



水热法合成 α -氧化铝空心微球

廖 华, 廖其龙, 王 辅

(西南科技大学 材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010)

摘要:以葡萄糖和硝酸铝为原料,采用水热法合成大小及壁厚可控的 α -氧化铝空心微球。通过扫描电子显微镜(SEM)、傅立叶红外光谱分析仪(FT-IR)、X射线衍射(XRD)、热分析(TG-DSC)等手段对合成产品进行表征。结果表明:得到的氧化铝空心微球分散性较好,可通过调节加入的葡萄糖浓度及硝酸铝量,得到大小及壁厚不同的氧化铝空心球,烧结温度对微球粒径大小影响不大,当烧结温度上升 900 $^{\circ}\text{C}$ 时,壳层结构由不定形态变为 γ - Al_2O_3 ,当烧结温度上升到 1 100 $^{\circ}\text{C}$ 时,可得到 α - Al_2O_3 氧化铝空心微球。

关键词:水热合成; α -氧化铝; 空心微球

中图分类号: TB383, TB34 **文献标志码:** A

文章编号: 1008-5548(2010)06-0014-04

Synthesis of α -alumina Hollow Micro-spheres by Hydrothermal Method

Liao Hua, Liao Qilong, Wang Fu

(School of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: The size and shell thickness-tunable hollow α -alumina micro-spheres were prepared by hydrothermal method and using glucose and aluminum nitrate as raw materials. The prepared samples were characterized by scanning electron microscopy (SEM), fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD) and thermal analysis (TG-DSC). According to the experiment, the as-prepared alumina hollow spheres were highly mono-dispersion. The size of alumina hollow spheres and shell thickness could be changed by adjusting the glucose concentration and the amount of aluminum nitrate. The temperature had little effect on the size of the hollow spheres. The shell structure changed from amorphous to γ - Al_2O_3 when the sintering temperature at 900 $^{\circ}\text{C}$. The α - Al_2O_3 hollow spheres were obtained when the sintering temperature was 1 100 $^{\circ}\text{C}$.

Key words: hydrothermal method; α -alumina; hollow micro-spheres

由于纳米或微米尺度空心球具有特殊的结构和潜

在的应用价值,而成为材料领域的研究热点。其明显的结构特征是有较大内部空间,同时具有密度低、特殊极性等特点,应用于催化剂^[1]、传感器^[2]、药物传输载体^[3]、填充物、化妆品、染料等领域。目前已有多种空心球结构的制备方法,如模板法、超声波法、LBL (layer-by-layer) 自组装法、喷雾干燥法及利用 Krikendall 效应等方法。通过这些方法已成功制备了 TiO_2 ^[4]、磁性 Fe_3O_4 ^[5]、 Au ^[6]、沸石- SiO_2 ^[7]、 ZnS ^[8]、 SnO_2 ^[9]、 CuO ^[10]、 CoSe ^[11] 等空心球。模板法是制备空心微米或纳米结构的主要方法,通过调节壳层的尺寸、结构及组成以满足各领域的需要。但是模板法制备存在步骤繁琐、反应时间较长等缺陷。水热法是在密封容器中,以水为溶剂,在一定温度及压力条件下进行的化学反应,一步合成前驱体,然后通过煅烧得到最终产物。Yan 等^[12]以 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$ 和 NH_4HCO_3 为原料在水热条件下反应生成空心碳酸锌前驱体球,经处理后最终制备了 ZnO 的纳米空心球。Ni 等^[13]以 NaH_2PO_2 作为磷源, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 作为镍源在水热条件下合成了 Ni_{12}P_5 纳米空心球。

