

无模板合成海胆状薄水铝石超结构及其形成机理

徐 冰, 王 晶, 于洪波, 高 宏

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

摘 要: 在乙醇-水溶液体系中, 在无模板剂的情况下, 水热合成由纳米棒自组装成的独特海胆状薄水铝石(AlOOH)超结构. 采用 XRD、SEM、TEM 和 SAED 对其物相结构和形貌进行了分析, 讨论了铝盐前驱体、醇水比例和反应温度对产物形貌的影响. 研究表明: 当铝盐前驱体为 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 醇水体积比为 1:2, 反应温度为 200°C 时, 得到形貌规则、分散均匀的三维海胆状薄水铝石超结构. 该海胆状超结构是由直径 60~80nm 的纳米棒自组装而成, 海胆球直径为 6~10 μm , 选区电子衍射表明该海胆状薄水铝石的多晶本质. 在薄水铝石海胆状超结构的形成过程中, 定向附着机制起到关键性作用.

关 键 词: 水热合成; 薄水铝石; 海胆状; 超结构

中图分类号: TB321

文献标识码: A

Template-free Synthesis and Formation Mechanism of Urchin-like Boehmite Superstructure

XU Bing, WANG Jing, YU Hong-Bo, GAO Hong

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

Abstract: Novel urchin-like boehmite (AlOOH) superstructures consisting of nanorods were successfully synthesized by a template-free hydrothermal synthetic route in an ethanol-water solution. The crystal structures and the morphologies of boehmites were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM) and selected area electron diffraction (SAED). The effects of the precursors, the volume ratio of $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ and reaction temperatures on the morphologies were also discussed. It is shown that the 3D urchin-like boehmite of uniform morphology and good dispersibility is prepared using $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as the precursor at 200°C with the volume ratio ($\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$) of 1:2. The diameter of the urchin-like boehmite is 6~10 μm , which is consisted of nanorods with the diameter of 60~80nm. The SAED pattern reveals the polycrystalline nature of the urchin-like boehmite. The oriented attachment mechanism plays a key role on the formation of urchin-like boehmite superstructures.

Key words: hydrothermal synthesis; boehmite; urchin-like; superstructure

特殊形貌纳米/微米材料的性能是当前的研究热点, 而纳米/微米材料的性能既取决于其化学成分和组成, 又受其形貌、尺寸和晶相结构等影响^[1-2]. 虽然已有文献报道特殊形貌纳米/微米材料的制备,

比如, 花状 Fe_2O_3 ^[3]、 CeO_2 ^[4], 海胆状 MnO_2 ^[5]、 Fe_2O_3 ^[6], 蒲公英状 CuO ^[7]、 ZnO ^[8]、羽毛状 BaWO_4 ^[9]等, 但其反应机理仍有待于进一步研究.

纳米氧化铝因其具有耐高温、耐腐蚀、比表面

收稿日期: 2010-02-05; 收到修改稿日期: 2010-03-21

基金项目: 国家自然科学基金(20806011); 辽宁省教育厅计划(2008S035)

National Nature Science Foundation of China (20806011); Science and Technology Funds of Educational Department of Liaoning Province (2008S035)

作者简介: 徐 冰(1980-), 男, 博士研究生. E-mail: xubing@djtu.edu.cn

通讯联系人: 王 晶, 教授. E-mail: wangjing@djtu.edu.cn

活性高、抗氧化性能好、绝缘性好等优点,在催化剂、绝缘材料、精细陶瓷等方面有着广泛应用^[10]. 薄水铝石(AlOOH)是氧化铝的前驱体,经高温脱水制得氧化铝,同时作为氧化铝的一个品种,亦广泛应用于催化剂及催化剂载体、阻燃剂、生物陶瓷等方面. 目前合成纳米薄水铝石的方法主要有水热法^[11-12]、Sol-Gel 法^[13]、固相法^[14]、反微乳液法^[15]等. Feng 等^[16]利用柠檬酸钠作为矿化剂水热合成了由纳米棒组装成的哈密瓜状薄水铝石超结构. Zhang 等^[17]在乙醇-水溶液体系中自组制备由纳米带组装成的花状薄水铝石结构. Liu 等^[18]使用阳离子表面活性剂 CTAB 辅助水热合成由纳米叶组装成的花状薄水铝石结构.

本工作在无模板剂情况下,利用水热法合成了一种新颖的三维海胆状薄水铝石超结构. 利用 XRD, SEM, TEM 和 SAED 等手段对产物进行了表征,并讨论了不同反应条件对薄水铝石形貌的影响及其形成机理.

