

# 超细 AlOOH 的制备与表征\*

## Preparation and Characterization of Superfine AlOOH

廖海达 刘昌华\*\* 白丽娟 马少妹 龙翔云\*\*\*  
Liao Haida Liu Changhua Bai Lijuan Ma Shaomei Long Xiangyun

(广西民族学院化学化工系 南宁市西乡塘 530006)  
(Dept. of Chem. and Chemical Engineering, Guangxi Univ. for Nationalities,  
Xixiangtang, Nanning, Guangxi, 530006, China)

**摘要** 以  $Al_2(SO_4)_3$  为原料, 在 pH 值为 3.5, 溶胶浓度为 0.4 mol/L, 加入 0.3% 水溶性高分子分散剂, 于 80℃ 下胶溶 4 h, 制得稳定溶胶, 后经 5 h 100℃~ 150℃ 热处理, 制得超细 AlOOH。用差热、Zeta 电势, X 射线衍射、透射电子显微镜等测试手段对样品进行表征, 超细 AlOOH 为分散均匀的似球形, 平均粒度为 70 nm 左右。还讨论了溶胶-凝胶热处理偶合法制备超细 AlOOH 粉末的工艺条件。

**关键词** 氢氧化铝 超细粉体 溶胶-凝胶法 制备 表征

中图分类号 TQ 133.1

**Abstract** Aluminium sulphate was applied as a precursor. At pH= 3.5, the colloid of 0.4 mol/L was added with water solvable high molecular dispersing agent, and kept at 80℃ for 4 hours. The steady colloid was obtained, and then was treated at 100℃~ 150℃ for 5 hours. The superfine powders of AlOOH were prepared. They were near spherically particles on average size about 70 nm, and were characterized by DTA, Zeta, XRD and TEM measurements. The technical conditions for preparing the superfine powders of AlOOH are discussed.

**Key words** aluminium hydroxide, superfine particles, sol-gel, preparation, characterization

超细粉体制备技术的研究与开发已成为当今化学工程与材料科学领域的前沿和世界高科技竞争的热点之一<sup>[1]</sup>。超细 AlOOH 是氧化铝产品的一个新品种, 其潜在应用主要有: 制备超细氧化铝 (精密陶瓷、功能陶瓷的氧化物原料)、制备高性能催化剂 (催化裂化、酒精脱水制乙烯和环氧乙烷等催化剂)<sup>[2]</sup>、制备生物陶瓷、用作高效无毒阻燃剂等。目前制备 AlOOH 的主要方法有  $NaAlO_2-CO_2$  法<sup>[3]</sup>、 $NaAlO_2-HNO_3$  法<sup>[3]</sup>、 $AlCl_3-NaOH(NH_4H_2O)$  法<sup>[3]</sup>、金属醇盐水解法<sup>[4,5]</sup> 以及超重力水热偶合法<sup>[6]</sup> 等, 许多学者通过严格控制水解条件以得到高质量超细 AlOOH, 但由于条件苛刻而难于实现。后二种方法成本及设备要求较高, 不便于工业化。本文首次采用溶胶-凝胶热处理偶合法在较温和的条件下制得了超细 AlOOH。

## 1 实验

### 1.1 实验材料与设备

硫酸铝、氨水、硫酸、分散剂等试剂均为分析纯。

2000-10-08 收稿。

\* 平果铝业公司资助项目。

\*\* 西南师范大学化学化工学院, 重庆, 400715 (College of Chem. and Chemical Engineering, Southwest Normal Univ. Chongqing, 400715, China)

\*\*\* 广西大学化学化工学院, 南宁, 530004 (College of Chem. and Chemical Engineering, Guangxi Univ. Nanning, 530004, China)

差热分析仪为 CRY-2 差热分析仪 (上海); JS94 微电泳仪; 日本理学 3015 X 射线衍射仪; 透射电子显微镜为日本 H-600

### 1.2 样品制备

将一定浓度的  $Al_2(SO_4)_3$  溶液 (浓度范围为 0.1 mol/L~ 0.5 mol/L) 置于 500 ml 三口烧瓶中, 在搅拌下迅速加入按一定配比配制的氨水和分散剂混合溶液, 于恒温水浴中反应, 按实验设计控制时间。到达所需时间后加入一定量硫酸 (用精密 pH 试纸测定溶液的 pH 值), 并适当升高反应温度, 停止搅拌, 将反应得到的絮状沉淀离心分离并用蒸馏水洗涤 2~ 3 次, 加入适量脱水剂, 最后经真空干燥、热处理及研磨得超细 AlOOH 粉末。AlOOH 胶体及其超细粉末的制备过程如图 1 所示。

