

水热温度对纳米 AlOOH 成核机理及界面模型的影响

郝保红^{1,2,3}, 向 兰², 方克明³

(1. 北京石油化工学院 机械工程系, 北京 102617; 2. 清华大学 反应工程系, 北京 100084;

3. 北京科技大学 冶金与生态工程学院, 北京 100083)

摘要: 用微观结晶理论解释提高水热温度时出现的纳米 AlOOH 形貌“逆转”现象,指出升高温度对纳米 AlOOH 晶体生长速率所具有的“双重”作用;分析温度的改变所引起的体系能量起伏,探讨温度变化直接引起生长基元变化,从而改变成核的机制,最终导致晶体形貌改变的实质。结果表明:温度的提高激发新的晶核形成,诱导新的生长基元出现,改变原来的界面生长模型,从而彻底改变了晶体生长机制。

关键词: 水热法; 纳米晶体; 成核机理; 界面模型

中图分类号: TG174 文献标志码: A

文章编号: 1008-5548(2010)05-0025-04

Effect of Hydrothermal Temperature on Nucleation Mechanism and Interface Model of AlOOH Nano-particles

Hao Baohong^{1,2,3}, Xiang Lan², Fang Keming³

(1. Department of Mechanical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617; 2. Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084; 3. School of Metallurgical & Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: In order to explain the phenomenon of morphotropic reversion of AlOOH nano-crystalline appeared during the hydrothermal process, the micro-crystalline theory was used to research the effect of hydrothermal temperature on morphology. It was pointed out that the increasing temperature profound a dual role in growth rate of AlOOH nano-crystalline. The energy fluctuations of the system caused by temperature was analyzed, and the substance that the change of temperature caused the different of growth primitive of crystal and nucleation mechanism and then led to the change of morphology of AlOOH nano-crystalline was discussed. The results showed that the increasing temperature activated the information of new nucleates and induced the new growth primitive of crystal and changed the model of interface growth of crystal and then transferred the growth mechanism of crystals thoroughly.

Key words: hydrothermal; nano-crystalline; nucleation mechanism; interface model

收稿日期: 2009-12-15, 修回日期: 2010-02-05。

第一作者简介: 郝保红(1962-), 女, 博士, 副教授, 研究方向为纳米材料的研制与开发应用。电话: 13693128830, E-mail: haobaohong881110@yahoo.com.cn。

在晶体生长过程中,影响晶体生长的因素有很多,既包括内因(晶体结构),又包括外因(pH 环境、温度、过饱和度)等因素,其中温度的影响最为复杂。首先,温度可以改变晶体生长各个过程的激活能;其次,温度可以影响晶体的生长习性和质量^[1]。温度不同则生长基元不同,有利生长基元也不同,导致结晶机制不同。而不同的结晶机制将导致界面模型的不同,从而最终形成的产物形貌也就不同。一般在较低温度下,生长速度缓慢,结晶过程主要由表面反应控制;在较高温度下,晶体生长速度加快,扩散逐渐成为控制步骤。但是进一步提高温度时,由于新的晶核的形成,则会导致晶体生长速度的减慢,有时还会出现结晶形貌的改变。

在前期的研究工作^[2-3]中发现:在较高温度下,纳米 AlOOH 出现的结晶形貌发生的“逆转”现象。本文中结合结晶理论和生长基元模型,解释出现这种现象的成因。

1 水热温度对纳米 AlOOH 形貌的影响

在前期工作中,基本掌握了水热温度对 AlOOH 晶体生长的影响^[2];在温度达到 140 °C 以上时,水热结晶产物就可以形成 AlOOH 晶体。进一步提高水热温度时,不仅会减慢晶须的生长速度,而且还会导致结晶形貌发生的“逆转”现象。图 1 是不同水热温度条件下纳米 AlOOH 结晶的高分辨透射电镜(HRTEM)图像。由图可见:温度较低时,晶须长短比较均匀。随着温度升高,则出现了长短不一的情况,说明提高温度之后,有新的晶核形成,因此水热结晶在温度控制时符合“溶解-结晶”机制。

另外,随着水热温度的提高,晶粒中除不断出现新的晶核外,还出现了新晶核附着在晶粒上成长的情况,使得晶体由一维尺度转向二维方向生长。200 °C 以后,出现了新的片状晶核,发生了形貌的“逆转”现象,这时,晶粒间的横向兼并现象比较普遍,整体形貌由须状向片状转变。进一步升高温度时,晶须又具备了一维继续成长的“动能”,出现了晶粒与晶粒在一维方向的桥联。