氧化铝具有优异的物理、电学、热学、力学性能用于吸附剂、干燥剂、催化剂、和增强材料等。在表面防护层材料、光学材料、催化剂及其载体、半导体材料等方面的新应用对超细微纳米结构氧化铝材料提出了新的要求,如均匀尺度、高表面活性及其微孔结构。材料的性能不仅取决于微粒子的尺寸,还取决于粒子形状以及孔结构。空心球结构氧化铝比其他结构具有更优良独特的性质。目前关于氧化铝空心球的合成的报道均采用模板法, Liu 等^[14]以炭黑为模板,通过 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 包覆形成核壳结构的 $\text{C-Al}(\text{OH})_3$, 高温下除去炭黑内核,形成氧化铝空心球。Wang 等^[15]以 PS 改性微球为模板,一定温度下铝离子吸附,煅烧出去内核得到氧化铝纳米空心球。KATO T.等^[16]在高速搅拌装填下,使直径 0.2 μm 的氧化铝镍嵌于 20 μm 的聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 微球表面,最后通过烧结得到氧化铝空心微球。本文中用水热法合成氧化铝空心微球,以葡萄糖和硝酸铝为原料,通过芳构化及碳化共聚成球,最后高温下煅烧得到氧化铝空心微球。

收稿日期:2010-03-04,修回日期:2010-04-30。

基金项目:国家自然科学基金项目,编号:10476024;四川省科技厅应用基础研究项目,编号:2008JY0118。

第一作者简介:廖华(1985-),男,硕士研究生,主要从事功能材料研究。E-mail:phyalh@163.com。

通信作者:廖其龙(1965-),男,博士,教授,主要从事超细粉体及复合材料的研究与应用。电话:13981180075, E-mail:lql343@163.com。

1 实验

1.1 试剂与仪器

试剂:硝酸铝,分析纯,天津市耀华化学试剂有限责任公司;葡萄糖,分析纯,成都科龙化工试剂厂;无水乙醇,分析纯,成都科龙化工试剂厂;自制去离子水。

采用日本理学电机公司 D/max- 型 X 射线衍射 (XRD) 仪进行物相分析;采用英国 Leica Cambridge LTD 公司生产的 S440 型立体扫描电子显微镜 (SEM) 观测形貌;采用瑞士 METTLER-TOLEDO 公司 TG/SDTA851E 型热重分析仪对前驱体进行热分析 (TG-DSC);采用美国尼高力仪器公司生产 Nicolet-5700 型傅立叶红外光谱仪测试样品的红外吸收光谱 (FT-IR)。

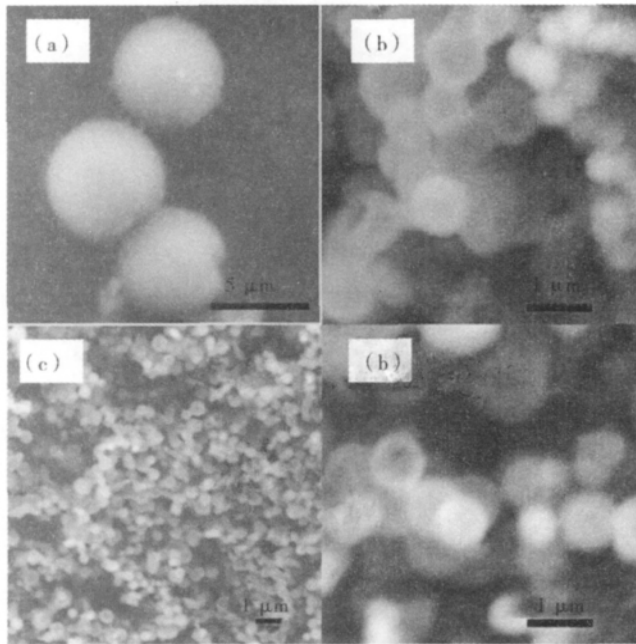
1.2 实验过程

将葡萄糖溶液和六水硝酸铝加入特氟龙反应釜中,密闭后在 180 $^{\circ}\text{C}$ 保温 8 h,将得到的红色凝胶状液体水冷至常温。然后将胶凝状液体在离心机中分离,并分别用无水乙醇和去离子水反复冲洗,得到褐色的沉淀物(前驱体)。将离心产物在 40 $^{\circ}\text{C}$ 干燥,将干燥的粉末以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率在马弗炉中加煅烧可得到氧化铝空心微球。

2 结果和讨论

2.1 形貌及结构表征

图 1 是葡萄糖浓度为 0.5 mol/L 制备的氧化铝空



(a)前驱体;(b)900 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧;(c)、(d)1100 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧。
图 1 葡萄糖浓度为 0.5 mol/L 时制备氧化铝空心微球的 SEM 图像

