

勃姆石 AlOOH 纳米管的合成与表征

吕建刚¹ 张娟² 丁维平² 沈彬^{*1} 郭学锋^{*2}

(¹东南大学化学化工学院, 南京 210096)

(²南京大学化学化工学院, 南京 210093)

关键词: 勃姆石; 氧化铝; 纳米管; 水热合成

中图分类号: O614.3¹ O611.4 文献标识号: A 文章编号: 1001-4861(2007)05-0897-04

Synthesis and Characterization of Boehmite AlOOH Nanotubes

LU Jian-Gang¹ ZHANG Juan² DING Wei-Ping² SHEN Bin^{*1} GUO Xue-Feng^{*2}

(¹School of Chemistry and Chemical Engineering, Southeast University, Nanjing 210096)

(²School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract: Boehmite AlOOH nanotubes were synthesized by a facile hydrothermal method in the presence of sodium dodecyl sulfate (SDS). Structure and morphology of the nanotubes were characterized by XRD, TEM, FTIR, TG and N₂ adsorption-desorption. The results showed that the obtained nanotubes had crystalline walls and outer diameters from 10 to 20 nm with length up to 300 nm. A possible formation mechanism of nanotubes from lamellar precursors of organic-inorganic composite was proposed.

Key words: Boehmite; alumina; nanotube; hydrothermal synthesis

一维无机纳米管材料的合成是目前材料化学的研究热点^[1,2]。鉴于氧化铝在催化及吸附等方面的广泛应用,对氧化铝纳米管的制备有很多报道。如有文献报道采用无模板方法,从无机铝源或氢氧化铝溶胶出发水热合成 AlOOH 管^[3,4],方法简单,但有片状或颗粒状产物与纳米管并存。Huang 与 Xiao 等报道了利用氧化锌纳米棒或多孔氧化铝薄膜等作为硬模板制备氧化铝纳米管^[5,6],方法巧妙,但操作复杂,不可能实现宏量制备,且合成后需要用化学方法去除模板。考虑到在催化、吸附领域的应用,适合宏量制备氧化铝纳米管的方法应该是软模板方法,如 Cheng 等^[7]使用十六烷基三甲基溴化胺(CTAB)表面活性剂,合成层状化合物 NH₄Al(OH)₂CO₃,再经过卷曲处理获得纳米管状样品,经高温处理最终获得 α -Al₂O₃ 纳米管。Lee 等^[8]从铝的醇盐出发利用多种表

面活性剂水热制备出 AlOOH 和 Al₂O₃ 纳米管,但产物中有很多片状物共存。Kuang 等^[9]利用 CTAB 为模板水热合成的 AlOOH 纳米管与 Lee 等的结果类似。最近,Qu 等^[10]以十二烷基磺酸钠为模板水热合成了形貌比较均一的无定形的氢氧化铝纳米管,不过在他们的合成过程中模板剂直接参与反应,获得的氢氧化铝纳米管含有难脱除的模板剂,经过 500 °C 焙烧处理,结构仍为无定形,且纳米管的形貌已遭到破坏。

本工作利用阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠为辅助模板,硝酸铝为铝源,尿素为沉淀剂,按照层状卷曲机理,细致控制合成参数,利用辅助模板获得片状氢氧化铝前体,在混合溶剂中水热处理后成功制备了形貌较均一,管壁晶化,不含有有机模板剂的勃姆石 AlOOH 纳米管。该纳米管的形貌具有很好的稳定性,经过 600 °C 焙烧处理后,管状结构基本保持,

收稿日期:2006-11-13。收修改稿日期:2007-01-24。

国家自然科学基金(No.20403008,20673054)资助项目。

*通讯联系人。E-mail:binshen2000@hotmail.com, guoxf@nju.edu.cn

第一作者:吕建刚,男,26岁,硕士研究生;研究方向:氧化物纳米管的制备与性能研究。

有很大的比表面积。应用 XRD, TEM, FTIR, TG 和低温氮吸附-脱附等手段对产物的结构形貌进行了表征, 并提出了其可能的形成机理。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

