

文章编号:1671-6833(2011)05-0038-04

pH 值对氢氧化铝晶相及微结构的影响

杜雪莲, 孙耀祖

(商丘师范学院 物理系, 河南 商丘 476000)

摘要:采用 XRD、ATR-FTIR 及 TEM 等表征手段,系统研究 pH 值对化学液相沉淀所制备氢氧化铝的晶相和微结构的影响.结果表明,随着溶液 pH 值从 5 增加到 11,氢氧化铝晶体结构依次为非晶态氢氧化铝、勃姆石[γ -AlOOH]、拜耳石[α -Al(OH)₃],相应粉体颗粒由分散的、超细的纳米絮粒到平均直径为 50 nm 的絮球,再到 150 nm 无规则的团聚体.这表明,采用液相沉淀法制备氢氧化铝时,溶液的 pH 值明显影响氢氧化铝的晶相、颗粒形貌、粒径大小及团聚程度.

关键词:氢氧化铝;化学液相沉淀;pH 值;晶相;微结构

中图分类号: TQ133.1

文献标志码: A

0 引言

氢氧化铝粉体是一种极为重要的工业原料,既可作为阻燃剂、造纸填料、牙膏填料等化工原料,又可作为应用于催化剂、陶瓷、电容器以及集成电路基体等的氧化铝的普通来源.而粉末的性能主要取决于粉末颗粒的微结构.合成超细的氢氧化铝粉体的常规方法有:水热合成法^[1-2]、溶胶-凝胶法^[3-4]和沉淀法^[5-6]等.其中,沉淀法是制备氧化铝纳米粉体最常用的方法之一,此法装置简单、操作简便,容易制得分散均匀、粒度细小的粉末.由各种铝盐经化学沉淀制得的氢氧化铝通常展示了多形态性,晶态的或非晶态的、一水的或三水的^[7].Temuujin 等^[8]报道氢氧化铝的微结构依赖于起初所用的铝盐试剂及氢氧化铝的制备程序.Hochepied 和 Nortier^[9]的工作表明沉淀条件极大影响由硝酸铝和苏打所制得勃姆石的微结构.最近,Fukushi 等^[10]认为在制备氢氧化铝的活性相过程中,沉淀参数 pH 值是个重要因素,在碱性(pH > 10)条件下,无定形态氢氧化铝能迅速地转化为晶态拜耳石相.这些表明在由化学沉淀法制备氢氧化铝时,pH 值可作为一关键的因素决定所制得氢氧化铝的微结构.

笔者系统研究了液相沉淀过程中 pH 值对氢氧化铝晶相和微结构(颗粒形貌、粒径、团聚程

度)的影响.

1 实验方法

氢氧化铝粉体的制备方法如下:在室温下,将 0.3 g PEG (PEG400 + PEG1000)溶于 300 mL 配制的 Al(NO₃)₃ 溶液之中,用磁力搅拌 10 ~ 15 min 直到 PEG 完全溶解于硝酸铝溶液.用滴液管将 3 mol/L 的氨水溶液缓慢滴入搅拌中的上述溶液中,其中,搅拌速度为中速,滴定速率约为 10 mL/min.边滴定边用 PHS-29A 酸度计测混合溶液的 pH 值,到达预定的 pH 值后停止滴定,这时体系由透明溶液变为乳白色浆体,继续搅拌 12 h.浆体在室温下静置 12 h 后,先用蒸馏水离心洗涤 4 次,再用无水乙醇润洗 4 次后,分离出沉淀物,然后放置在真空干燥箱 50 °C 干燥,在玛瑙研钵研磨后即可得到氢氧化铝颗粒粉体.

采用 Cu K α 辐射的 D/Max-2400 型 X 射线衍射仪(XRD)在 10°~90°区间以 4°/min 的扫描速度来分析氢氧化铝物相组成,采用 Nicolet NEXUS 670 傅立叶变换红外光谱仪(FTIR)测试氢氧化铝的红外谱,利用 Hitachi H-600 透射电镜(TEM)分析氢氧化铝粉体颗粒形貌.

2 结果与讨论

在本实验中,利用 NH₄OH 和 HNO₃ 调节实验

收稿日期:2011-04-09;修订日期:2011-05-06

基金项目:国家自然科学基金资助项目(11074160);商丘师范学院青年基金资助项目(2009QN13)

作者简介:杜雪莲(1979-),女,河南周口人,商丘师范学院讲师,博士,主要从事纳米陶瓷材料制备及性能研究,

E-mail: duxue.0394@yahoo.com.cn.

