

# 特殊结构纳米 $\gamma$ -AlOOH 的溶剂热法制备与机理

Preparation and Mechanism of  $\gamma$ -AlOOH with Special Structures by Solvent-thermal Approach

王广建, 刘晓娜

(青岛科技大学 化工学院, 山东 青岛 266042)

WANG Guang-jian, LIU Xiao-na

(College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, Shandong, China)

**摘要:** 选用有机铝盐(异丙醇铝和醋酸铝)为原料, 分别以氨水和尿素为沉淀剂, 在 200℃ 的乙醇溶剂热条件下, 制备出白色前驱物粉末。通过 SEM, XRD 和 BET 等分析手段对产物进行了表征, 考察原料与沉淀剂对产物的影响。结果表明: 不同原料得到不同形貌的纳米  $\gamma$ -AlOOH, 微观形貌分别为纳米级棒状和片状物; 溶剂和沉淀剂种类会影响产物的比表面, 采用尿素可使比表面积达到 218.64 m<sup>2</sup>/g。同时进一步从结晶机理方面分析了这一结果的成因。

**关键词:** 有机铝盐; 溶剂热法;  $\gamma$ -AlOOH; 结晶机理

**中图分类号:** TQ426.65 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2012)01-0089-04

**Abstract:** The white powder precursors were prepared at 200℃ with organic aluminum salt as materials, with ethanol as solvent, and with ammonia and urea as precipitator respectively. The samples were studied by SEM, XRD and BET techniques. The results show that nano-rods and nano-flakes of  $\gamma$ -AlOOH are achieved by aluminum isopropoxide and aluminum acetate respectively. The specific surface area of product is affected by the type of solvent and precipitant, the highest being 218.64 m<sup>2</sup>/g with urea as precipitator. The causes of formation were analyzed further from the crystallization mechanism.

**Key words:** organic aluminum salt; solvent-thermal approach;  $\gamma$ -AlOOH; crystallization mechanism

一维纳米  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具有较大的比表面积、适度的孔分布和较好的机械强度等特性, 常用于汽车尾气净化、催化燃烧、石油炼制<sup>[1]</sup> 等方面的催化剂及其载体<sup>[2]</sup>。另外, 纳米氧化铝材料也广泛应用于陶瓷材料、复合材料增强物、生物医学材料、半导体材料和光学材料等领域<sup>[3]</sup>。纳米氧化铝材料<sup>[4]</sup> 的制备成为催化及材料科学界的研究热点。

目前, 一维纳米氧化铝材料的制备方法有固相法, 液相法<sup>[5]</sup>, 气相法。固相法需要高温加热, 成本较高, 并且产物中还残留有其他成分不易分离; 气相法制备条件非常苛刻, 在高温且保护性气氛或真空条件下进行, 因此不利于实现工业化; 液相法反应条件相对简单, 产物尺寸、结构和成分可控性好, 但高温酸/碱环境及较长的反应时间常使勃姆石(AlOOH)晶体过度生长, 导致载体扩孔现象严重, 孔壁坍塌, 比表面积和孔容大幅降低, 使制得的催化剂活性中心减少, 抗积碳和抗金属沉积能力削弱<sup>[6]</sup>, 难以制备出结晶良好、表面光

滑平直的氧化铝纳米棒, 特别是具有大比表面的氧化铝纳米纤维, 因此, 对于液相法制备工艺的不断研究具有重要意义。

随着石油裂解原料的重质化<sup>[7]</sup>, 反应物的相对分子质量越来越大, 因而对制备催化剂所用氧化铝载体的孔隙结构及晶型微观形貌等提出了新的要求。本实验以有机铝源为原料, 采用溶剂热法制备  $\gamma$ -AlOOH。利用乙醇的特殊作用避免晶体的过度增长, 可制备大比表面、性能良好的勃姆石, 是具有实用前景的方法之一。

## 1 实验

### 1.1 原料及制备

取 0.3 mol/L 的异丙醇铝 15 mL 于烧杯中, 搅拌过程中滴加 4 mol/L 的氨水至 pH=12, 取所得混合溶液 40 mL 于 300 mL 的特氟龙釜中, 再加入 200 mL 无水乙

醇,密封后放于烘箱中 200℃保温 20h。取出后自然冷却至室温,将所得产品离心分离,分别用水和无水乙醇洗涤 3 次。最后于 60℃干燥 3h 即为所得产品,记作 A。