十二烷基硫酸钠(SDS), 上海凌峰化学试剂有限公司, C.P.级粉末, 硝酸铝、硝酸、尿素、无水乙醇等试剂均为国产分析纯。

X 射线衍射(XRD): 岛津 XD-3A 型 X 光衍射仪, Cu $K\alpha$ 辐射($\lambda=0.15418$ nm), 工作电压 40 kV, 工作电流 30 mA; 红外光谱 (IR): BRUKER VECTOR-22 型红外光谱仪, KBr 压片; 透射电镜分析(TEM): FEI 公司的 TECNAI20 透射电镜, 加速电压 200 kV; N_2 吸脱附分析: Micromeritics ASAP-2020 型吸附分析仪, 样品经 200 °C 抽空 4 h 后, 在 77 K 下进行氮气吸附; 热重(TG): NETZSCH STA 409 PC/PG 型热分析仪, N_2 气氛, 20 °C·min⁻¹ 升温至 750 °C。

1.2 样品的合成

将 1.44 g(0.005 mol) SDS 溶于 20 mL 1 mol·L⁻¹ 的硝酸溶液中, 将 3.75 g(0.01 mol) Al(NO₃)₃·9H₂O 和 9 g(0.15 mol) 尿素溶于 16 mL 1 mol·L⁻¹ 的硝酸溶液中, 然后在 40 °C 搅拌条件下将硝酸铝和尿素的溶液缓慢加入到 SDS 溶液中得到澄清溶液, 其中物质的量的比 Al(NO₃)₃:SDS:Urea:H₂O=2:1:30:400。继续搅拌 2 h 后转入 100 mL 圆底烧瓶, 在 80 °C 油浴中搅拌回流 3 d 后自然冷却至室温。将得到的产物分别用去离子水、无水乙醇各洗 2 次, 然后在 40 °C 下真空干燥, 得到白色粉末样品。将上述样品放入水和乙醇(体积比 1:1) 的混和溶液中, 在反应釜中 180 °C 水热处理 2 d, 自然冷却后洗涤干燥获得白色粉末样品, 即为勃姆石 AlOOH 纳米管。

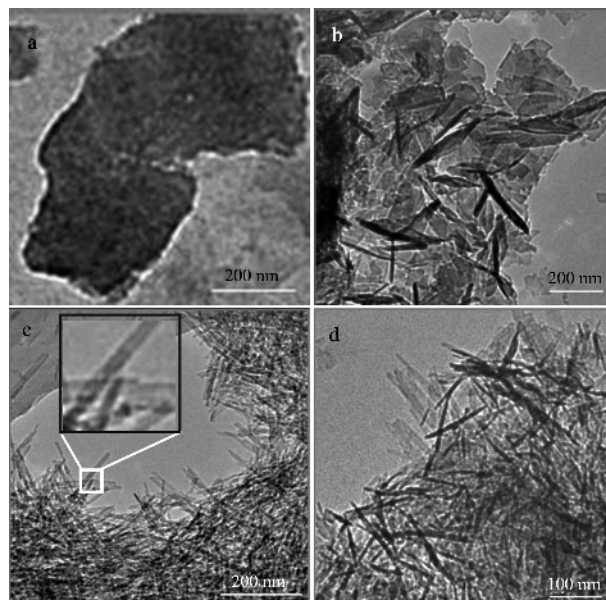
将获得的样品通空气在 600 °C (升温速率 3 °C·min⁻¹) 焙烧 4 h 得 γ -Al₂O₃ 纳米管样品。

2 结果与讨论

2.1 TEM 分析

图 1a 为 180 °C 处理前的样品即 80 °C 回流反应 3 d 后获得的前体样品, 从图中可以看出前体样品形貌为不规则的片状, 未发现卷曲现象。图 1b 为前体样品在 180 °C 处理 24 h 后的样品, 从图中可以看到样品中有一些片发生了部分卷曲, 有少数已经卷曲成管, 而大部分仍然是以片的形式存在。当反应时