溶液的 pH 值. 在 pH < 5 时,溶液体系未发生明显混浊现象,所以本实验中的氢氧化铝均在 pH 值为 5 ~ 11 的范围获得. 不同 pH 值所得氢氧化铝的生产效率 η 如表 1 所示.

η = 氢氧化铝的质量/溶液中硝酸铝中相应氢氧化铝的化学计量 $\times 100\%$.

表 1 在不同 pH 值条件下制得氢氧化铝的生产效率

Tab. 1 Productive efficiency of precursors prepared at different pH conditions							
pH	5	6	7	8	9	10	11
$\eta/\%$	16.27	20.31	35.82	82.14	90.44	92.51	94.79

图 1 为分别在 pH 值为 5 ~ 11 所制氢氧化铝的 XRD 谱. 在 pH = 5 ~ 6 时所制得氢氧化铝的 XRD 图谱大致在 $15^\circ \sim 34^\circ$ 、 $34^\circ \sim 54^\circ$ 及 $54^\circ \sim 73^\circ$ 位置范围,显示为近 20° 的衍射包. 也即是说,在 pH = 5 ~ 6 制得的氢氧化铝表现为典型的非晶态结构. 在 pH = 7 制得的氢氧化铝,其 XRD 图谱在 $2\theta = 14.24^\circ$ 、 27.86° 、 38.14° 、 48.68° 、 64.88° 位置出现了分别对应于立方结构勃姆石 [γ -Al(OH) $_3$] 的 (020)、(120)、(140)、(200) 以及 (231) 晶面的衍射峰,同时也在 $2\theta = 18.62^\circ$ 和 20.14° 位置上出现了分别对应于拜耳石 [α -Al(OH) $_3$] 的 (001) 和 (110) 晶面的 (最强、次强) 衍射峰,也即是在 pH = 7 时沉淀出的氢氧化铝主要是勃姆石结构的氢氧化铝及少量的拜耳石结构的氢氧化铝. 根据 XRD 谱图可知,而在 pH = 8 ~ 11 区间得到的氢氧化铝则为纯拜耳石.

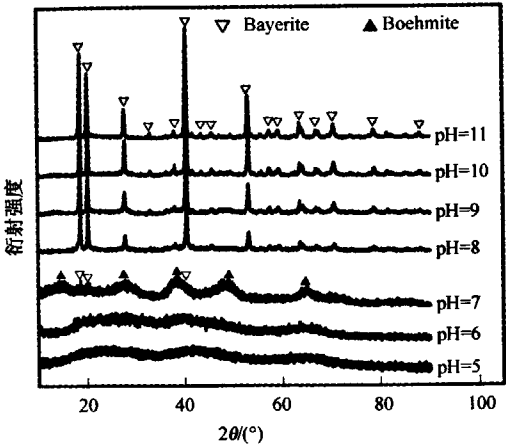


图 1 在不同 pH 值所制得氢氧化铝的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of the aluminum hydroxides precipitated at different pH values

从图 1 可以看出:在沉淀过程中,pH 值对所制得氢氧化铝的晶相有极大的影响. 酸性 (pH = 5 ~ 6)、中性 (pH = 7) 的沉淀条件易于形成超细结构的非晶态和勃姆石晶相的氢氧化铝;而碱性 (pH =

8 ~ 11) 条件则易于形成拜耳石晶相的氢氧化铝,而且随着 pH 值的增加,拜耳石的结晶性越好.

图 2 是 pH 值为 5, 7 及 9 所制得氧化铝氢氧化铝的 ATR-FTIR 图谱. 表 2 给出了详细的 ATR-FTIR 数据分析. 图 2 中曲线 A 和 B 上位于 $400 \sim 900 \text{ cm}^{-1}$ 、 $3\,200 \sim 3\,700 \text{ cm}^{-1}$ 分别对应于 Al—O (AlO_6 和 AlO_4)、O—H 伸缩振动引起的两个宽的吸收带,证实了形成超细的颗粒或非晶态结构的