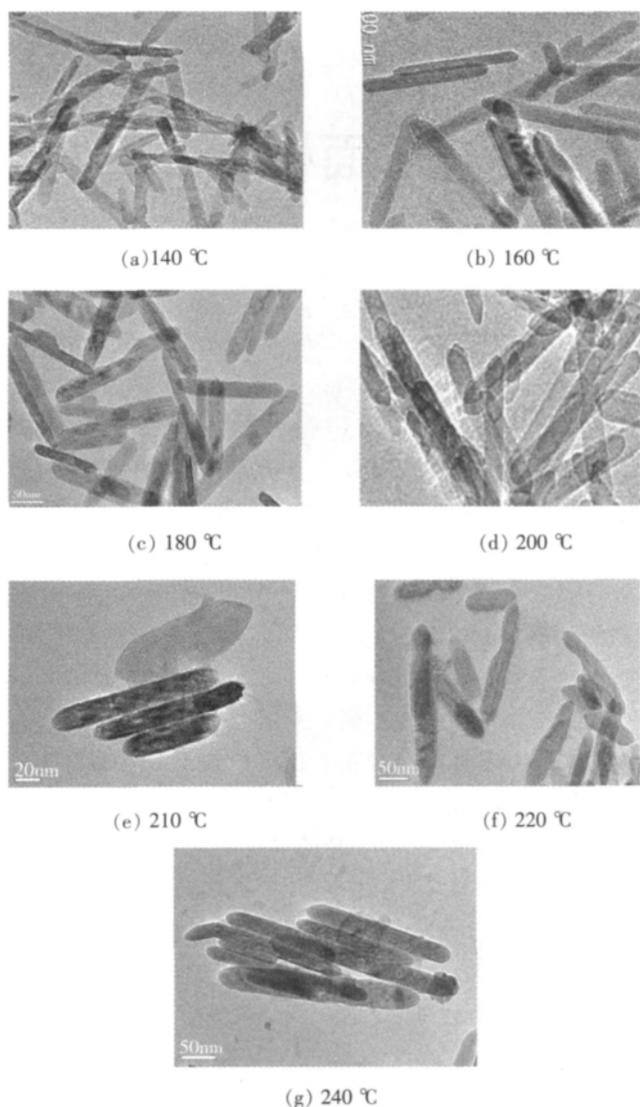


图 1 不同水热温度下合成的纳米 AlOOH 晶体高分辨透射电镜 (HRTEM) 图像

Fig. 1 HRTEM images of nano-meter AlOOH particles prepared under different hydrothermal temperature

2 结晶热力学分析

根据晶体生长理论可知:随着温度的升高,水分子运动加剧,水溶液的有序程度逐渐下降。所以,温度升高具有“双重”作用:一方面在激发晶粒长大的“潜能”;另一方面也在消耗体系中原有的可供晶粒长大的“动能”。因此,晶粒生长的驱动力受这两方面力量的竞争,在结晶过程中形成了能量起伏。能量起伏的结果直接导致了晶体生长速度的下降。特别是进一步提高温度时,还会出现形貌的“逆转”现象。表明在此时的温度条件下,晶体生长的“潜在”晶面被激发出来,一些高指数的晶面得以显露。

此外,温度改变还可能引起晶体生长介质环境,如流体密度、黏度、扩散系数等性质的改变。升高温度实际上是增加了溶解度,降低了体系的过饱和度,从而间接影响了晶体生长机制及生长形态。资料表明:

随着温度和压力的提高,还会引起晶胞常数的改变。计算结果表明^[3]:提高温度使得晶胞在 a 、 b 、 c 轴均有扩展,特别是在 b 轴增加特别明显。因为 γ -AlOOH 为层状化合物, b 轴层间距在高温、高压作用下增大,晶胞体积增大,导致晶体密度降低,从而影响原子之间或离子之间以及生长基元之间的键联的改变,从而发生生长速度的停滞或形态的逆转。

3 成核机理

图 2 为不同水热温度下合成的纳米 AlOOH 单粒晶体的 HRTEM 图像。由图可见:升高温度可以导致晶体生长实现从晶须到片状再到粒状的全过程演变。这一结果不但反映了水热结晶过程是“溶解-结晶”的动态平衡。而且还表明:晶体在结晶过程中经历了“溶解-结晶-再溶解-再结晶”的反复过程。新的晶核不断形成,旧的晶核不断溶解。