Fig.1 SEM images of alumina hollow micro-spheres prepared at concentration of glucose 0.5 mol/L

心微球各阶段样品的 SEM 图像。其中(a)为前驱体,其粒径大小为 3 μm , 颗粒分散性良好;(b)、(c)、(d)为升温到不同温度的产物,其粒径大小为 700 nm,由图 1(b)—(d)可以确定为空心球结构,其壳层壁厚为 100 nm。和前驱体的粒径相比较,其体积发生明显的收缩。在煅烧过程中,含碳的球体氧化生成气体,进而得到了氧化铝空心微球。由于宽松的碳骨架结构在煅烧时脱水氧化,其体积发生了很大程度的变化,同时吸附在前驱体的小颗粒在烧结过程中首先形成壳层,由于吸附层在煅烧时形成壳层结构,得到的空心球体表面较为光滑。由图 1(c)可以看到形成的球体较为分散。由图 1(b)、(d)可知:在不同的煅烧温度(900、1100 $^{\circ}\text{C}$)下,产物的粒径变化不大,说明不同煅烧温度对产物的颗粒大小影响不大。

图 2 为氧化铝空心微球的差热分析 (TG-DSC) 曲线。从 DSC 曲线可看出:在 210 $^{\circ}\text{C}$ 有微弱的吸收峰,是由于脱水所引起;在 350~500 $^{\circ}\text{C}$ 有明显的放热峰,其失重率大约是 50%,这是由于在前驱体外层存在大量的氢氧根和烷基根基团且熔点较低,在此温度段逐渐被氧化,生成气体所致。在 500~750 $^{\circ}\text{C}$ 有明显的放热峰,其失重率大约为 46%,这是由于前驱体形成的芳香烃环在此温度下被氧化发生分解。在接近 900 $^{\circ}\text{C}$ 仍有微小的吸热峰出现,这是由于在此温度下氧化铝空心球的发生相转变并且所形成壳层比较薄所导致。

图 3 是在不同温度下氧化铝空心微球样品的 XRD 谱图。可以看出:前驱体在 40 $^{\circ}\text{C}$ 时烘干后(谱线 a),谱线中出现氢氧化铝的衍射峰,可知在水热状态下前驱体中有氢氧化铝生成。当前驱体经 750 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧后(谱线 b),谱线上未出现明显的衍射峰,可知此时氧化铝结构为无定型结构;经 900 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧后(谱线 c),图衍射峰与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衍射峰相一致,可知氧化铝在此温度下转变为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$;当温度上升到 1100 $^{\circ}\text{C}$ (谱线 d),衍射峰与 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的衍射峰完全一致,可知此时氧

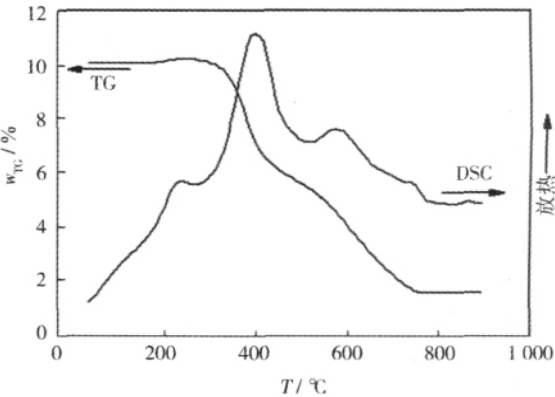


图 2 氧化铝空心微球的 TG-DSC 曲线
Fig.2 TG and DSC curves of alumina hollow micro-spheres

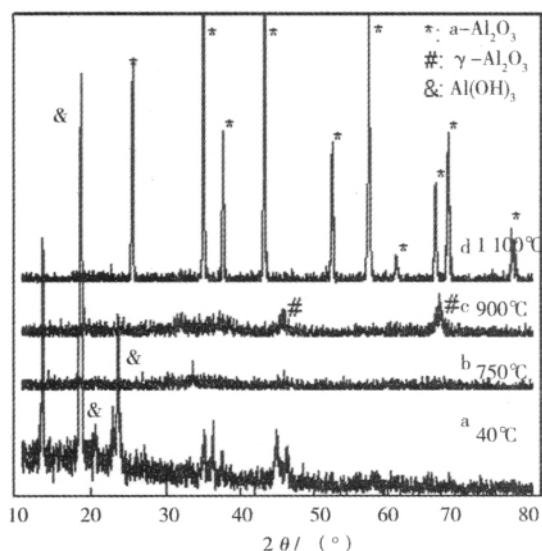


图 3 不同煅烧温度下氧化铝空心微球样品的 XRD 谱图

Fig.3 XRD patterns of alumina hollow micro-spheres sintered at different temperatures