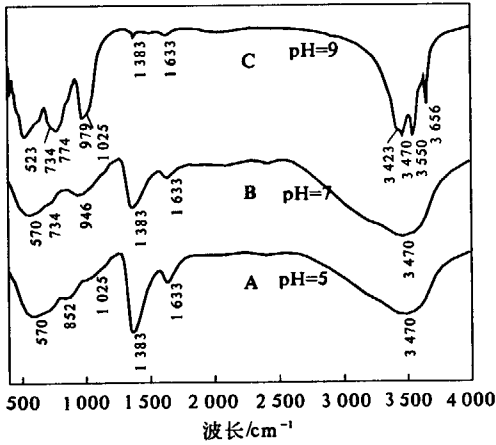


图 2 分别在 pH = 5, 7 和 9 时制备的
氢氧化铝的 ATR-FTIR 图谱

Fig. 2 ATR-FTIR spectra of aluminum hydroxides precipitated at pH = 5, 7, 9

表 2 ATR-FTIR 曲线上不同 IR 分析带的标定
Tab. 2 Assignment of different IR analysis bands in ATR-FTIR curves

Band position-1 (from FTIR curves)	Band position-2 (from literature)	Band assignment
3 653	3 657	Stretching vibration of [HO] $^-$
3 553	3 541	Stretching vibration of OH bond
3 470	3 472	Stretching vibration of OH bond
3 420	3 425	Stretching vibration of OH bond
1 633	1 639	Bending moments of H $_2$ O
1 383	1 382	Ammonium nitrate
976	1 023	Al—O bond
852	851	Stretching vibration of [AlO $_2$] $^-$
774	765	Al—O stretch (AlO $_4$)
734	720	Al—O stretch (AlO $_4$)
570	571	Stretching vibrations of Al—O
523	527	Al—O stretch (AlO $_6$)

氢氧化铝^[11-12];特征伸缩振动峰的宽化归因于超细颗粒或非晶态结构中键长的连续分布.分析 A 和 B 的吸收谱,即:位于 570 cm^{-1} 、 3470 cm^{-1} 位置出现了两较宽的吸收带分别对应于超细颗粒或无定形结构中的 AlO_4 四面体中 Al—O 键的伪晶格伸缩振动、O—H 键的变形伸缩振动峰^[13].曲线 C 则展示出: AlO_6 八面体中 Al—O 键的伸缩振动峰 (523 cm^{-1})^[11]、 AlO_4 四面体中 Al—O 键的不对称伸缩振动峰 (734 cm^{-1} 和 774 cm^{-1})^[14] 及 O—H 键的特征伸缩振动峰 (3656 cm^{-1} 、 3553 cm^{-1} 及 3470 cm^{-1})^[12].值得注意的是,六配位的 Al (523 cm^{-1}) 和四配位的 Al (734 cm^{-1} 、 774 cm^{-1}) 出现在 pH = 9 时制备的氢氧化铝中,而在 pH = 7 时制备的氢氧化铝中仅发现四配位的 Al (734 cm^{-1}).这是由于,在 $\gamma\text{-AlOOH}$ 的晶体结构中 Al 原子位于 O 原子的立方堆积层中的四面体间隙,而在 $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ 晶体结构中 Al 原子位于 O 原子密堆积层中的四面体、八面体间隙^[7].并且,勃姆石的一个本征特性是拥有典型高表面积的超细微

结构.所以,ATR-FTIR 结果也证实:在 pH = 5、7 和 9 时制备的氢氧化铝分别为非晶态、 $\gamma\text{-AlOOH}$ 和 $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ 结构.此外,出现 H_2O 的挠矩振动峰 (1633 cm^{-1}),而 $\text{NH}_3 \cdot \text{NO}_3$ 的特征伸缩振动峰 (1383 cm^{-1}) 随 pH 的增加而变弱.一个微弱 $[\text{AlO}_2]^-$ 的特征收缩振动峰 (852 cm^{-1}) 在 pH = 5 时制备的氢氧化铝中出现,表明在酸性条件下制得氢氧化铝中存在游离 $[\text{AlO}_2]^-$ 的离子.

图 3 是不同 pH 值 (pH = 5、7 和 9) 条件下制得的氢氧化铝 TEM 形貌图.从图 3(a) 可以看出,在 pH = 5 时制得的非晶态氢氧化铝,表现出超细的絮状结构及较好的分散性;分散、超细的絮粒易凝聚成球,30 ~ 50 nm 的絮球可在图 3(a) 中清晰地观察到,一些大的团聚体应该是由絮球及絮粒团聚而成.在 pH = 7 制得氢氧化铝颗粒为较分散、粒径约 50 nm 的纳米絮球.而 pH = 9 时制得的氢氧化铝颗粒团聚厉害,其微结构表现为无规则、约 150 nm 的团聚体.