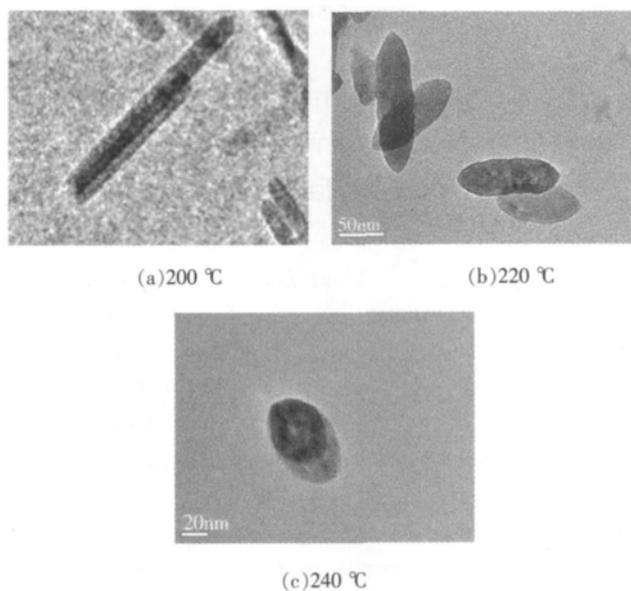


图 2 不同水热温度下合成的纳米 AlOOH 单体的 HRTEM 图像
Fig. 2 HRTEM images of single AlOOH particle prepared under different hydrothermal temperature

由结晶理论可知:每一个温度下都有不同的稳定生长基元。只要温度发生改变,就会出现新的晶核和新的生长基元,在能量足够时,新的晶核就会成为具有高稳定能的优势生长基元,而不同的生长基元可以导致不同的最终生长形态。提高温度时出现的晶体结晶形貌发生“逆转”的情况表明:在高温下有新的双聚体的优势生长基元形成。由前期研究的结论可知^[4]:形成双聚体是结晶形态呈片状的前提,形成三聚体是结晶形态呈一维片状生长的必要条件。而形成四聚体才有可能结晶成三维颗粒形态。

水热条件下的结晶机制是“溶解-结晶”机制。所以,当温度较低时,晶体生长是以晶核形成后的扩散

机制为主导;当温度升高时,晶体的生长又以成核机制为主导。于是,新的晶核不断形成,原有的 AlOOH 晶粒也会由于颗粒之间的碰撞以及颗粒与器壁、搅拌翅之间的碰撞而破裂,晶体的一维生长停止,二维片状模式形成,即在原有晶种表面继续二维方向的结晶并沿平面展开。特别是当温度进一步升高时,AlOOH 结晶还会呈现“爆炸式”成核机制,晶核突变增加,粒度变小,晶体直接以各向同性方式长大成粒状。该过程一般在温度很高、溶液过饱和度很大的条件下才能发生。当饱和度被消耗殆尽或继续升高温度时,粒状成核机制退出,成核“潜能”减弱,生长“动能”增加,于是晶体的一维生长又重新上升为主要控制机制。这时,溶液分解出来的 $Al(OH)_3$ 起到了粘结剂的作用,将絮团中的各个晶粒胶结在一起,形成了坚实的团聚物。于是,晶须得以进一步生长(图 1(g))。

4 结晶界面模型的变化

从界面模型理论可知:影响结晶的许多状态函数都与温度有关,改变温度将会影响晶体生长体系中各个不同的物理量,而这些物理量对晶体结晶习性的影响程度各不相同,所以温度的变化会导致晶体生长形态的变化。

1951 年,Burton、Cabrera 和 Frank 发表 BCF 理论^[4]认为:当晶体生长温度低于某临界温度时,晶面在原子层次上是平坦面,只存在少量台阶面(图 3);当晶体生长温度大于临界温度时,棱边自由能消失,晶面变得粗糙,表明晶面由低于临界温度时的生长速率较低的指数级二维成核生长变为生长速率较快的无能垒线性生长^[5]。因此,当温度较低时,界面为光滑的界面模型,晶体以一维须状生长;当温度升高时,界面变为粗糙的界面模型,晶体按自由能最低原则成长为二维片状或三维块粒状。