### 1.3 样品表征

超细粒子粒径及形貌用透射电子显微镜 (H-600) 于 80.0 kV, 放大 30 K 倍下观测; 粉末样品的热分析用 CRY-2 差热分析仪测定, 以  $\alpha-Al_2O_3$  为参比, 升温速度 20℃/min, 以空气为介质; 样品物相及组成用日本理学 3015 X 射线衍射仪以 MoK $\alpha$  于 45 kV 电压, 电流 15 mA,  $2\theta$  为 5°~50° 下测定; 胶体稳定性用 JS94 微电泳仪测定 Zeta 电势来确定。

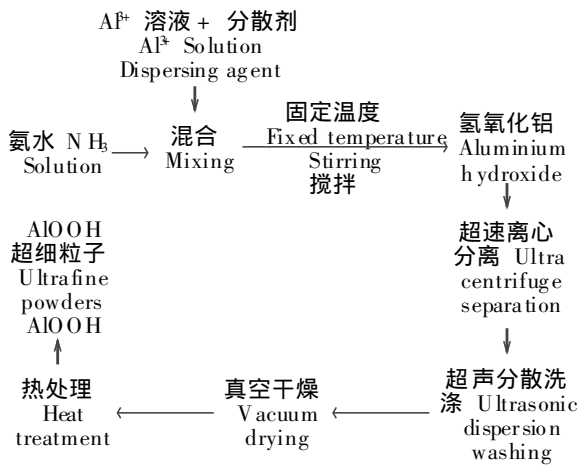


图 1 制备超细 AlOOH 粉末的流程

Fig. 1 The process of preparation of AlOOH superfine powders

## 2 结果与讨论

### 2.1 AlOOH 超细粒子的形貌及粒度分析

图 2 是 AlOOH 经研磨, 分散在水中的透射电子显微照片。由图 2 可见实验合成的粒子为单分散性良好、平均粒度为 70nm 左右的球型粒子。

### 2.2 热处理对 AlOOH 物相纯度的影响

由 Sol-Gel 法制备高纯、均相的氢氧化铝溶胶过程中, 首先生成的是多种物相的溶胶, 即使采取严格控制条件也难于使之全部转化为 AlOOH 文献 [7] 表 1 经不同热处理的样品 X 射线衍射特征峰位 ( $\theta$ ) 及强度

Table 1 Characteristic Bragg angles  $\theta$  and their peak height intensity

$\gamma$ -AlOOH		$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O		Al(OH) <sub>3</sub> *		1号 Sample 1		2号 Sample 2		3号 Sample 3		4号 Sample 4		5号 Sample 5	
$\theta$	I (%)	$\theta$	I (%)	$\theta$	I (%)	$\theta$	I (%)	$\theta$	I (%)	$\theta$	I (%)	$\theta$	I (%)	$\theta$	I (%)
6.666	100	12.888	70	8.6	999	6.6	50	6.6	55	6.6	57	6.6	60	6.6	70
12.888	60	17.435	90	9.308	96	8.7	17	8.7	20	8.7	20	8.7	1		
17.435	55	20.637	30	12.686	70	9.4	19	9.4	18	9.4	18	9.4	1		
20.785	6	22.104	100	16.158	9	12.9	85	12.9	88	12.9	90	13	90	12.9	93
22.092	35	23.117	30	17.249	7	17.4	85	17.4	82	17.4	82	17	90	17.4	93
22.214	30	24.672	70	18.331	593	18.3	50	18.4	95	18.4	70				
23.237	6	25.451	3	18.679	9	20.1	15	20.1	15	20.1	15	20	15	20.1	15
24.627	12	26.986	60	19.634	18	22.1	100	22.1	100	22.1	100	22	100	22.1	100
26.806	6	28.315	80	20.596	17	23.2	0.8	23.2	15	23.2	12				
28.215	14	29.783	50	23.72	278	24.7	1	24.7	0.5	24.7	0.5	25	10	24.7	10
28.822	8	31.415	90	24.793	10	28.3	50	28.3	55	28.3	55	28	55	28.4	55
29.477	4	33.795	20	25.531	13	31.3	34	29.6	1	29.6	1	30	1	29.6	0.5
29.695	8	34.087	20	25.998	1			31.4	35	31.4	35	31	35	31.4	35
31.415	14	34.981	40	26.287	18										