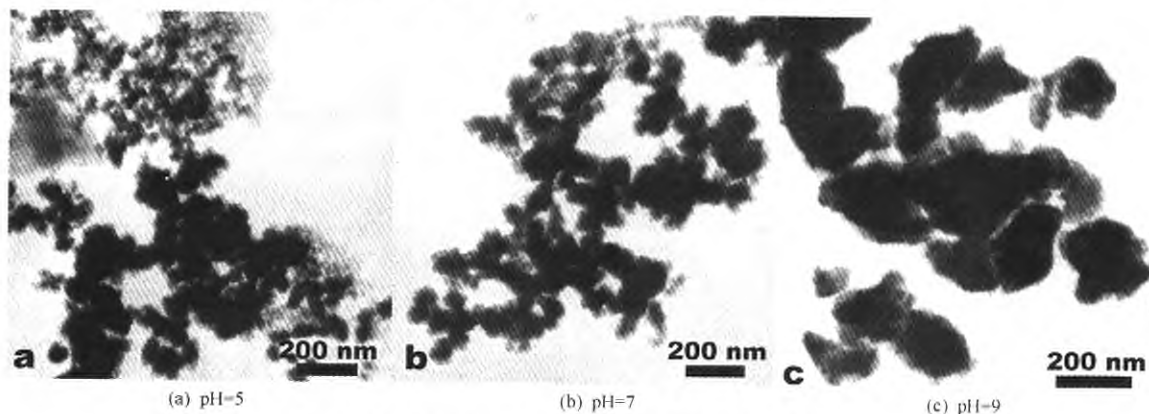


图 3 在不同 pH 值制备的氢氧化铝粉体颗粒的形貌图

Fig. 3 TEM micrographs of the aluminum hydroxides precipitated at pH = 5, pH = 7, and pH = 9

由以上 TEM 结果可知,随 pH 值增加,氢氧化铝颗粒的形貌由分散的、超细的絮状结构发展为无规则的团聚体,其尺寸迅速增至 150 nm. 其原因为: Al^{3+} 离子在酸性、中性及碱性环境中通常以 $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{OH}_2)_{12}]^{7+}$ 、 $[\text{Al}_4\text{O}(\text{OH})_{10}(\text{OH}_2)_5]^0$ 及 $[\text{Al}_6(\text{OH})_{14}(\text{OH})_7]^{2-}$ 复合体的形式存在^[12,15],而 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的等电位点约在 7.5 ~ 8.5 的 pH 值范围^[16].当 pH 值 (pH = 5) 远离等电位点时,颗粒的 ζ 电位绝对值相比于等电位点时增大,同性颗粒间存在较强的静电斥力;又由于分散剂 PEG 在沉淀颗粒周围形成的大分子亲水保护膜所产生的位阻效应,有效阻止了氢氧化铝颗粒的团聚,进而可得到分散的、小粒径的絮状物;所以图 3

(a) 中非晶态氢氧化铝颗粒表现出超细、分散的微结构特征.在等电位点附近 (pH = 7 及 pH = 9), 胶粒间静电斥力相对较弱,同时在 pH = 7 时氢氧化铝已经由之前的非晶态转变为勃姆石晶态,这个结晶过程无可避免地发生絮状颗粒的长大,而这可由液相中固体颗粒长大的吸附层理论及扩散理论来证实^[17],形成的勃姆石颗粒同样由于其表面大分子亲水保护膜所产生的位阻效应而呈现稳定的分散状态,如图 3(b) 所示.在碱性环境下 (pH ≥ 8), 氢氧化铝易以拜耳石晶型出现,且随 pH 值升高拜耳石结晶程度越高 (见 XRD 谱);在拜耳石结晶过程伴随着重结晶现象,在颗粒形貌上表现出易以约 0.1 μm 纤维棒状或板状的团聚体形态存在的本质

特性^[18],再加上拜耳石胶粒的沉聚现象,所以在图3(c)中显示出明显的团聚状态。

3 结论

采用液相沉淀法制备氢氧化铝,pH值对氢氧化铝的晶相、微结构(颗粒形貌、粒径、团聚程度)有重要影响。

(1)随着pH值从5~11,氢氧化铝晶体结构依次为非晶态氢氧化铝、勃姆石 $[\gamma\text{-AlOOH}]$ 、拜耳石 $[\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3]$,相应粉体颗粒的微结构依次为超细的絮粒、平均粒径为50 nm的絮球、约150 nm无规则的团聚体。