1 材料与方法

1.1 样品制备

实验所用原料均为国产分析纯. 将一定量的结晶氯化铝($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)直接溶解于去离子水中,搅拌数分钟后逐滴加入乙醇($V(\text{无水乙醇}):V(\text{水})=1:2$),继续搅拌 10min 后,转入 100mL 带聚四氟乙烯内衬的反应釜内,填充度 80%. 在 200°C 下水热 12h 后,自然冷却到室温,获得白色产物. 用去离子水和乙醇清洗数次,然后在 60°C 条件下干燥 12h,得到白色粉末.

1.2 样品表征

采用 X 射线衍射仪(中国丹东 DX-2000 型, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射, $\lambda=0.15418\text{nm}$)对样品进行物相分析. 通过

扫描电子显微镜(日本 JEOL 公司 JSM-6360LV 型)观察样品的形貌和粒径. 采用透射电子显微镜(美国 FEI 公司 Tecnai20 型)观察样品的形貌和粒径.

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 所示为 200°C 下水热 12h 所得样品的 XRD 图谱,从图 1 中可以看出,样品的衍射峰与薄水铝石标准卡(JCPDS PDF No.21-1307)相对应,无杂质峰,表明所得样品是纯相薄水铝石. 峰形尖锐,峰宽较窄,峰强较强,说明产物的结晶度较高.

2.2 SEM 分析

图 2 所示为 200°C 下水热 12h 所得样品的微观形貌,从图 2(a)可以看出,所得样品薄水铝石的形貌呈现为海胆状超结构,形貌规则单一,分散均匀,直径 $6\sim 10\mu\text{m}$. 从图 2(b)可以进一步观察薄水铝石海胆状超结构的表面形貌,可以看出这种海胆状超结构实际上是由许多纳米棒组装而成,纳米棒直径 $60\sim 80\text{nm}$.

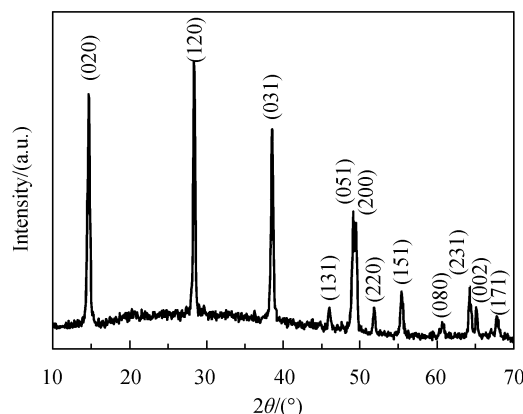


图 1 200°C 下水热 12h 所得样品的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD pattern of the as-synthesized boehmite hydrothermal-treated at 200°C for 12h

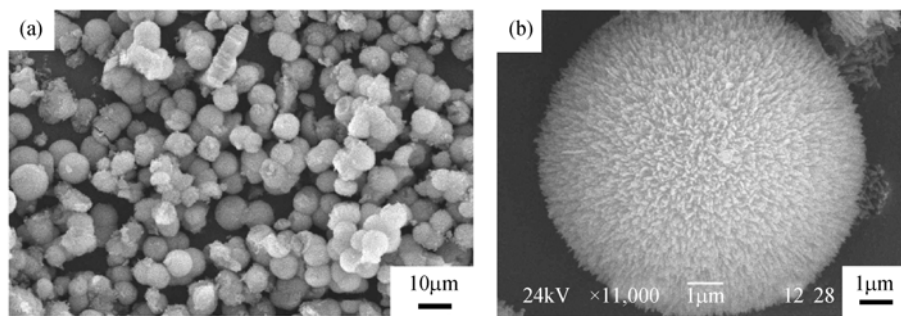


图 2 200°C 下水热 12h 所得样品的不同放大倍数的 SEM 照片

Fig. 2 (a) Low-magnification and (b) high-magnification SEM images of the as-prepared boehmite hydrothermal-treated at 200°C for 12h

2.3 TEM 分析

图 3 所示为所得薄水铝石样品的 TEM 和 SAED 照片, 从图 3(a)可以看出海胆状薄水铝石经过超声波振荡后已分散为棒状结构, 从而可以证明这种海胆结构是由纳米棒组装而成. 经测量, 这些纳米棒直径范围为 60~80nm, 与 SEM 结果相一致. 从图 3(b)中可以看出薄水铝石的选区电子衍射呈现为环状结构, 表明薄水铝石为多晶结构.