间为 48 h 时, 得到的全部是纳米管, 即勃姆石 AlOOH 纳米管样品, 并且纳米管的形貌比较均一, 管径约 10~20 nm, 管长约 200~300 nm, 如图 1c 所示。这表明随着水热时间的延长, 前体的片逐步卷曲变成管。将勃姆石 AlOOH 纳米管在 600 °C 焙烧 4 h 后, 得到如图 1d 所示产物, 其中纳米管和少量纳米棒共存, 表明 600 °C 焙烧后部分纳米管坍塌变成了纳米棒。



(a) Before hydrothermal treatment (HT); (b) HT for 24 h; (c) HT for 48 h; (d) calcination of sample c at 600 °C for 4 h

图 1 180 °C 下水热处理和 600 °C 下焙烧所得样品的 TEM 图

Fig.1 TEM images of the samples obtained hydrothermally treated at 180 °C and calcined at 600 °C

2.2 XRD 分析

图 2 为勃姆石 AlOOH 纳米管样品及其 600 °C 焙烧后的 XRD 图。由图中 a 可见, 纳米管样品的

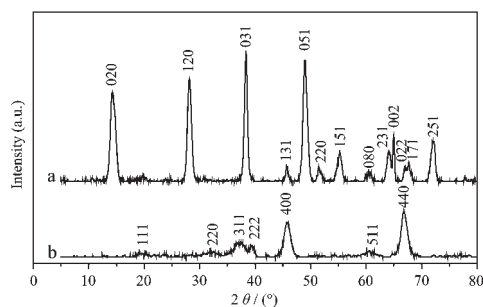


图 2 (a)勃姆石 AlOOH 纳米管;(b)600 °C 焙烧后样品的 XRD 图

Fig.2 (a) XRD patterns of the Boehmite AlOOH nanotubes; and (b) calcined at 600 °C

XRD 衍射图中出现了 13 个衍射峰,与勃姆石 AlOOH 标准峰(JCPDS-ICDD No.83-1505)完全吻合。在样品中未观察到其他杂峰出现,说明样品是比较纯的勃姆石 AlOOH。600 °C 焙烧后样品的 XRD 图(图中 b)与面心立方结构的 γ -Al₂O₃ 标准图(JCPDS-ICDD No.29-0063)完全一致,表明焙烧后样品为纯的 γ -Al₂O₃。

2.3 红外光谱分析

图 3 为勃姆石 AlOOH 纳米管的红外光谱图,在 3 309 和 3 084 cm⁻¹ 处强的吸收峰分别对应于(Al)O-H 的非对称伸缩振动和对称伸缩振动,1 073 cm⁻¹ 处的强吸收峰和 1 164 cm⁻¹ 处的肩峰分别对应于 Al-O-H 的对称弯曲振动和非对称弯曲振动,746,613 和 480 cm⁻¹ 处分别为 AlO 的扭曲振动,伸缩振动和弯曲振动。3 490 cm⁻¹ 处的肩峰和 1 645 cm⁻¹ 处弱的吸收峰分别对应于吸附水的伸缩振动和弯曲振动^[3]。红外分析的结果与 XRD 表征结果完全一致。未发现 -CH₂- 基团在 2 925 和 2 850 cm⁻¹ 附近的特征吸收峰,以及 ROSO₃⁻ 在 1 250 cm⁻¹ 附近的特征吸收峰,表明获得的勃姆石 AlOOH 纳米管样品中不含表面活性剂。