\* 引文 Reference PDF: 17094, 030156, 77-0114.

道对前驱物进行热处理, 可以全部转化为 AlOOH 图 3 中 1 2 3 4 号样品与文献 [8] (6号) 的差热分析比较可见, 明显含有 Al(OH)<sub>3</sub> 的吸热峰; 5号样品基本与文献 (6号) 一致。表 1 中 1 2 3 4 号样品的 X 衍射峰 ( $\theta$ ) 与参比相比较可知, 明显含有 Al(OH)<sub>3</sub> 的特征衍射峰 8.60, 9.40, 18.30; 5号样品明显不含 Al(OH)<sub>3</sub> 的特征衍射峰, 这与差热分析吻合。但峰强度与文献不一致, 这可认为是 AlOOH 的两种同素异形体  $\gamma$ -AlOOH 和  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 的相同峰位相互叠加所致。差热分析和 X 衍射分析, 充分证明通过热处理可使前驱物完全转化为 AlOOH 物相。

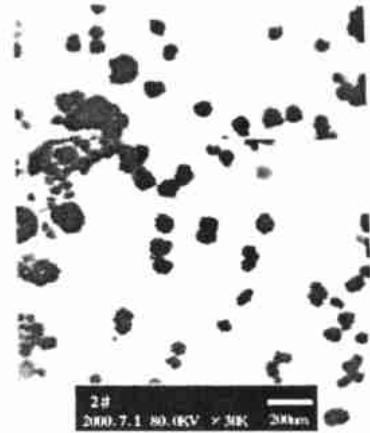


图 2 AlOOH 超细粒子的透射电镜照片 ( $\times 30000$ )

Fig. 2 AlOOH superfine powders under transmission electron microscopy ( $\times 30000$ )

### 2.3 制备条件对氢氧化铝溶胶稳定性的影响

溶胶-凝胶法 (Sol-Gel) 是制备超细粉体常用的方法之一。该法是将金属醇盐或无机盐类协调水解得均相溶胶后, 加入溶剂、分散剂、整合剂等形式无流动性水凝胶, 再于一定条件下转为均一凝胶, 最后得到超细化产物<sup>[9]</sup>, 其制备稳定溶胶的条件对纳米粒子的晶型、粒度、均匀度、纯度等都有较大影响, 以下研究 pH 值、反应物浓度、反应温度、反应时间、分散剂用量对溶胶稳定性的影响。

#### 2.3.1 pH 值对溶胶稳定性的影响

胶体的  $\xi$  电势反映了胶体的稳定性, 其值越大, 胶体越稳定。由图 4 可见, 当在其它条件相同的情况下, 溶胶的  $\xi$  电势随 pH 值降低而升高 (未经纯化), 当 pH 值接近 3.5 时,  $\xi$  电势达到最大值, 在 pH 值为 3.0~3.5 之间随 pH 值降低  $\xi$  值随之减小。当 pH 值小于 3 时, 铝以离子形态存在<sup>[10]</sup>。