2.4 铝盐前驱体对产物形貌的影响

图 4 所示为不同铝盐前驱体对所得产物微观形貌的影响, 图 4(a)为硝酸铝为前驱体时所得薄水铝石的形貌, 可以看出薄水铝石呈现不规则的片状或块状结构. 图 4(b)为硫酸铝为前驱体时所得产物的形貌, 可以看出薄水铝石呈现具有一定规则形状的块体结构, 但都不能形成海胆状结构, 主要原因是由于氯离子能够形成 AlOCl 中间体, 此中间体能增强晶体的定向生长, 有利于形成一维纳米棒^[19], 然后纳米棒自组装形成海胆状超结构^[20], 而硝酸根和硫酸根均不能形成类似中间体, 所以不能形成这种三维海胆状超结构.

2.5 醇水比例对产物形貌的影响

图 5 所示为不同醇水比例对所得产物微观形貌的影响, 可以看出此三种情况均未形成海胆状超结构. 当溶液中不含有乙醇时(图 5(a)所示), 薄水铝石形成了不规则的块状聚集体, 主要是由于氯化铝在水溶液中水解非常迅速, 很难控制产物的形貌^[17]. 当溶液中醇水比例高于或低于 1:2 时(图 5(b)和 5(c)所示), 薄水铝石亦未形成海胆结构, 主要是因为溶液极性对产物的形貌亦有重要影响^[21]. 由于乙醇的极性小于水的极性, 那么水溶液中加入乙醇就会降低溶液的极性, 从而降低溶液中分子间的相互引力, 阻止粒子间的迅速团聚长大. 当水溶液中加入适量乙醇时, 溶液的极性正好有利于粒子定向生长形成纳米棒, 并进一步自组装形成海胆状超结构.

2.6 反应温度对产物形貌的影响

图 6 所示为反应温度对所得产物微观形貌的影响. 当反应温度为 180℃ 时, 所得薄水铝石部分形成了海胆结构, 可能是由于温度过低, 反应体系中的分子间引力不足以完成薄水铝石的全部自组装过程. 当反应温度为 220℃ 时, 所得薄水铝石的海胆

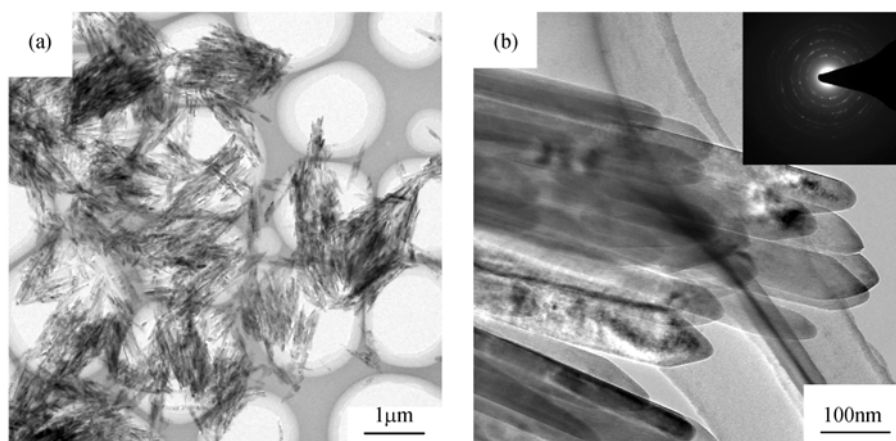


图 3 200℃ 下水热 12h 所得样品的 TEM 和 SAED 照片

Fig. 3 TEM images and SAED patterns (the inset in b) of the as-prepared boehmite hydrothermal-treated at 200℃ for 12 h

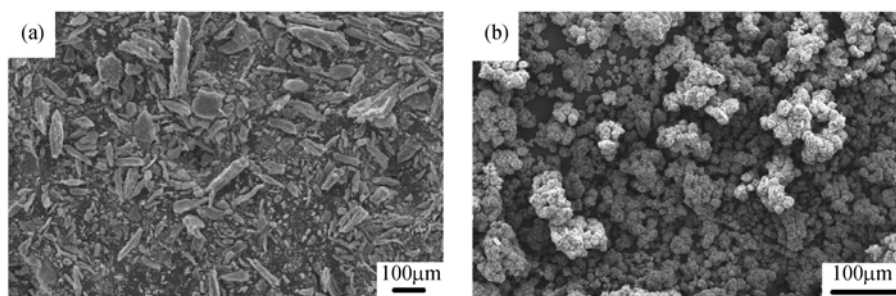


图 4 使用(a) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和(b) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 前驱体所得产物的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of the boehmites prepared using (a) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and (b) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ as the precursors

