

铝盐前驱体对水热法制备薄水铝石微观结构的影响

王 晶, 徐 冰

(辽宁省无机超细粉体制备及应用重点实验室 大连交通大学, 大连 116028)

摘 要: 采用水热法制备了三维形状的薄水铝石粉体, 研究前驱体对薄水铝石微观结构的影响。研究表明: 以硝酸铝为前驱体可获得纳米薄片组装成的花型 AlOOH , 直径为 $1\ \mu\text{m}$ 左右, 在其形成过程中无机-有机协同作用起到关键作用; 以氯化铝为反应物可以获得由纳米棒组装而成的三维海胆型超结构 AlOOH , 其直径范围为 $5\sim 8\ \mu\text{m}$, 是由于中间产物 AlOCl 的溶解再结晶引起; 以硫酸铝为前驱体可以获得中空球形 AlOOH , 其直径范围为 $5\sim 8\ \mu\text{m}$, 形成机制是由于中间产物碱式硫酸铝的溶解再结晶引起。水热法获得的薄水铝石可以在 $600\ ^\circ\text{C}$ 时转变为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 并保持原有形貌。

关键词: 薄水铝石; 前驱体; 微观结构; 水热法

中图分类号: TQ050.4⁺21

文献标志码: A

Effect of aluminum salt precursors on microstructure of boehmite prepared by hydrothermal treatment

WANG Jing, XU Bing

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

Abstract: Three-dimensional (3D) boehmite architectures were synthesized via a hydrothermal method. The effect of precursors on the morphology of boehmite was investigated. The results show that the flower-like AlOOH with diameter of about $1\ \mu\text{m}$ assembled by nano-plates can be obtained using $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ as the precursor. The organic and inorganic cooperation plays a key role in the formation process. 3D urchin-like AlOOH superstructures consisting of nanorods are fabricated using hydrate AlCl_3 as reagents with diameter of $5\sim 8\ \mu\text{m}$. The dissolution and recrystallinity of semi-finished product AlOCl caused to form the structures. The hollow boehmite spheres with diameter of $5\sim 8\ \mu\text{m}$ were prepared using $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ as precursor. The formation mechanism is also due to the dissolution and recrystallization of semi-finished product basic sulfate aluminum. Boehmite prepared by hydrothermal treatments transforms to $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ at $600\ ^\circ\text{C}$. The morphologies of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ powders still keep their original shapes.

Key words: boehmite; precursor; microstructure; hydrothermal method

三水氧化铝和一水氧化铝又统称氢氧化铝或水合氧化铝($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$), 是制备氧化铝的重要前驱体, 其结构对产物氧化铝的晶相^[1]和表面酸碱性^[2]具有一定的先决作用。由结晶水数目的不同氢氧化铝具有多种结构不同的变体^[3]。其中, 薄水铝石 AlOOH 是最重要

的氧化铝的前驱体之一。 AlOOH 是欧洲铝土矿的主要成分, 也可以在高温或水蒸汽的条件下通过铝盐的中和反应或烷氧基铝的水解反应制得。

水热法是指在特制的密闭反应器(高压釜)中, 采用水溶液作为反应体系, 通过对反应体系加热、加压

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(50974026); 辽宁省教育厅项目(2008S035)

收稿日期: 2011-06-28; **修订日期:** 2011-12-02

通信作者: 王 晶, 教授, 博士; 电话: 13052751676; E-mail: wangjing@djtu.edu.cn

(或自生蒸气压), 创造一个相对高温、高压的反应环境, 使得通常难溶或不溶的物质溶解并且重结晶进行无机合成与材料处理的一种有效方法。水热/溶剂热法合成以其设备简单、能有效控制产物并无污染特性被广泛关注, 被誉为在绿色合成道路上的最有前途的方法。水热法与溶剂热法在合成纳米微粒方面发展很快, 每年都有大量的相关文章报道。其中, 钱逸泰院士及其科研团队在这方面的的工作较具特色^[4-6]。在过去几年里, 已经有不少方法用来制备特殊纳米结构。水热法与溶剂热法在合成氧化铝或氢氧化铝方面也有一些报道^[7-8]。已经报道的氧化铝或薄水铝石的结构很多, 如纳米纤维^[9-10]、纳米棒^[11]、纳米片^[12]、纳米管^[13-14]、纳米带^[15-16]、纳米线^[17-18]。本文作者采用不同前驱体通过水热法制备薄水铝石, 研究前驱体对薄水铝石微观结构的影响。

