 孟宪锋, 吴秀勇, 张昌军. 花状氧化铝粉体的制备与表征[J]. 山东农业大学学报: 自然科学版, 2011, 42(4): 511–514.
MENG Xian-feng, WU Xiu-yong, ZHANG Chang-jun. Preparation and characterization of flower-like alumina powder[J]. *Journal of Shandong Agricultural University: Natural Science Edition*, 2011, 42(4): 511–514.
- [12] ZHANG L M, LU W C, CUI R R, SHEN S S. One-pot template-free synthesis of mesoporous boehmite core-shell and hollow spheres by a simple solvothermal route[J]. *Mater Res Bull*, 2010, 45: 429–436.
- [13] CHEN X Y, ZHANG Z J, LI X L. Controlled hydrothermal synthesis of colloidal boehmite (γ -AlOOH) nanorods and nanoflakes and their conversion into γ -Al₂O₃ nanocrystals[J]. *Solid State Communications*, 2008, 145: 368–373.
- [14] MA M G, ZHU Y J, XU Z L. A new route to synthesis of γ -alumina nanorods[J]. *Mater Lett*, 2007, 61: 1812–1815.
- [15] 施尔畏, 陈之战, 元如林, 郑燕青. 水热结晶学[M]. 北京: 科学出版社, 2004: 95–98.
SHI Er-wei, CHEN Zhi-zhan, YUAN Ru-lin, ZHENG Yan-qing. *Hydrothermal crystallography*[M]. Beijing: Science Press, 2004: 95–98.
- [16] 仲维卓, 华素坤. 晶体生长形态学[M]. 北京: 科学出版社, 1999: 121.
ZHONG Wei-zhuo, HUA Su-kun. *Crystal growth morphology*[M]. Beijing: Science Press, 1999: 121.
- [17] 李汝军, 施尔畏, 仲维卓, 殷之文. 负离子配位多面体生长基元的理论模型与晶粒形貌[J]. *人工晶体学报*, 1999, 28(3): 119–124.
LI Wen-jun, SHI Er-wei, ZHONG Wei-zhuo, YIN Zhi-wen. Anion coordinationpolyhedron growth unit theory mode and crystal morphology[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 1999, 28(3): 119–124.

(编辑 龙怀中)