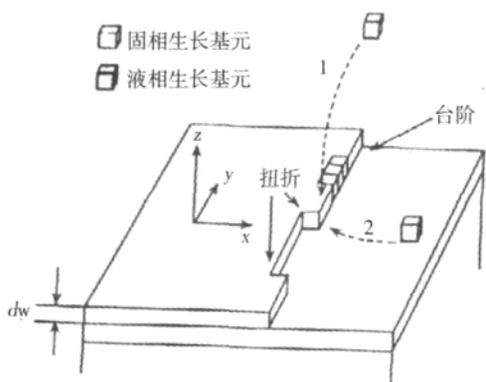


图 3 界面模型中的台阶与扭折
Fig. 3 Steps and kinks in interface model

5 水热条件下的 γ -AlO(OH) 晶体的形成

在水热合成 $Al(OH)_3$ 过程中, $Al(OH)$ 有 3 种同质变体,能够生成薄姆矿(Boehmite, γ -AlO(OH)),而形成薄姆矿 γ -AlO(OH) 晶粒的关键在于 Al^{3+} 的三聚体 $[Al_3(OH)_9(OH_2)_4]^0$ 和 Al^{3+} 单体 $[Al(OH)_3(OH_2)_3]^0$ 之间的氧基桥联反应。 γ -AlO(OH) 形成过程见图 4,图 5 为其结构示意图。

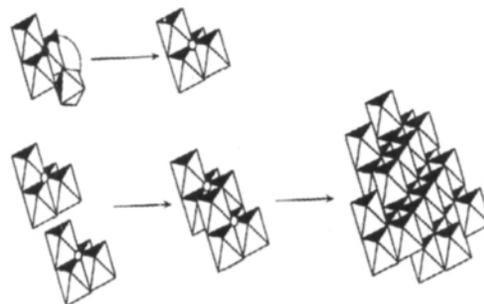


图 4 γ -AlO(OH) 的形成过程示意图
Fig.4 Schematic diagram of the formation of γ -AlO(OH)

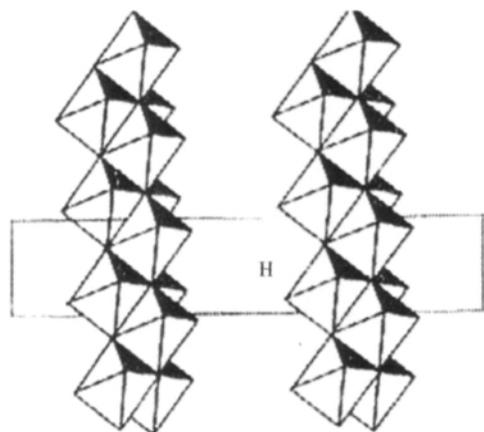


图 5 γ -AlO(OH) 的结构模型
Fig. 5 Structure model of γ -AlO(OH)

实验表明^[6]:在水热温度 140 °C 以上时, $Al(OH)_3$ 中的六连环就开始解体,形成更加稳定的 Al^{3+} 的三聚体 $[Al_3(OH)_9(OH_2)_4]^0$,这个中性三聚体 $[Al_3(OH)_9(OH_2)_4]^0$ 可与一个中性的 Al^{3+} 单体 $[Al(OH)_3(OH_2)_3]^0$ 反应生成一个 Al^{3+} 的四聚体 $[Al_4(OH)_{12}(OH_2)_5]^0$ 。该四聚体通过一系列的氧基桥联反应,形成一个具有扭折结构的晶核 $[Al_4O(OH)_{10}(OH_2)_5]^0$,然后通过一系列的羟基和氧基桥联反应,形成薄姆矿 AlO(OH) 晶粒。水热条件下形成四聚体的反应过程见图 6。

在稀溶液环境下, Al_3-OH 的酸性和温度决定了上述反应的能否进行,酸性和温度越高,反应越容易进行。

6 结论

1) AlOOH 晶须在水热过程中的晶体生长表现出择优取向,导致的形态“逆转”现象,说明在结晶过程

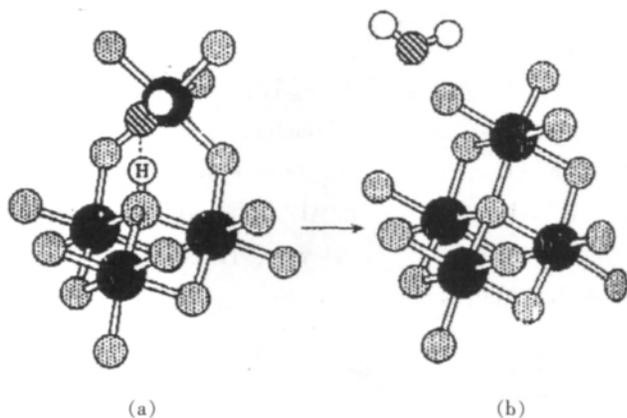


图 6 水热条件下 γ -AlO(OH) 四聚体的形成过程
Fig. 6 Formation process of γ -AlO(OH) polymer under hydrothermal condition