(2)在远离氢氧化铝的等电位点的低pH值(pH=5)时,颗粒间较强的静电斥力及大分子分散剂的位阻效应有效阻止了非晶态氢氧化铝颗粒的团聚,得到分散的、小粒径的絮状颗粒。

(3)在氢氧化铝的等电位点附近(pH=7与pH=9)时,颗粒间静电斥力较弱;对于pH=7中性条件下沉淀制得的氢氧化铝为勃姆石相。氢氧化铝由非晶态 \rightarrow 勃姆石晶态转变过程中无可避免地发生絮状颗粒的长大,但轻质的勃姆石絮状颗粒在分散剂分子的位阻效应作用下呈现稳定的分散态。而对于在碱性环境下(pH \geq 8)易形成的拜耳石 $[\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3]$,随pH值增大发生再结晶而长大,再加上拜耳石胶粒的沉聚现象,拜耳石颗粒最终表现出无规则团聚体。

参考文献:

- [1] DELL'AGLI G, MASCOLO M C, MASCOLO G. Hydrothermal synthesis of precursors for Y-TZP/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ composite [J]. Powder Technol, 2004, 148: 7-10.
- [2] KUTTY T R N, JAYARAMAN V, PERIASWAMI G. Synthesis of beta alumina from aluminum hydroxide precursor formed by gel to crystallite conversions [J]. Mater Res Bull, 1996, 31(9): 1159-1168.
- [3] LI Jiang, PAN Yu-bai, XIANG Chang-shu, et al. Low temperature synthesis of ultrafine $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ powder by a simple aqueous sol-gel process [J]. Ceram Int, 2006, 32(5): 587-591.
- [4] GOCMEZ H, OZCAN O. Low temperature synthesis of nanocrystalline $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ by a tartaric acid gel method [J]. Mater Sci Eng A, 2008, 475: 20-22.
- [5] LI Zhong-jun, FENG Xun, YAO Hong-chang, et al. Ultrafine alumina powders derived from ammonium carbonate hydroxide [J]. J Mater Sci, 2004, 39(6): 2267-2269.
- [6] 张永成, 陈沙鸥, 栾伟娜, 等. 化学沉淀法制备纳米氧化铝过程中的防团聚研究[J]. 材料导报, 2007, 21(8): 44-46, 53.
- [7] LEVIN I, BRANDON D. Metastable alumina polymorphs: crystal structures and transition sequences [J]. J Am Ceram Soc, 1998, 81(8): 1995-2012.
- [8] TEMUJIN J, JADAMBA T, MACKENZIE K J D, et al. Thermal formation of corundum from aluminium hydroxides prepared from various aluminium salts [J]. Bull Mater Sci, 2000, 23(4): 301-305.
- [9] HOCHEPIED J F, NORTIER P. Influence of precipitation conditions (pH and temperature) on the morphology and porosity of boehmite particles [J]. Powder Technol, 2002, 128(2-3): 268-275.
- [10] FUKUSHI K, TSUKIMURA K, YAMADA H. Surface acidity of amorphous aluminum hydroxide [J]. Acta Geol Sin, 2006, 80(2): 206-211.
- [11] BARROSO M N, GOMEZ M F, ARRA L A, et al. Reactivity of aluminum spinels in the ethanol steam reforming reaction [J]. Catal Lett, 2006, 109(1-2): 13-19.
- [12] MEHER T, BASU A K, GHATAK S. Physicochemical characteristics of alumina gel in hydroxyhydrogel and normal form [J]. Ceram Inter, 2005, 31(6): 831-838.
- [13] ROKITA M, HANDKE M, MOZGAWA W. The AlPO_4 polymorphs structure in the light of Raman and IR spectroscopy studies [J]. J Mol Struct, 2000, 555(1-3): 351-356.
- [14] PADMAJA P, ANILKUMAR G M, MUKUNDAN P, et al. Warrier. Characterisation of stoichiometric sol-gel mullite by fourier transform infrared spectroscopy [J]. Int J Inorg Mater, 2001, 3(7): 693-698.
- [15] MAHÉ M, REYNDERS P, DEMOURGUES A, et al. Influence of a ceramic substrate on aqueous precipitation and structural evolution of alumina nanocrystalline coatings [J]. J Am Ceram Soc, 2007, 90(1): 217-224.
- [16] ELMASRY M H, SADEK O M, MEKHEMER W K. Purification of raw surface water using electro-coagulation method [J]. Water Air Soil Pollut, 2004, 158(2): 373-385.
- [17] VOLMER M, WEBER A. Nucleus formation in supersaturated systems [J]. Z Phys Chem, 1926, 119: 277-289.
- [18] KIOPROGGE J T, DUONG L V, WOOD B J, et al. XPS study of the major minerals in bauxite: Gibbsite, bayerite and (pseudo-) boehmite [J]. J Colloid Interf Sci, 2006, 296(2): 572-576.