将上述步骤中的氨水换为 4mol/L 的尿素,其他实验条件不变,得到产品记作 B。

将原料异丙醇铝换成醋酸铝,其他条件相同得到产品记作 C。

## 1.2 分析测试

用岛津 XRD-7000S/L 型 X 射线衍射仪对产物作相结构分析,分析条件如下:Cu 靶的  $K_\alpha$  辐射源,管电压 40kV,管电流 100mA,测量步长  $0.02^\circ$ ,扫描范围为  $10\sim90^\circ$ ;用 JSM-6700F 型场发射扫描电镜观察其形貌并分析其结构;用 SSA-4200 比表面积孔径测定仪测定其比表面。样品首先在 623K 条件下抽空处理 3h,然后在液氮温度下进行氮气吸附测试,利用 BET 理论计算样品的比表面。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SEM 分析

图 1 是以异丙醇铝为原料制得样品 A 的 SEM 图像,呈现出分散性较好的一维纳米棒形态,棒体排列不规则,直径约为 10~20nm,长度约 100~160nm。

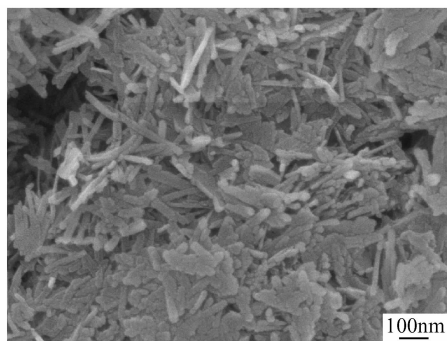


图 1 样品 A 的 SEM 照片

Fig. 1 SEM image of sample A

图 2 是以醋酸铝为原料制得 AlOOH 样品 C 的 SEM 图像,产物为二维不规则片状,大小较为均一,边长约为 40~60nm。

### 2.2 XRD 分析

图 3(b)和图 3(c)分别是样品 C 和样品 A 的 XRD 图谱。与  $\gamma$ -AlOOH 的标准 XRD 图谱(图 3(a))(JCPDS No. 21-1307) 对照可知,两个样品在  $2\theta$  为  $14.5^\circ$ ,  $28.2^\circ$ ,  $38.4^\circ$ ,  $49.2^\circ$  分别是 AlOOH 的 (020), (120), (031), (200) 晶面的主要衍射峰。图 3(c) (样品 A) 中所有衍射峰可以标定为斜方(正交)晶系的  $\gamma$ -AlOOH,

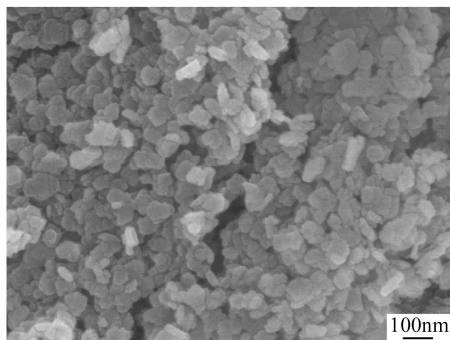


图 2 样品 C 的 SEM 照片

Fig. 2 SEM image of sample C

试样的 XRD 图谱没有其他杂峰,表明制备的  $\gamma$ -AlOOH 纯度很高。勃姆石是一种具有层状结构、层间带有大量结合水的氧化铝水合物,化学结构式可以表示为  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $n$  值为  $0.08\sim0.602^{[8]}$ ,  $n$  值越低,结晶度越高。从图 3(c)可以看出,样品的衍射峰尖锐,结晶度较高。与 JCPDS 标准衍射卡片 21-1307 相比,试样的 (120) 和 (200) 的衍射峰相对强度较大,表明晶体的生长存在择优取向。图 3(b) 中四个主要衍射峰明显减弱,其他衍射峰强度也非常小,但 (020) 晶面向左小角度偏移, (120) 晶面强度相对较大。同样条件下,采用不同的原料所得产品形貌各不相同。推测其原因是产物形貌的形成与晶体的生长和存在的择优取向有关。