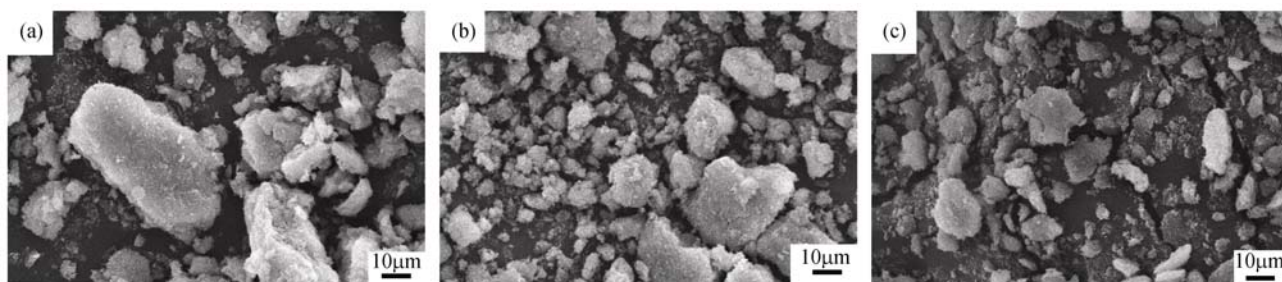


图 5 采用不同醇水比例时所得产物的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of the boehmites obtained with different volume ratios of ethanol to water
(a) 0:1; (b) 1:5; (c) 1:1

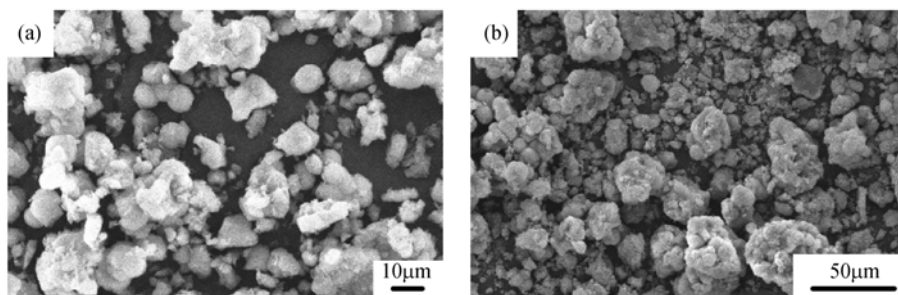


图 6 不同反应温度时所得产物的 SEM 照片

Fig. 6 SEM images of the boehmites synthesized at different temperatures
(a) 180 °C; (b) 220 °C

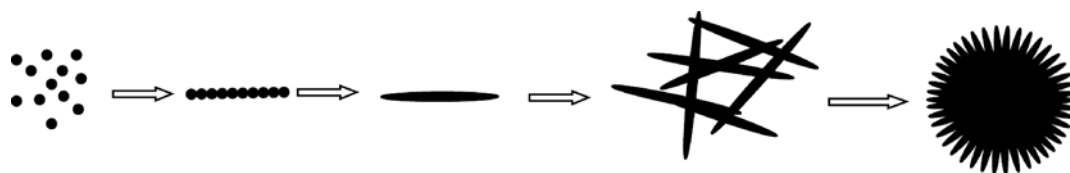


图 7 薄水铝石海胆超结构的形成机理

Fig. 7 Schematic illustration of 3D urchin-like AlOOH superstructures formation

结构部分遭到破坏, 主要是因为反应体系温度过高, 分子间引力较大, 形成海胆超结构之后, 又破坏了海胆超结构.

2.7 形成机理

在薄水铝石海胆超结构的形成过程中, 定向附着机制^[20]起到关键性作用, 薄水铝石经历了 0D → 1D → 3D 的自组装过程, 如图 7 所示. 首先, 在反应初期阶段, 随着反应温度的升高, 氯化铝逐渐水解形成了 0D 薄水铝石纳米粒子, 随着反应时间的延长, 0D 薄水铝石纳米粒子在分子间作用力下定向聚集排列形成 1D 纳米棒. 进一步延长反应时间, 1D 薄水铝石纳米棒在分子间作用力下定向附着形成 3D 海胆超结构^[6].

3 结论

在乙醇和水体积比为 1:2 的溶液体系中, 不使

用模板剂, 利用 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 作为前驱体, 在 200 °C 时水热合成薄水铝石海胆状超结构. 这种海胆超结构实际上是由直径 60~80 nm 的纳米棒自组装而成, 海胆球直径为 6~10 μm. 同时, 此法成本低廉, 操作简单易行, 有利于大规模工业化生产. 海胆状薄水铝石超结构的形成机理及应用正在进一步的研究之中.