(下转第45页)

- Measurement and correlation for solubilities of naphthalene in acetone, toluene, xylene, ethanol, heptane and 1-butanol [J]. J Chem Eng Data, 2009, 54: 1065 - 1068.
- [6] JIA Qing-zhu, MA Pei-sheng, MA Shao-na, et al. Solid-Liquid Equilibria of Benzoic Acid Derivatives in 1-Octanol [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2007, 15(5): 710 - 714.
- [7] APELBLAT A, MANZURO E. Solubilities of manganese, cadmium, mercury and lead acetates in water from $T = 278.15$ K to 340.15 K [J]. J Chem Thermodyn, 2001, 33: 147 - 153.
- [8] DEAN J A. Lange's Handbook of Chemistry [M]. 15th ed. New York: Mc Graw-Hill, 1999.
- [9] BUCHOWSKI H, KSLAZCAK A, PLETRZYK S. Solvent activity along a saturation line and solubility of hydrogen-bonding solids [J]. J Phys Chem, 1980, 84: 975 - 979.
- [10] APELBLAT A, MANZURALA E. Solubilities of o-acetylsalicylic, 3, 5-dinitrosalicylic, and p-toluic acid, and magnesium-DL-aspartate in water from $T = (278 \text{ to } 348)$ K [J]. J Chem Thermodyn, 1999, 31: 85 - 91.

Measurement and Correlation for Solubility of Xylose in Five Alcoholic Solvents

SUN Xue-xi^{1,2}, LI Tao¹, JI Xin-jing¹, REN Bao-zeng¹, FAN Yao-ting¹

(1. School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. College of Chemistry and Food Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450044, China)

Abstract: Using a dynamic method, the solubility of xylose in methanol, ethanol, propanol, isopropyl alcohol, and 1-butanol has been determined experimentally from (280.65 to 321.35, 288.25 to 329.05, 303.15 to 343.55, 293.55 to 334.85, and 296.95 to 337.55) K respectively; and the solubility of xylose is very low in the polar solvents. The experimental data were correlated with the Apelblat equation and $\lambda - h$ model. The calculated results show that Apelblat equation and $\lambda - h$ model have average deviation of 1.0% and 3.8% respectively. Apelblat equation model has less deviation than that of the $\lambda - h$ model, which was less than 2% in five alcoholic solvents.

Key words: xylose; solubility; correlation; alcoholic solvent

(上接第41页)

Influence of pH Value on Crystal Structure and Microstructure of Aluminum Hydroxide

DU Xue-lian, SUN Yao-zu

(Department of Physics and Information Engineering, Shangqiu Normal University, Shangqiu 476000, China)

Abstract: The paper systematically investigates the influence of pH value on the crystalline phase and microstructure of aluminum hydroxide synthesized by the chemical liquid deposition method by XRD, ATR-FTIR, and TEM analytical techniques. The results indicate that with increasing pH value from 5 to 11, the crystal structure of aluminum hydroxides precipitated from the solution varies from amorphous phase through bohmite [$\gamma\text{-Al(OH)}_3$] to bayerite [$\alpha\text{-Al(OH)}_3$]; and the corresponding morphology of the aluminum hydroxide particles changes from the ultrafine floccules through blowballs with 50 nm average diameter then to the irregular agglomerates with 150 nm average diameter. That indicates that the pH value of solution remarkably influences the microstructure, morphology, grain diameter, and aggregation of aluminum hydroxide synthesized by the chemical liquid deposition method.

Key words: aluminum hydroxide; chemical liquid deposition; pH value; crystalline phase; microstructure