1 实验

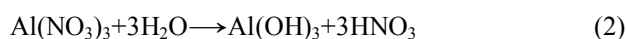
试验所用试剂均为分析纯试剂。铝盐前驱体分别采用 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 。将不同的铝盐 0.02 mol 分别溶于 70 mL 乙醇/水混合溶液中, 醇水体积比 1:2, 待溶解后分别向其中加入 0.02 mol 的十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)和 0.08 mol 尿素; 上述样品分别置于 100 mL 的带聚四氟乙烯内衬的高压釜中, 于 160 °C 水热处理 24 h, 自然冷却至室温, 用去离子水和乙醇对获得的产物清洗数次后, 在烘箱内 60 °C 条件下干燥 12 h, 得到 3 种白色粉末样品。在马弗炉内 600 °C 焙烧 4 h 后得到 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

采用 X 射线衍射仪(中国丹东生产的 DX-2000 型, Cu K_α 辐射, $\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$)对样品进行物相分析。通过扫描电子显微镜(日本 JEOL 公司生产的 JSM-6360LV 型)观察样品的形貌和粒径。

2 结果与讨论

图 1 所示为不同铝盐前驱体经水热处理获得产物的 XRD 谱。从图 1 中可以看出, 分别采用氯化铝、硝酸铝和硫酸铝作为前驱体时, 所得到的产物的 XRD 谱线均与薄水铝石衍射谱线相对应, 说明这 3 种前驱体经过水热处理 24 h 后都能得到薄水铝石。而它们 XRD 谱中的主要区别就是所得到的薄水铝石的衍射

峰强度不同, 这主要是由于采用不同前驱体时所得到的酸不同引起, 其反应方程式如下所示:



从 3 种前驱体水解的反应方程式中可以看出, 产物中除了氢氧化铝外, 还有相应的酸, 而这 3 种酸在氢氧化铝转变为薄水铝石的过程中, 起到了关键作用。从后面的机理分析中可以看出, 在 3 种不同酸环境下, 薄水铝石的形成机制是不同的, 它造成最终产物的微观形貌的差异, 从而导致 3 种不同前驱体水热获得的薄水铝石具有不同的结晶性能, 在 XRD 谱上表现为衍射峰强度的不同。

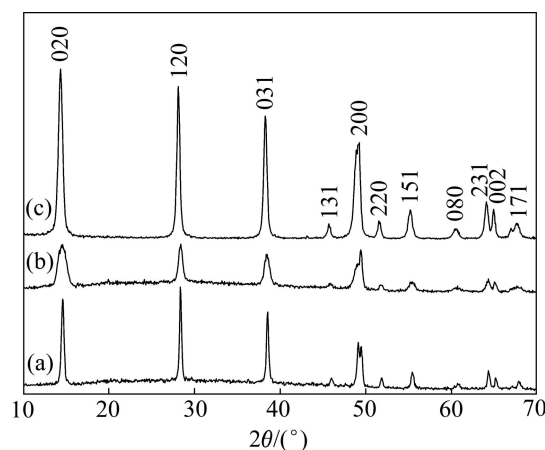


图 1 不同前驱体水解产物的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of samples prepared with different precursors: (a) $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; (b) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; (c) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$

图 2 所示为 3 种不同前驱体经 600 °C 热处理获得产物的 XRD 谱。从图 2 中可以看出, 在 37.16°、45.85°、66.80° 等处出现较强的衍射峰, 与 JCPDS 标准卡 No.10-0425 相对照, 表明薄水铝石经过 600 °C 焙烧后得到的是立方晶系的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (空间群为 $Fd3m(227)$)。

图 3 所示为 3 种前驱体水解产物的 SEM 像。从图 3(a) 可以看出, 以氯化铝为前驱体所得样品呈现海胆状三维结构, 形貌规则单一, 分散均匀, 直径范围为 5~8 μm 。从图片左下部破碎的半球中可以看出这种海胆球是实心球, 而不是空心球, 同时从图下部的半