参考文献:

- [1] Zhang N, Bu W B, Xu Y P, *et al.* Self-assembled flowerlike europium-doped lanthanide molybdate microarchitectures and their photoluminescence properties. *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**(13): 5014–5019.
- [2] Xie Q, Dai Z, Liang J B, *et al.* Synthesis of ZnO three-dimensional architectures and their optical properties. *Solid State Commun.*, 2005, **136**(5): 304–307.
- [3] Zhong L S, Hu J S, Liang H P, *et al.* Self-assembled 3D flowerlike iron oxide nanostructures and their application in water treatment.

- Adv. Mater.*, 2006, **18**(18): 2426–2431.
- [4] Sun C W, Sun J, Xiao G L, *et al.* Mesoscale organization of nearly monodisperse flowerlike ceria microspheres. *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**(27): 13445–13452.
- [5] Li Z Q, Ding Y, Xiong Y J, *et al.* One-step solution-based catalytic route to fabricate novel α - MnO_2 hierarchical structures on a large scale. *Chem. Commun.*, 2005(7): 918–920.
- [6] Zhu L P, Xiao H M, Fu S Y. Template-free synthesis and characterization of novel 3D urchin-like α - Fe_2O_3 superstructures. *Crystal Growth & Design*, 2007, **7**(2): 177–182.
- [7] Liu B, Zeng H C. Mesoscale organization of CuO nanoribbons: formation of “dandelions”. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**(26): 8124–8125.
- [8] Liu B, Zeng H C. Fabrication of ZnO “dandelions” via a modified Kirkendall process. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**(51): 16744–16746.
- [9] Shi H T, Qi L M, Ma J M, *et al.* Polymer-directed synthesis of penniform BaWO_4 nanostructures in reverse micelles. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**(12): 3450–3451.
- [10] Raybaud P, Digne M, Iftimie R, *et al.* Morphology and surface properties of boehmite (γ - AlOOH): a density functional theory study. *J. Catal.*, 2001, **201**(2): 236–246.
- [11] Lee H C, Kim H J, Chung S H, *et al.* Synthesis of unidirectional alumina nanostructures without added organic solvents. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**(10): 2882–2883.
- [12] Qu L H, He C Q, Yang Y, *et al.* Hydrothermal synthesis of alumina nanotubes templated by anionic surfactant. *Mater. Lett.*, 2005, **59**(29/30): 4034–4037.
- [13] Kuiry S C, Megen E, Patil S D, *et al.* Solution-based chemical synthesis of boehmite nanofibers and alumina nanorods. *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**(9): 3868–3872.
- [14] Peng X S, Zhang L D, Meng G W, *et al.* Photoluminescence and infrared properties of α - Al_2O_3 nanowires and nanobelts. *J. Phys. Chem. B*, 2006, **106**(43): 11163–11167.
- [15] Naskar M K, Chatterjee M. Boehmite nanoparticles by the two-reverse emulsion technique. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2005, **88**(12): 3322–3326.
- [16] Feng Y L, Lu W C, Zhang L M, *et al.* One-step synthesis of hierarchical cantaloupe-like AlOOH superstructures via a hydrothermal route. *Cryst. Growth Des.*, 2008, **8**(4): 1426–1429.
- [17] Zhang J, Liu S J, Lin J, *et al.* Self-assembly of flowerlike AlOOH (boehmite) 3D nanoarchitectures. *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**(29): 14249–14252.
- [18] Liu Y, Ma D, Han X W, *et al.* Hydrothermal synthesis of micro-scale boehmite and gamma nanoleaves alumina. *Mater. Lett.*, 2008, **62**(8/9): 1297–1301.
- [19] Arami H, Mazloumi M, Khalifehzadeh R, *et al.* Bundles of self-assembled boehmite nanostrips from a surfactant free hydrothermal route. *J. Alloy Compd.*, 2008, **461**(1/2): 551–554.
- [20] Yang H G, Zeng H C. Self-construction of hollow SnO_2 octahedra based on two-dimensional aggregation of nanocrystallites. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**(44): 5930–5933.
- [21] You T, Cao G X, Song X Y, *et al.* Alcohol-thermal synthesis of flowerlike hollow cobalt tungstate nanostructures. *Mater. Lett.*, 2008, **62**(8/9): 1169–1172.