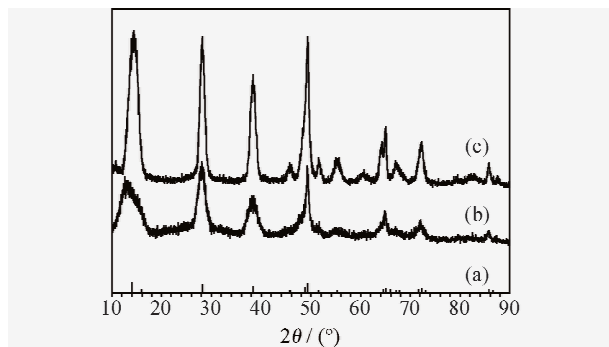


图 3 不同原料制得样品的 XRD 谱图

(a)标准 XRD 谱图;(b)样品 C;(c)样品 A

Fig. 3 XRD pattern of samples prepared with different materials

(a)standard XRD pattern;(b)samples C;(c)samples A

晶体的形貌,实际上主要取决于生长过程中的动力学因素,即各个晶面的法向生长速率的比值,而法向生长速率又与晶体的比表面能的大小有关<sup>[9]</sup>。若各晶面之间的比表面能有所改变,则其平衡外形也相应改变。正如吉布斯总结出的晶体生长的最小表面能原理:在恒温等容的条件下,如果晶体的总表面自由能最小时,则其相应的形态为晶体的平衡状态。当温度  $T$ 、晶体体积  $V$  保持不变时<sup>[10]</sup>:

$$\sum_{i=1}^n \sigma_i S_i = \min \tag{1}$$

式中： $\sigma_i$  为第  $i$  个晶面的比表面自由能； $S_i$  为第  $i$  个晶面的表面积。

晶种的各晶面能对纳米晶的各向异性生长类型有着极大影响。由于晶体生长速率与晶面能具有指数关系，晶体中某晶面能最大，则晶体沿着该晶面方向生长。而该晶面生长速率快于其他晶面时，致使该晶面逐渐消失，最后晶体显现出表面能较低、生长缓慢的晶面。

纳米晶的晶面能通过加入表面活性剂来调节和改变<sup>[11-16]</sup>。在液相合成中，表面活性剂的引入，可以导致有机分子在不同晶面的不同吸附状态，引起纳米晶择优取向生长，达到调节各晶面的生长速率、控制纳米晶体沿某一方向定向生长的目的。

由于铝盐的水解过程中发生如下反应：

$$\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{C}_3\text{H}_7\text{OH} \tag{2}$$
$$\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{CH}_3\text{COOH} \tag{3}$$

两个水解反应过程中分别产生了异丙醇和醋酸，推测正是由于这两种不同的有机物起到了表面活性剂的作用，导致其在不同晶面产生不同吸附态，引起 AlOOH 晶体各向异性生长，出现两种截然不同的形貌。

2.3 孔结构分析

图 4 是样品 A 和样品 C 的等温吸附曲线，二者吸附等温线形状虽然在形态上稍有差别，但都呈反 S 型，为典型的 IV 型等温吸附曲线。介孔材料多呈现 IV 型吸附平衡等温线<sup>[17]</sup>，这种类型的等温吸附曲线对应于中孔的吸附特征。对应的吸附剂孔径范围是从小至分子级孔（孔径约 0.86nm），大至无上限孔（相对而言）的较连续、完整的孔系统。曲线的前半段上升缓慢，并呈向上凸的形状，表明吸附由单分子层向多分子层过渡，曲线后半段等温线急剧上升。在较低的相对压力下发生的吸附主要是单分子层吸附，然后是多层吸附，至压力足以发生毛细管凝聚现象时，吸附等温线上表现为一个突跃（ $P/P_0=0.8$ ），介孔的孔径越大，毛细管凝聚发生的压力越高，之后是外表面吸附。可以

看出，样品 C 的突跃点滞后于样品 A，所以样品 C 纳米片的孔径明显小于样品 A 纳米棒的孔径。

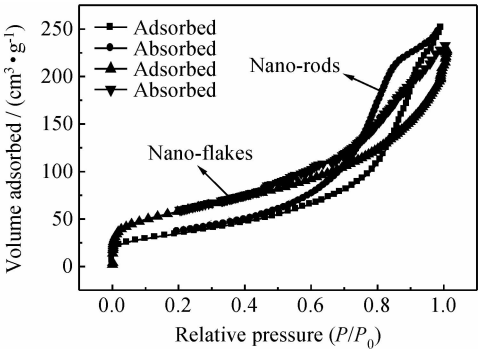


图 4  $\gamma$ -AlOOH 纳米棒和纳米片的等温吸附曲线  
Fig. 4 Isothermal adsorption curve of  $\gamma$ -AlOOH nano-rods and nano-flake