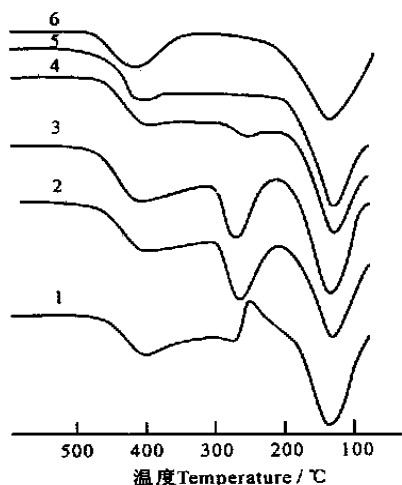


图 3 不同热处理样品的差热分析图

Fig. 3 DTA curves of AlOOH samples

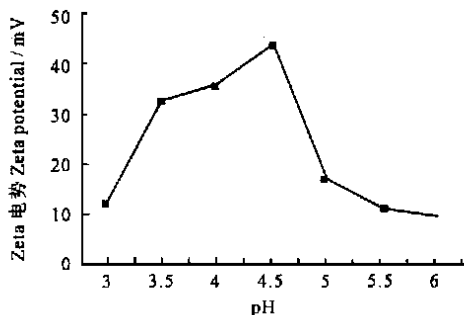


图 4 溶胶 pH 值-胶体 Zeta 电势关系图

Fig. 4 Colloidal pH-colloid Zeta diagram

#### 2.3.2 浓度对铝溶胶稳定性的影响

在酸度一定时, 胶体浓度对其粘度、 $\xi$  电势的影响较大。在一定的溶解度条件下, 随体系浓度的增加,

析出来的晶粒半径更小、更均匀, 更有利于形成胶体。图 5 可见, 在其它条件相同时, 体系的  $\xi$  电势随浓度的增大逐渐增大, 当达到 0.4 mol/l 时达到最大值, 再随浓度的增加而引起凝胶化。

#### 2.3.3 温度对胶体溶液稳定性的影响

温度或过冷度对胶粒形成的影响实际上归结于温度对核化速度及增长速率的影响。由图 6 可见, 在其它条件相同下, 80°C 以下制得的铝溶胶  $\xi$  电势随温度增大而增大。当温度为 80°C 时所制得的铝胶的  $\xi$  电势值最高, 超过 80°C 时又下降。因为温度继续升高, 发生小晶粒溶解大晶粒长大, 引起胶体稳定性下降。

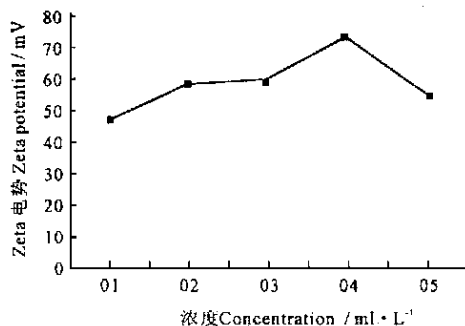


图 5 反应物浓度-胶体电势关系图

Fig. 5 Reactant concentration-colloid Zeta diagram

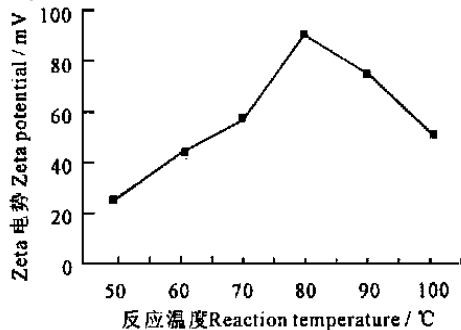


图 6 反应温度-胶体电势图

Fig. 6 Reaction temperature-colloid Zeta diagram

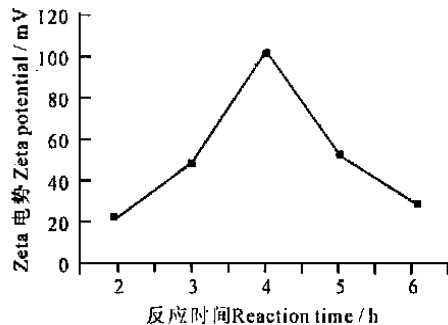


图 7 反应时间-电势关系图

Fig. 7 Reaction time-colloid Zeta Diagram

#### 2.3.4 胶溶时间对胶体溶液稳定性的影响

胶体的形成过程受热力学和动力学两方面的影

响,因而制备稳定的溶胶,在其它条件相同时,胶溶时间对胶体的稳定性也有影响,图7可见,随时间的延长稳定性逐渐增加,超过4h后稳定性又减小,最佳胶溶时间为4h左右。

### 2.3.5 分散剂用量对胶体稳定性的影响

加入高分子分散剂,可利用其空间位阻作用来提高溶胶的稳定性。图8可见,在其它条件不变时,胶体稳定性随分散剂浓度增加先减小后增加,达到一定值后又减小。这是由于低浓度时高分子分散剂起搭桥作用引起溶胶不稳定,随后溶胶粒子表面逐渐被高分子分散剂所覆盖,产生的空间稳定效应越发显著的原故。当达到0.3% (质量百分比,以 $\text{AlOOH}$ 溶胶体积计)后,又下降,可能是由于浓度的继续增大发生脱水效应而使稳定性减小。