化铝的结构完全转变为 α - Al_2O_3 。

图 4 是前驱体和氧化铝空心微球样品的红外吸收光谱 (FT-IR) 谱。由文献^[14]可知:氧化铝空心球的红外吸收峰在 $700\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 之间。由谱线 a 可以明显看到有氧化铝的吸收峰,而且并未存在其他的吸收峰,可知得到的氧化铝空心球样品纯净无杂质。谱线 b 为前驱体的红外吸收光谱,在 1720 、 1640 cm^{-1} 存在较强吸收峰,由于 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}=\text{C}$ 键伸缩振动所引起的,吸收峰 1460 cm^{-1} 表明存在 COO^- ,在形成这些键的同时铝离子可以与其发生反应或者以静电吸附的方式存在。根据 $800\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 的吸收谱带,可知有 CH_2 的长链形成,在前驱体的外层形成交联链状结构使水热状态下生成的氢氧化铝吸附其中。而在 $1000\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰是由于 $\text{C}-\text{OH}$ 伸缩和 $\text{O}-\text{H}$ 键振动引起的,通过脱水反应而残留的 OH 和 CHO 基团以共价键的方式在碳骨架上,使其具有较好的亲水性和稳定性,大量的铝离子可以吸附之上。 3434 cm^{-1} 处的吸收峰对应吸附水 $\text{O}-\text{H}$ 的伸缩振动。

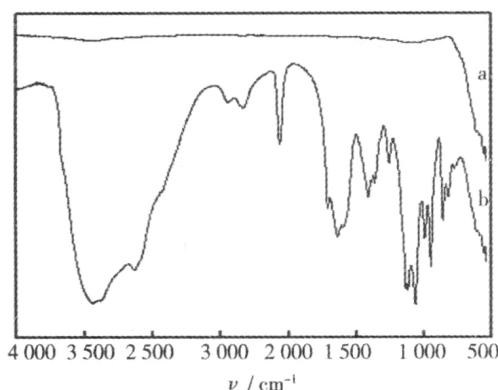
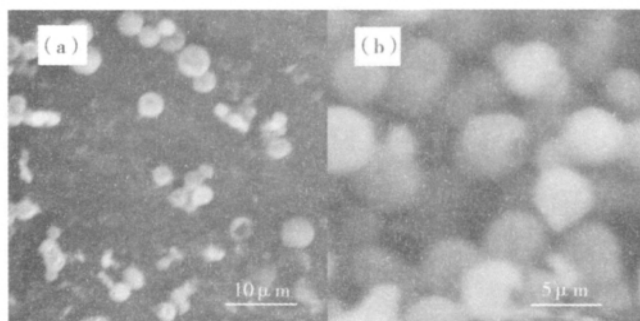


图 4 前驱体和氧化铝空心微球样品的 FT-IR 谱图

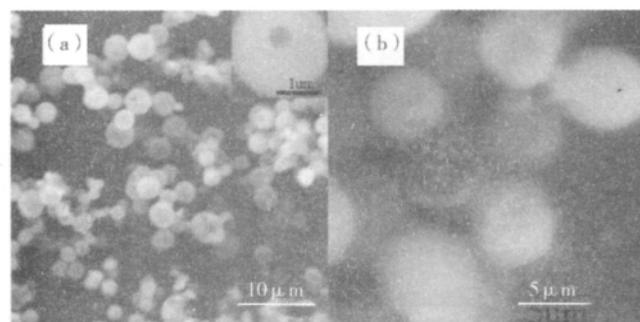
Fig.4 FT-IR spectra of precursor and alumina hollow micro-spheres