在相对压力（ $P/P_0$ ）为 0.6~1.0 处出现滞后环，国际理论（化学）与应用化学联合会（International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC）将滞后环分为  $H_1, H_2, H_3, H_4$  四种类型<sup>[18]</sup>，依据这种分类，图 4 中滞后环属于  $H_3$  型。 $H_3$  和  $H_4$  型滞后环多归因于狭缝状孔道，形状和尺寸均匀的孔呈现  $H_4$  滞后环，而非均匀的孔呈现  $H_3$  滞后环。 $H_3$  型滞后环呈现粒子堆积形成细长裂孔的吸附特征。这种滞后环一般是由层板状颗粒聚集而成的两端开放的堆积孔所致。

2.4 比表面数据及机理分析

一般活性氧化铝具有较大的比表面积，近几年人们尝试利用水热技术对氧化铝进行化学修饰，以改变其织构和表面化学性质，提高催化活性。氧化铝的水热改性可以带来明显的织构和表面性质变化，但高温酸/碱环境及较长的反应时间常使勃姆石（AlOOH）晶体过度生长，导致载体扩孔现象严重，比表面积和孔容大幅降低。陆光伟<sup>[19]</sup>，杨琪<sup>[20]</sup>采用水热法制备的  $\gamma$ -AlOOH 比表面积最低 24.17m<sup>2</sup>/g，最高 85.43m<sup>2</sup>/g。

本工作中三个样品的比表面数据如表 1 所示，可以明显看出，所制备的  $\gamma$ -AlOOH 比表面积较高，其中样品 B 的比表面积高达 218.64m<sup>2</sup>/g。

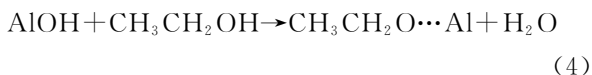
表 1 比表面积及孔径数据  
Table 1 Data of specific surface area and pore size

	Raw material	Precipitant	Morphology of products	Pore size/nm	Specific surface area/(m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> )
Sample A	Aluminum isopropoxide	Ammonia	Nano-rods	4.21	162.87
Sample B	Aluminum isopropoxide	Urea	Nano-rods	5.09	218.64
Sample C	Aluminum acetate	Ammonia	Nano-flakes	2.96	96.58

分析机理如下：由于勃姆石晶体为水合层状结构，乙醇分子插入到晶体层状结构之间，通过氢键和其表面—OH 结合，而 CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O—中的烷基露在外面。

上述作用导致晶体在低纬度方向上的自由能减少，促使其沿着层状结构的表面定向连接，因此，在用乙醇作为溶剂制备勃姆石的过程中，其表面化学吸附的

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ 一起起到了形貌诱导剂的作用。此外,相比较水热法,溶剂法中的乙醇会取代湿存水,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ —置换部分架桥—OH,孔隙间表面张力下降,在避免干燥过程中颗粒内部孔塌陷的同时,也大幅减少了 AIE ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}\cdots\text{Al}$  的缩写)相邻粒子表面—OH 之间因缩聚反应而形成的硬团聚<sup>[21,22]</sup>,即



AIE 颗粒表面充斥的  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ —起到一定的空间位阻作用<sup>[23]</sup>。正是上述因素的协同作用导致 AIE 的比表面积明显高于水热法制备的样品。而如果继续焙烧,AIE 颗粒表面  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ —的化学脱附及  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ —间相互作用生成乙酰并脱水分解成乙烯,都会对孔道产生冲击作用,导致 AIE(600)的比表面积较水热产物会有大幅度增加<sup>[24]</sup>。乙醇的上述作用对于在催化领域用途广泛的大孔容勃姆石的开发具有现实意义。

### 3 结论

(1)产品 SEM 表征表明,以异丙醇铝为原料的产物为棒状,以醋酸铝为原料的产物为不规则片状。XRD 表征表明,两产物在(120)和(200)晶面的衍射强度相差较大。说明产物形貌的形成与晶体的生长和存在的择优取向有关。

(2)由于乙醇分子插入到  $\text{AlOOH}$  晶体层状结构之间,而  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ —中的烷基露在外面,起到了特殊的形貌诱导和空间位阻作用,实验制得样品的比表面积达到  $218.64\text{m}^2/\text{g}$ 。