中是受溶液的浓度和温度等条件因素的控制,结晶形态在动态地发生着变化。具体表现为:提高水热温度,会使某一方向的结晶生长变得越来越缓慢,甚至于出现了针状向片状的逆向生长的情况。表明高指数的晶面显露出来,占据了生长的主导地位。一方面可以选择一个合适的水热温控条件来避开晶体生长的缓慢期,从而提高制备效率;另一方面也可以通过提高温度,调整晶体适度地向二维方向拓展,从而制备出所需要的各种形貌的 AlOOH 晶粒。

2) 制备晶须过程中的这种形态“逆转”现象表明:结晶的生长基元是温度的状态函数,温度不同则生长基元不同。低温下易生成层错的三聚体导致一维生长,较高温度下随着体系饱和度的减低,易形成双聚

体从而发展成片状形貌。低温下结晶界面模型为光滑型的,较高温度下则为粗糙型的。

3) 在较低温度下,晶体生长速度缓慢,结晶过程主要由表面反应控制;在较高温度下,晶体生长速度加快,扩散逐渐成为控制步骤。进一步提高温度时,提高温度之后激发的新的晶核的形成,以及新生长基元的出现,改变了界面生长的模型,导致了晶体机制的改变,是结晶形貌出现“逆转”的根本原因。

参考文献 (References):

- [1] 施尔畏. 水热结晶学[M]. 北京: 科学出版社, 2004: 30
- [2] 郝保红, 向兰, 方克明. 氧化铝晶须增强铝基复合材料的应用前景[J]. 新材料新工艺, 2006, 6(2): 42-45
- [3] 柳强. γ -AlOOH 水热定向生长形态的分子模拟研究[D]. 北京: 清华大学, 2009
- [4] 郝保红, 方克明, 向兰, 等. 添加剂对水热过程中纳米 AlOOH 晶体生长形态的影响[J]. 中国粉体技术, 2009, 15(3): 45-47
- [5] CHANDRADASS J, BAE D S, BALASUBRAMANIAN M. Synthesis and characterization of sol-gel alumina fiber by seeding alpha-alumina through extended ball milling[J]. Materials and Manufacturing Processes, 2008, 23(8): 786-790
- [6] BURTON W K, CABRERA N, FRANK F C. The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces[J]. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1951, A 243: 293-358
- [7] 郝保红, 方克明, 向兰. 水热制备纳米 AlOOH 颗粒的工艺优化 SEM 分析[J]. 新技术新工艺, 2008(12): 95-97
- [8] 郝保红, 方克明, 向兰. 水热制备纳米 AlOOH 晶须的条件控制形貌 TEM 分析[J]. 新技术新工艺, 2009(1): 67-69
- [9] 郝保红, 方克明, 向兰. 前躯体对纳米 AlOOH 水热制备过程中团聚的影响[J]. 中国粉体技术, 2009, 15(5): 68-71

2011 年《硅酸盐通报》征订启事 (邮发代号 80-774)

《硅酸盐通报》是中国硅酸盐学会和中材人工晶体研究院共同主办的有关无机非金属材料领域的综合性学术期刊。刊登内容涉及陶瓷、水泥、玻璃、耐火材料、混凝土、无机涂层、无机半导体、玻璃钢/复合材料、人工晶体及非金属矿等多个领域,报道陶瓷材料、磁性材料、功能材料、纳米材料、生物材料等新型材料的研究、制备、性能、设计、应用、化学分析、性能测试方法及其相关设备等方面具有创造性、高水平的最新研究成果,为促进国内外无机材料领域的学术交流搭建互动平台。

《硅酸盐通报》是中文核心期刊,被美国化学文摘(CA)检索收录,是《中国期刊网全文数据库》和《万方数据库》的收录期刊,在国内外无机非金属材料行业具有重大影响。

《硅酸盐通报》为双月刊,大 16 开,每期约 30 万字,2011 年单价 50 元/期,全年 6 期共 300 元,邮发代号 80-774。全国各地邮局均可订阅,也可通过银行或邮局汇款向本编辑部订购。

欢迎广大从事和关注无机材料事业的科研、教学、设计、试验、生产和应用等方面的大专院校、科研院所、科研管理部门、相关公司、厂矿、各类图书馆、文献中心订阅。

1. 银行汇款:收款单位:北京中材人工晶体研究院有限公司

开户银行:工行管庄分理处

帐号:0200006809006830924

2. 邮局汇款:地址:北京 733 信箱《硅酸盐通报》编辑部

邮编:100018

电话:010-65494890(杨小姐);65492968

传真:010-65493320

网址: <http://www.jtxb.cn>

E-mail: gsytb1982@126.com