2.2 反应物浓度对空心微球的影响

葡萄糖溶液的浓度不同和加入硝酸铝量不同所制得的氧化铝空心球粒径大小也不同。从图 1 可以看出:当葡萄糖浓度为 0.5 mol/L 时,加入的硝酸铝为 1.0 g ,其颗粒粒径大小为 700 nm ,壁厚为 100 nm 。当葡萄糖浓度为 0.8 mol/L ,加入的硝酸铝为 1.6 g 时,其颗粒粒径大小为 $2\text{ }\mu\text{m}$,壁厚为 150 nm (图 5);而当葡萄糖浓度为 1 mol/L ,加入的硝酸铝为 2.0 g 时,其粒径大小为 $3\text{ }\mu\text{m}$,壁厚为 200 nm (图 6)。由此可知:当加入当葡萄糖和硝酸铝浓度的增加,得到的氧化铝空心微球的粒径也逐渐增大,其壳层厚度也逐渐在增加,因此可以通过调节反应物加入量,来调节所得到空心球的大小及壁厚。



(a)900 °C煅烧;(b)1100 °C煅烧。

图 5 葡萄糖浓度为 0.8 mol/L 时制备氧化铝空心微球的 SEM 图像Fig.5 SEM images of alumina hollow micro-spheres prepared at concentration of glucose 0.8 mol/L 

(a)900 °C煅烧;(b)1100 °C煅烧。

图 6 葡萄糖浓度为 1 mol/L 时制备氧化铝空心微球的 SEM 图像Fig.6 SEM images of alumina hollow micro-spheres prepared at concentration of glucose 1 mol/L

2.3 氧化铝空心微球的生长机理分析

根据以上分析,我们推断氧化铝空心微球的生长机理由图 7 所示。类似于一定浓度的葡萄糖溶液在水热状态下,当温度高于普通的苷化温度时发生碳化及芳构化作用从而形成胶体碳球^[17]。首先,当葡萄糖溶液的浓度达到一定的临界值时,水热状态下形成较小的单个的内核。随着时间的增加,分子间发生脱水反应及交联反应生成线状和枝状的低聚物, Al^{3+} 与低聚物的羟基发生络合反应。进一步的碳化形成了铝-碳复

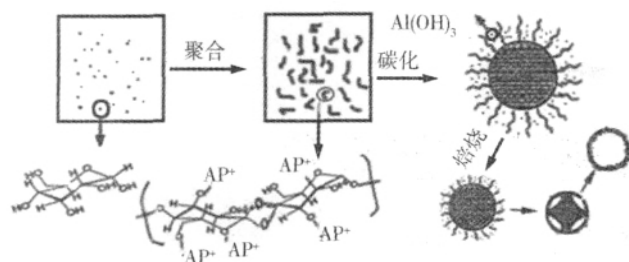


图7 氧化铝空心微球的合成示意图

Fig.7 Schematic illustration of synthesis of alumina hollow micro-spheres

合微球,同时在水热状态下生成的氢氧化铝吸附在球体表面以及内部(图1(a)所示)。在微球的煅烧过程中,由于表面的链状层被氧化及吸附的氢氧化铝发生相转变,球体缩小并逐步在表面形成氧化铝壳层,由热分析第一阶段失重也可知表面存在大量线状或枝状低聚物形成的链状层。随着温度增加,内部形成的芳香环逐渐被氧化,同时内部络合物中的铝离子被氧化,壳层逐渐生长直至尺寸不再发生明显变化。但球体内部的碳继续被氧化直至完全去除。在除去支撑物的过程中,由于产生气体,壳层会留下一定的孔洞(如图6(a)所示)。

3 结论

以葡萄糖和硝酸铝为原料,在水热状态下一步成球,然后煅烧除去内部支撑物得到 α -氧化铝空心微球。球体具有明显的空心球结构,且较为分散,球径在700~3 000 nm之间,壳层壁厚为100~300 nm,可通过调节加入的葡萄糖浓度及硝酸铝量,得到大小及壁厚不同的氧化铝空心微球。煅烧温度对氧化铝空心微球粒径大小的影响不大。由红外分析可知:得到的氧化铝空心微球无其他杂质组分。氧化铝空心微球在900 $^{\circ}\text{C}$ 转变为 γ - Al_2O_3 晶型,在1 100 $^{\circ}\text{C}$ 时晶型转变为 α - Al_2O_3 。