#### 参考文献

- [1] 魏剑,李克智,李贺军,等. 多孔阳极氧化铝薄膜的制备[J]. 材料工程, 2005, (5): 56—59.
- [2] 卢伟光,田辉平. 拟薄水铝石溶胶法制备改性氧化铝的研究[J]. 燃料化学学报, 2010, 29(S1): 188—191.
- [3] KROKIDIS X, RAYBAUD P, GOBICHON A, et al. Theoretical study of the dehydration process of boehmite to  $\gamma$ -alumina[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2001, 105(22): 5121—5130.
- [4] ZHOU J, DENG S Z, CHEN J, et al. Synthesis of crystalline  $\alpha$ -alumina nanowires and nanotrees [J]. Chemical Physics Letters, 2002, 365(5): 505—508.
- [5] 李春林,伏义路,卞国柱. 水热法制备  $\text{Ni}/\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂上  $\text{CH}_4\text{-CO}_2$  重整反应研究:  $\text{NiO}$  含量的影响[J]. 燃料化学学报, 2004, 30(5): 468—472.
- [6] ZHANG J L, CHEN J G, REN J, et al. Chemical treatment of  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  and its influence on the properties of Co-based catalysts for Fischer-Tropsch synthesis[J]. Applied Catalysis A, 2003, 243(1): 121—133.
- [7] 汪忠清,梁顺琴,李斯琴. 大孔容拟薄水铝石的研制及工业应用[J]. 石油化工, 2001, 30(3): 220—223.
- [8] 罗玉长. 拟薄水铝石结构的演化[J]. 轻金属, 2001, (2): 10—13.
- [9] 郝保红,黄俊华. 晶体生长机理的研究综述[J]. 北京石油化工学院学报, 2006, 14(2): 58—64.
- [10] 冯怡,马天翼,刘蕾,等. 无机纳米晶的形貌调控及生长机理研究[J]. 中国科学: B 辑, 2009, 39(9): 864—886.
- [11] PENG X, MANNA L, YANG W, et al. Shape control of CdSe nanocrystals[J]. Nature, 2000, 404: 59—61.
- [12] PENG Z A, PENG X G. Nearly monodisperse and shape-controlled CdSe nanocrystals via alternative routes: nucleation and growth[J]. Journal of the American Chemistry Society, 2002, 124(13): 3343—3353.
- [13] MANNA L, SCHER E C, ALIVISATOS A P. Synthesis of soluble and processable rod-, arrow-, teardrop-, and tetrapod-shaped CdSe nanocrystals[J]. Journal of the American Chemistry Society, 2000, 122(51): 12700—12706.
- [14] PENG Z A, PENG X G. Formation of high-quality CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals using CdO as precursor[J]. Journal of the American Chemistry Society, 2001, 123(1): 183—184.
- [15] JUN Y, JUNG Y, CHEON J. Architectural control of magnetic semiconductor nanocrystals[J]. Journal of the American Chemistry Society, 2002, 124(4): 615—619.
- [16] KIM Y H, JUN Y, JUN B H. The unusual role of CO transfer in molybdenum-catalyzed asymmetric alkylations[J]. Journal of the American Chemistry Society, 2002, 124(43): 12656—12657.
- [17] 徐如人,庞文琴,于吉红. 分子筛与多孔材料化学[M]. 北京: 科学出版社, 2004.
- [18] SING K S W, EVERETT D H, HAUL R, et al. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity [J]. Pure Applied Chemistry, 1982, 54(11): 2201—2218.
- [19] 陆光伟. 一维纳米勃姆石前驱体的水热法制备及其煅烧过程[D]. 上海: 上海交通大学, 2009.
- [20] 杨琪. 氧化铝一维纳米材料液相法制备研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2009.
- [21] ASSIH T, AYRAL A, ABENOZA M, et al. Raman study of  $\alpha$ -alumina gels[J]. Journal of Materials Science, 1988, 23(9): 3326—3331.
- [22] 侯万国,庄群岳. 共沸蒸馏法制备 AMH 纳米材料及其机理研究[J]. 化学物理学报, 1997, 10(5): 461—465.
- [23] TRIRNM D L, STANISLAUS A. The control of pore size in  $\alpha$ -alumina catalyst supports: a review[J]. Applied Catalysis, 1986, 21(2): 215—238.
- [24] KALISZEWSKI M S, HEUER A H. Alcohol interaction with zirconia powder[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1990, 73(6): 1504—1509.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20776070,21076110)

收稿日期:2011-02-15;修订日期:2011-11-02

作者简介:王广建(1963—),男,博士,教授,主要从事催化新材料、环境净化催化工程及反应器等领域的研究,联系地址:青岛市郑州路 53 号青岛科技大学化工学院(266042),E-mail: wgjnet@126.com