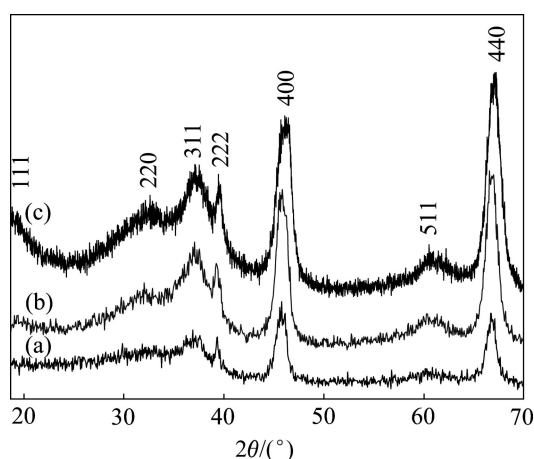


图 2 不同前驱体水解产物经 600 °C 煅烧后的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of samples prepared with different precursors after calcinating at 600 °C: (a) $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; (b) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; (c) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$

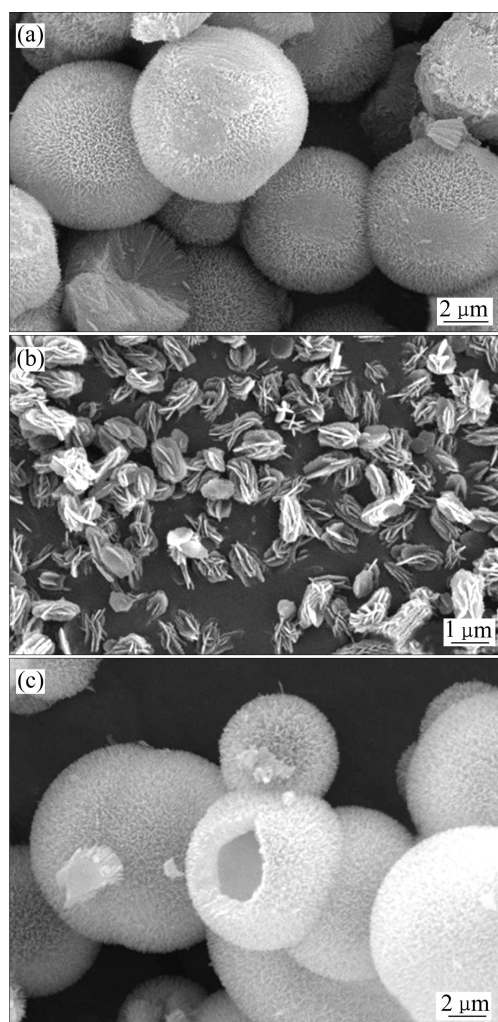


图 3 不同前驱体水热产物的 SEM 像

Fig. 3 SEM images of hydrothermal products prepared with different precursors: (a) $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; (b) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; (c) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$

球中还可以看出这种海胆球是由纳米棒组装而成。以硝酸铝为前驱体时获得产物薄水铝石的形貌仍呈现花状结构(见图 3(b)), 这种花状结构与图 3(a)的形状不同, 是由几个或十几个纳米薄片交叉组装而成, 形成的花型颗粒尺寸也较小, 在 1 μm 范围。图 3(c)所示为以硫酸铝为前驱体获得的薄水铝石的微观形貌, 其呈中空球形结构, 球壁由纳米片组装而成。颗粒尺寸也较大, 在 5~8 μm 范围内, 分散均匀。

不同前驱体获得产物的微观形貌具有明显差异, 其原因是由于它们形成微观形貌的机制不同。图 4 所示为不同前驱体经 2 h 和 24 h 水热处理后获得产物的微观形貌。从图 4(a)中可以看出, 当反应时间为 2 h 时, 产物结构为片状聚集体, 随着反应时间的延长逐渐演化为海胆球形结构(见图 4(b))。这种结构的产生可能是 Cl^- 的存在引起的。因为 Cl^- 会形成一种中间产物 $\text{AlOCl}^{[19]}$, 这种中间产物呈片状聚集的块体, 随反应时间的延长, 该产物发生原位溶解再结晶, 片状结构溶解后原位结晶成一维纳米棒状, 然后一维纳米棒在分子间作用力下自组装成海胆型结构。

图 4(c)和(d)所示为以硝酸铝为前驱体水热 2 h 和 24 h 所得产物的微观形貌。从图 4(c)和(d)中可以看出, 产物首先形成由两三个或几个纳米薄片组装形成的花状薄水铝石, 随着反应时间的延长, 花状结构发育逐渐完全, 长成构筑单元增加到十几个薄片的晶体结构。在构筑单元增加的过程中, 起关键作用的是表面活性剂 CTAB, 由于 CTAB 在薄水铝石表面产生吸附作用, 通过有机-无机协同作用得到纳米片组装成的花型结构。