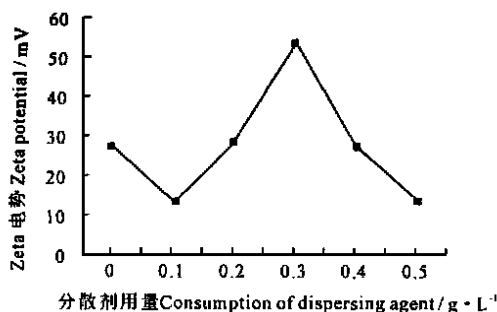


图8 分散剂用量 胶体电势图

Fig. 8 Dispersing agent consumption-collid Zeta diagram

## 3 结论

从 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 为原料,在pH值为3.5,溶胶浓度为 $0.4 \text{ mol/L}$ ,加入0.3%水溶性高分子分散剂,于 $80^\circ\text{C}$ 下胶溶4h,制得了稳定溶胶,后经5h $100^\circ\text{C}$ ~ $150^\circ\text{C}$ 热处理,得分散均匀的似球形、平均粒度为70nm左右的 $\text{AlOOH}$

### 参考文献

- 1 聂福德等. 超细粉体在液相中的分散性研究进展. 化工进展, 1996, (4): 24~28.
- 2 苗建国等. 多品种氧化铝的研究进展. 轻金属, 1997, (8).
- 3 杨清河等.  $\text{NaAlO}_2\text{-CO}_2$ 法制备拟薄水铝石过程中的转化机理. 催化学报, 1997, 18 (6): 478~482.
- 4 杨清河等.  $\text{NaAlO}_2\text{-CO}_2$ 法制备拟薄水铝石老化过程的研究. 石油学报, 1998, 14 (4), 24~29.
- 5 Willis W W, et al. US4202870.
- 6 王黎明. 超重力水热偶合法制备超细氢氧化铝的实验研究. 北京: 北京化工大学出版社, 1998.
- 7 Brown Neil. Manufacture of high-purity boemite dispersions. DE3840862.
- 8 矿物差热分析鉴定手册. 北京: 科学出版社, 1987. 115.
- 9 张喜梅等. 纳米材料制备研究现状及其发展方向. 现代化工, 2000, 20 (7): 13~15.
- 10 Brinker CJ, Scherer GW. Sol-Gel Science: the physics and chemistry of Sol-Gel processing. Boston: Academic Press Inc, 1990, 59~78.

(责任编辑: 蒋汉明)

## 阿根廷青年成功地从向日葵籽和黄豆中提取生物燃料

阿根廷青年毛罗·克努德森成功地从向日葵籽和黄豆中提取出燃料。这种燃料适用于各种燃油发动机,且对环境污染少,价格低廉,被认为是一种很有发展前途的替代性生物燃料。克努德森介绍说,他的这个实验已经在各种车辆上试用成功。他家的汽车使用这种被他称为“生物26#油”的燃料已安全行驶17000km。

22岁的克努德森出生于布宜诺斯艾利斯省的一个农牧生产者家庭,毕业于农牧学校,了解燃料对农村的重要性。他说,由于阿根廷是世界上向日葵和黄豆的重要生产和出口国,因此生产“生物柴油”的原料丰富,“生物柴油”的价格将只有目前农村用的普通柴油的一半,推广后农牧生产者将大大受益。

据报道,目前布宜诺斯艾利斯省的4个市已联合成立了一个集团,准备投资900万美元收购一家工厂专门生产“生物柴油”。他们计划采取以物换油的办法推广使用“生物柴油”,农民可以用2.5kg的向日葵籽换取1L这种生物柴油。

摘自《科学时报》2001年2月10日