参考文献(References):

[1] KIM Sang-wook, KIM Min-suk, LEE Wha-young, et al. Fabrication of hollow palladium spheres and their successful application to the recyclable heterogeneous catalyst for suzuki coupling reactions [J]. Journal of the American Chemical Society, 2002, 124: 7 642-7 643

[2] ZHAO Qingrui, GAO Yang, BAI Xue, et al. Facile synthesis of SnO_2 hollow nanospheres and applications in gas sensors and electrocatalysts[J]. European Journal of Inorganic Chemistry, 2006(8): 1 643-1 648

[3] CHEN Jianfeng, DING Haomin, WANG Jiexin, et al. Preparation and

characterization of porous hollow silica nanoparticles for drug delivery application [J]. Biomaterials, 2004, 25: 723-727

- [4] CHEN Giachi, KUO Chengyu, LU Shihyuan. A general process for preparation of core-shell particles of complete and smooth shells[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2005, 88: 277-283
- [5] CARUSO F, SPASOVMARINA A, ANDREI S, et al. Magnetic nanocomposite particles and hollow spheres constructed by a sequential layering approach [J]. Chemistry of Materials, 2001, 13:109-116
- [6] LIANG Zhijian, ANDREI Susha, CARUSO Frank. Gold nanoparticle-based core-shell and hollow spheres and ordered assemblies thereof[J]. Chemistry of Materials, 2003, 15: 3 176-3 183
- [7] RHODES Katja H, DAVIS Sean A, CARUSO Frank, et al. Hierarchical assembly of zeolite nanoparticles into ordered macroporous monoliths using core-shell building blocks [J]. Chemistry of Materials, 2000, 12: 2 832-2 834
- [8] AIEJANDEO Wolosiuk, ARMAGAN Onur, BRAUN Paul V. Double direct templating of periodically nanostructured ZnS hollow microspheres [J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127: 16 356-16 357
- [9] ZHONG Ziyi, YIN Yadong, GATES Byron, et al. Preparation of mesoscale hollow spheres of TiO_2 and SnO_2 by templating against crystalline arrays of polystyrene beads[J]. Advanced Materials, 2000, 12: 206-209
- [10] XU Longshan, CHEN Xiaohua, WU Yurong, et al. Solution-phase synthesis of single-crystal hollow Cu_2O spheres with nanoholes [J]. Nanotechnology, 2006, 17: 1 501-1 505
- [11] YIN Yadong, RIOUX Robert M, ERDONMEZ Can K, et al. Formation of hollow nanocrystals through the nanoscale kirkendall effect[J]. Science, 2004, 304: 711-714
- [12] YAN Chenglin, XUE Dongfeng. Polyhedral construction of hollow ZnO microspheres by CO_2 bubble templates[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 431: 241-245
- [13] NI Yonghong, TAO Ali, HU Guangzhi, et al. Synthesis, characterization and properties of hollow nickel phosphide nanospheres[J]. Nanotechnology, 2006, 17: 5 013-5 018
- [14] LIU Runjing, LI Yanjv, ZHAO Hua, et al. Synthesis and characterization of Al_2O_3 hollow spheres [J]. Materials Letters, 2008, 62: 2 593-2 595
- [15] WANG Yenwen, TSENG Wenjea J. A novel technique for synthesizing nanoshell hollow alumina particles[J]. Journal of The American Ceramic Society, 2009, 92(S1): S32-S37
- [16] KATO T, USHIJIMA H, KATSUMATA M. Fabrication of hollow alumina microspheres via core/shell structure of polymethylmethacrylate/alumina prepared by mechanofusion [J]. Journal of Materials Science, 2002, 37: 2 317-2 321
- [17] SUN Xiaoming, LI Yadong. Colloidal carbon spheres and their core/shell structures with noble-metal nanoparticles [J]. Angewandte Chemie-international Edition, 2004, 43(5): 597-601