图 4(e)和(f)所示为以硫酸铝为前驱体水热 2 h 和 24 h 所得产物的微观形貌。从图 4(e)和(f)中可以看出, 产物首先形成球形结构, 随着反应时间的延长, 逐渐演化为中空球形结构。这种结构的产生可能是 SO_4^{2-} 离子的存在引起的。在反应初期由于 SO_4^{2-} 的存在, 水解产物为不完全水解的碱式硫酸铝, 这种产物呈致密的球形结构, 随着水热处理时间的延长, 其发生原位溶解再结晶, 致密的球体表面溶解后在原来位置重新结晶出片状堆积的壳结构, 当中间的球体全部溶解后获得由片组装的中空结构的薄水铝石。

图 5 所示为不同前驱体水热产物经 600 °C 热处理后的 SEM 像。由图 5 可以看出, 经热处理后获得的氧化铝粉体的微观形貌保持原来的形貌, 表明 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体微观形貌对其前驱体具有遗传记忆效应。这种效应的产生是薄水铝石与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在晶体结构上的相似造成的。

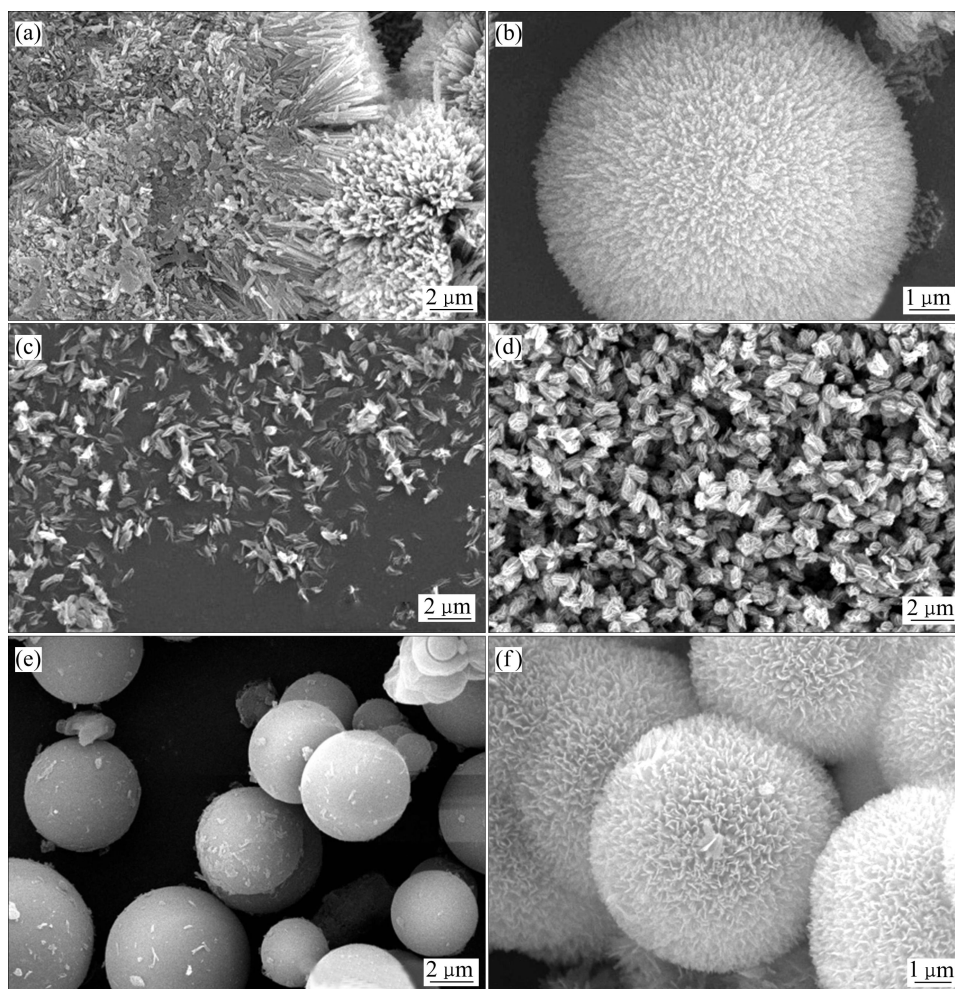


图 4 不同前驱体水热 2 h 和 24 h 后所得产物的 SEM 像

Fig. 4 SEM images of hydrothermal products prepared with different precursors for 2 h and 24 h: (a), (b) $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; (c), (d) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; (e), (f) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$