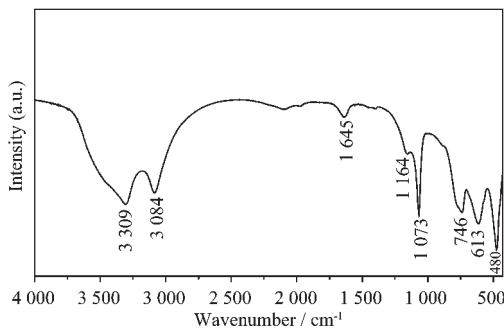
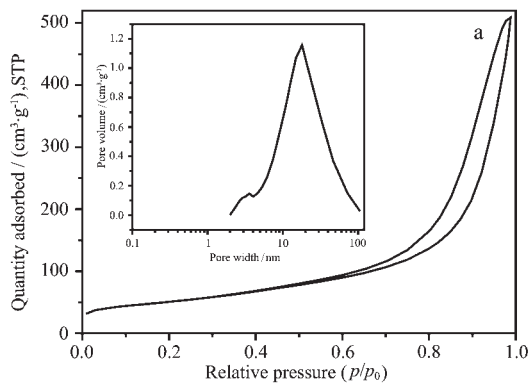


图 3 勃姆石 AlOOH 纳米管的红外光谱
Fig.3 IR spectra of Boehmite AlOOH nanotubes



2.4 TG-DTG 分析

图 4 为勃姆石 AlOOH 纳米管样品的 TG-DTG 曲线,由图可知,热失重范围在起始温度到 650 °C 之间,总的失重约 25%。失重过程大概可分为 3 个阶段:第 1 阶段是升温初始阶段,温度范围为起始温度至 120 °C,对应于样品外表面吸附水脱除造成的失重,约为 4.6%,与其对应的 DTG 曲线有一个失重峰。第 2 阶段失重温度范围为 120~400 °C,失重约为 6.5%,可能是样品纳米管中容留的水的逐步脱除。第 3 阶段失重位于 400~650 °C 之间,与其对应的 DTG 曲线有一个很强的峰,结合 XRD 图可知这主要是勃姆石 AlOOH 纳米管中羟基的完全脱除,同时样品转变为 γ -Al₂O₃,失重约 13.8%,这与理论值 13.4% 基本一致。此后,随着温度升高至 750 °C,样品重量不再变化。

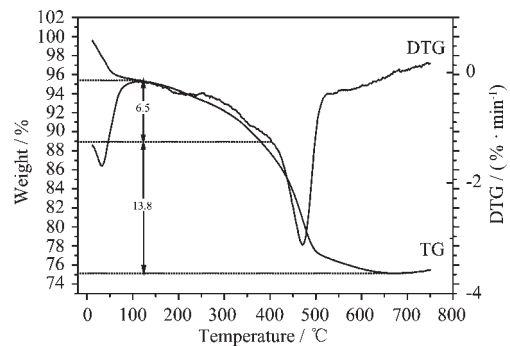


图 4 勃姆石氧化铝纳米管样品的 TG-DTG 曲线
Fig.4 TG-DTG curves of the Boehmite alumina nanotubes

2.5 N₂ 吸脱附分析

图 5 分别为勃姆石 AlOOH 和 γ -Al₂O₃ 纳米管的 N₂ 吸附脱附等温线,内置小图为孔径分布图,从图 5 a 中可知勃姆石 AlOOH 纳米管的管孔尺寸主

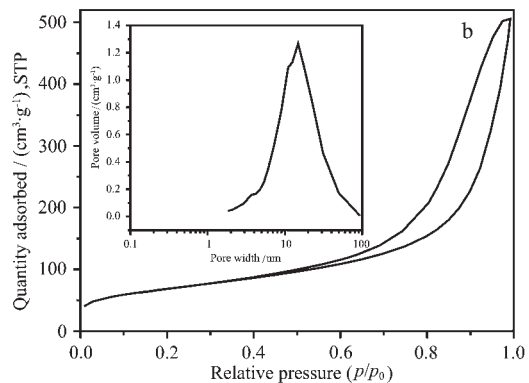
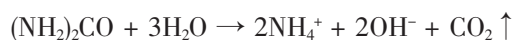


图 5 (a)AlOOH 和(b) γ -Al₂O₃ 纳米管的氮气吸脱附等温线和孔分布曲线(内置图)
Fig. 5 N₂ sorption isotherms and pore size distribution curve (inset) for (a) AlOOH and (b) γ -Al₂O₃ nanotubes