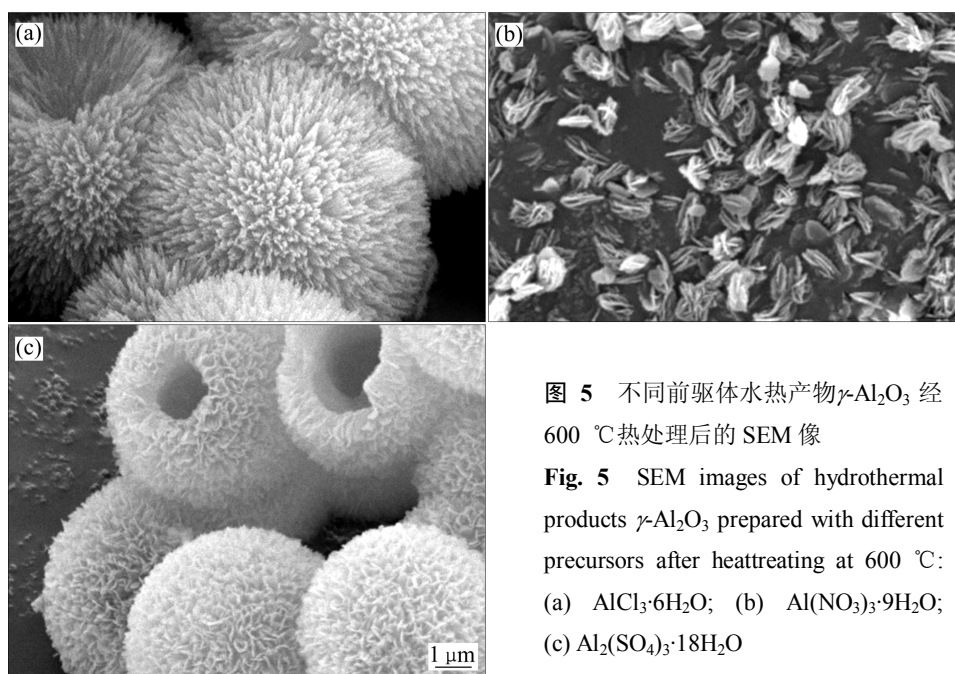


图 5 不同前驱体水热产物 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 经 600 °C 热处理后的 SEM 像

Fig. 5 SEM images of hydrothermal products $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ prepared with different precursors after heat treating at 600 °C: (a) $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; (b) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; (c) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$