要分布在 10~20 nm 之间,这与电镜观察到的结果基本相符。在勃姆石 AlOOH 纳米管经 600 °C 焙烧转化为 γ -Al₂O₃ 纳米管后,如图 5 b 所示,其吸脱附等温线与 AlOOH 纳米管相似,而孔径尺寸略微变小,这可能是在煅烧过程中勃姆石 AlOOH 脱水收缩所致。同时测得勃姆石 AlOOH 纳米管的比表面积为 180 m²·g⁻¹,经 600 °C 焙烧 4 h 后比表面积增大到 246 m²·g⁻¹。根据热重分析的结果,由于 AlOOH 转变为 γ -Al₂O₃ 的过程中失重(总失重约 25%),折合质量贡献使得其比表面可由原来的 180 m²·g⁻¹ 增加到 240 m²·g⁻¹,与测量值基本一致,这也说明焙烧后大部分氧化铝纳米管的结构得以保持。

2.6 可能的合成机理

适当浓度的阴离子型表面活性剂在溶液中可与金属阳离子 Al³⁺ 相作用形成有机-无机复合的层状结构^[11],溶液中的尿素在 80 °C 下分解,如下式:



所生成的 OH⁻ 逐步替代有机-无机复合前体中的阴离子表面活性剂,与 Al³⁺ 反应形成 Al(OH)₃ 片状前体,然后在水和乙醇的混合溶剂中经 180 °C 水热处理,Al(OH)₃ 片状前体脱水晶化并卷曲形成勃姆石 AlOOH 纳米管,其过程正如图 1 电镜分析结果所示。在合成过程中,随着尿素的分解,有机-无机复合前体中的阴离子表面活性剂被 OH⁻ 替代,脱离勃姆石 AlOOH 表面,被洗涤去除,从而获得了不含表面活性剂的勃姆石 AlOOH 纳米管。形成的 AlOOH 纳米管在 600 °C 下焙烧脱水得到 γ -Al₂O₃ 纳米管,少数纳米管坍塌变成纳米棒。

3 结论

以阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠 (SDS) 为

辅助模板,硝酸铝为铝源,尿素为沉淀剂,经片状前体水热晶化卷曲,合成了长 200~300 nm,管径 10~20 nm,管壁晶化且不含有有机模板剂的勃姆石 AlOOH 纳米管,并提出了其可能的形成机理。勃姆石 AlOOH 纳米管经过 600 °C 焙烧处理后其管状结构大部分得以保持,得到 γ -Al₂O₃ 纳米管,其比表面积可达 246 m²·g⁻¹,可望在催化、吸附和分离等方面有良好的应用。以此 γ -Al₂O₃ 纳米管为载体的负载型催化剂的性能研究在进行中。

参考文献:

- [1] Iijima S. *Nature*, **1991**,**354**:56~58
- [2] Ajayan P M, Ebbesen T W. *Rep. Prog. Phys.*, **1997**,**60**:1025~1062
- [3] Hou H W, Xie Y, Yang Q, et al. *Nanotechnology*, **2005**,**16**:741~745
- [4] Tang B, Ge J C, Zhuo L H, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**,**21**:4366~4369
- [5] Hwang J, Min B, Lee J S, et al. *Adv. Mater.*, **2004**,**16**:422~425
- [6] Xiao Z L, Han C Y, Welp U, et al. *Nano Lett.*, **2002**,**2**:1293~1297
- [7] Cheng B C, Qu S C, Zhou H Y, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**,**110**:15749~15754
- [8] Lee H C, Kim H J, Chung S H, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**,**125**:2882~2883
- [9] Kuang D B, Fang Y P, Liu H Q, et al. *J. Mater. Chem.*, **2003**,**13**:660~662
- [10] Qu L H, He C Q, Yang Y, et al. *Mater. Lett.*, **2005**,**59**:4034~4037
- [11] Huo Q S, David I M, Ulrike C, et al. *Chem. Mater.*, **1994**,**6**:1176~1191