3 结论

1) 以硝酸铝为前驱体可获得花型 AlOOH , 其形成机制是由无机-有机协同作用机理引起。

2) 以氯化铝为反应物可以获得三维海胆型超结构 AlOOH , 其由纳米棒组装而成, 其形成机制是由于中间产物 AlOCl 的溶解再结晶引起。

3) 中空球形 AlOOH 可以在水醇系统中以硫酸铝为前驱体获得。其由纳米片组装而成, 形成机制是由于中间产物碱式硫酸铝的溶解再结晶引起。

REFERENCES

- [1] 尹衍生, 张景德. 氧化铝陶瓷及其复合材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
YIN Yan-sheng, ZHANG Jing-de. Alumina ceramic and its composite[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001.
- [2] TSUKADA T, SEGAWA H, YASUMORI A. Crystallinity of boehmite and its effect on the phase transition temperature of alumina[J]. J Mater Chem, 1999, 9(2): 549–553.
- [3] TRAWCZYNSKI J T. Effect of aluminum hydroxide precipitation conditions on the alumina surface acidity[J]. Ind Eng Chem Res, 1996, 35(1): 241–244.
- [4] 潘 军, 奚宝娟, 周红洋, 闫 岩, 钱逸泰. 纳米片组装的 Zn_2SnO_4 空心八面体分级结构的制备与发光性能[J]. 无机化学学报, 2010, 26(6): 939–945.
PAN Jun, XI Bao-juan, ZHOU Hong-yang, YAN Yan, QIAN Yi-tai. Hydrothermal synthesis and photoluminescence of Zn_2SnO_4 hierarchical structures[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2010, 26(6): 939–945.
- [5] 闫 岩, 李海波, 李敬发, 潘 军, 钱逸泰. L -脯氨酸协助合成 β -氢氧化镍和氧化镍花球及纳米三角片[J]. 无机化学学报, 2010, 26(7): 1141–1146.
YAN Yan, LI Hai-bo, LI Jing-fa, PAN Jun, QIAN Yi-tai. L -proline assisted synthesis of flower-like microspheres and triangular nanosheets of β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ and NiO [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2010, 26(7): 1141–1146.
- [6] 史松君, 朱永春, 毕慧云, 钱逸泰. 室温下合成纺锤形貌六方相 NaLnF_4 ($\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$) 纳米颗粒[J]. 无机化学学报, 2010, 26(9): 1590–1594.
SHI Song-jun, ZHU Yong-chun, BI Hui-yun, QIAN Yi-tai. Synthesis of shuttle-like hexagonal NaLnF_4 ($\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$) nanocrystals at room temperature[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2010, 26(9): 1590–1594.
- [7] ZHU H Y, GAO X P, SONG D Y. Growth of boehmite nanofibers by assembling nanoparticles with surfactant micelles[J]. J Phys Chem B, 2004, 108: 4245–4247.
- [8] ZHAO Y, MARTENS W N, BOSTROM T E, ZHU H Y, FROST R L. Synthesis, characterization and surface properties of iron-doped boehmite nanofibers[J]. Langmuir, 2007, 23: 2110–2116.
- [9] LI Y Y, LIU J P, JIA Z J. Fabrication of boehmite AlOOH nanofibers by a simple hydrothermal process[J]. Mater Lett, 2006, 60: 3586–3590.
- [10] 陆光伟, 杨 琪, 邓意达, 胡文彬. 水热制备一维纳米 γ - AlOOH 的形态结构[J]. 无机化学学报, 2009, 24(3): 463–468.
LU Guang-wei, YANG Qi, DENG Yi-da, HU Wen-bin. Fabrication of morphology of one-dimensional nano- γ - AlOOH via hydrothermal route[J]. Chinese Journal of Inorganic Materials, 2009, 24(3): 463–468.
- [11] CHADRADASS J, BALASUBRAMANIAN M. Sol-gel processing of alumina fibers[J]. J Mater Processing Technology, 2006, 173: 275–280.
- [12] WEI S Y, ZHANG J, ELSANOUSI A. From $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ nanorods to AlOOH (boehmite) hierarchical nanoarchitectures[J]. Nanotechnology, 2007, 18: 255605.
- [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 - Al_2O_3 nanocrystals[J]. Solid State Communications, 2008, 145(7/8): 368–373.
- [14] 吕建刚, 张 娟, 丁维平, 沈 彬, 郭学锋. 勃姆石 AlOOH 纳米管的合成与表征[J]. 无机化学学报, 2007, 23(5): 897–900.
LÜ Jian-gang, ZHANG Juan, DING Wei-ping, SHEN Bin, GUO Xue-feng. Synthesis and characterization of boehmite AlOOH nanotubes[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2007, 23(5): 897–900.
- [15] CHEN X Y, HUH H S, SOON W LEE. Hydrothermal synthesis of boehmite (γ - AlOOH) nanoplatelets and nanowires: pH-controlled morphologies[J]. Nanotechnology, 2007, 18: 285608.
- [16] HOU H W, XIE Y, YANG Q. Preparation and characterization of γ - AlOOH nanotubes and nanorods[J]. Nanotechnology, 2005, 16: 741–745.
- [17] SHEN S C, NG W K, CHEN Q. Novel synthesis of lace-like nanoribbons of boehmite and γ -alumina by dry gel conversion method[J]. Mater Lett, 2007, 61: 4280–4282.
- [18] ZHANG J, WEI S, LIN J, LUO J J, LIU S, SONG H S, ELAWAD E, DING X X, GAO J, QI S R, TANG C C. Template-free preparation of bunches of aligned boehmite nanowires[J]. J Phys Chem B, 2006, 110: 21680–21683.
- [19] ARAMI H, MAZLOUMI M, KHALIFEHZADEH R, SADRNEZHAAD S K. Bundles of self-assembled boehmite nanostrips from a surfactant free hydrothermal route[J]. J Alloys Compd, 2008, 461: 551–554.

(编辑 李艳红)