

水热和硬模板辅助制备氧化铝空心球

张光明 汤志松 郭 奋* 宗志强

(北京化工大学 纳米材料先进制备技术及应用科学教育部重点实验室, 北京 100029)

摘 要:以葡萄糖和硝酸铝为原料,采用水热和硬模板辅助技术成功制备了氧化铝空心球。分别通过葡萄糖催化聚合-原位离子吸附一步进行(一步法)或葡萄糖聚合成球-离子吸附分步进行(二步法)制备铝碳复合球壳结构,然后经分步煅烧氧化制得氧化铝空心球。进一步对产物表征结果表明:二步法得到的空心球壳结构稳定紧凑,大小均一,粒径在亚微米级;而一步法步骤简单,操作快捷,但产物结构疏松,粒径在微米级,空心球比二步法有序度要高。此外,对氧化铝空心球结构的形成过程和可能的机理以及二步法中碳球表面基团进行了分析和探讨。

关键词:氧化铝;空心球;模板法;水热法

中图分类号: TQ133.1

引 言

空心球结构的化合物具有轻质、高强度、高比表面积和耐热耐腐蚀等优异性能,可应用于雷达隐身材料^[1]、催化剂、生物大分子及药物缓释和微反应器^[2-3]等领域;而氧化铝具有高强度、高硬度、热膨胀系数小、耐腐蚀和耐磨等优良的物理化学性能。氧化铝空心球结合以上二者优点,前景看好。

目前,空心球的制备方法很多,主要分为 2 大类:模板法^[4-5]和非模板法。模板法又分为沉积和表面反应法、逐层组装法、微封装法;非模板法分为液滴法、喷雾干燥法和乳液相分离法。其中,模板法能较好地控制产物的形貌,适用于制备氧化铝空心球,尤以采用含碳多聚糖微球(简称碳球)作为模板制备空心球的技术方法倍受关注^[6],该法具有原料价廉易得、反应条件温和等优点,但制备过程一般采用先水热制备碳球,然后再进行离子吸附及氧化等系列处理步骤,操作程序较繁琐。

本文参照前人氧化锌的制备方法^[7],以葡萄糖和硝酸铝为原料,首次提出了葡萄糖催化聚合-原位离子吸附一步进行(一步法)合成铝碳复合球壳结构方法,然后经分步煅烧氧化制得氧化铝空心球。

并进一步对比研究了一步法与二步法合成的氧化铝空心球在成分、组成、形貌及机理等方面的区别。

1 实验部分

1.1 原料和仪器

葡萄糖,分析纯,北京益利精细化学品有限公司;乙醇,分析纯,北京化工厂;硝酸铝,分析纯,天津市化学试剂三厂。

RD-100 型 Teflon 反应釜,北京实华科技有限公司;DHG-9123A 型电热鼓风干燥箱,上海精宏实验设备有限公司;SHB-III 型循环水式多用真空泵,郑州长城科工贸有限公司;SX-4-13 型厢式电阻炉,天津市华北实验仪器有限公司;TDL-4 型台式离心机,上海安亭科学仪器厂。

1.2 铝碳复合球壳的制备

一步法:称取 5.96 g 硝酸铝和 13.72 g 葡萄糖(AR)溶于 70 mL 去离子水中,倒入聚四氟乙烯衬里的高温 Teflon 水热反应釜(容积为 100 mL)中,放入 180 ℃ 的烘箱中保温 6 h,水浴冷却至室温,得黑色沉淀;将黑色沉淀物过滤,用去离子水及无水乙醇(AR)充分洗涤,80 ℃ 下干燥 5 h,得黑色粉末,记为前驱体 1。

二步法:称取 13.72 g 葡萄糖溶于 70 mL 去离子水中,倒入聚四氟乙烯衬里的高温水热反应釜(容积为 100 mL)中,180 ℃ 下反应 8 h,水浴冷却。将产物(棕色胶体溶液)离心分离,分别用去离子水和无水乙醇离心洗涤 3 遍,80 ℃ 下干燥 5 h,得棕色粉末。称取棕色粉末 0.2 g 于烧杯中,加入 70 mL 无水乙醇

收稿日期: 2010-03-22

基金项目: 国家自然科学基金(20676010)

第一作者: 男,1983 年生,硕士生

* 通讯联系人

E-mail: guof@mail.buct.edu.cn

及 5.96 g 硝酸铝 (AR), 超声 30 min, 常温沉降 12 h。产物用无水乙醇离心洗涤 3 遍, 80 °C 下干燥 5 h, 记为前驱体 2。

1.3 氧化铝空心球的制备

将前驱体 1 和 2 分别置于管式炉中, 在氮气气氛下, 将干燥的粉末以 3 °C/min 的升温速率从室温开始升温, 分别在 330 和 440 °C 焙烧 3 h, 随后氧气氛围升温, 在 550 °C 下, 氧气氛围焙烧 3 h, 然后自然冷却至室温, 得到白色粉末状物质, 即为氧化铝空心球, 分别记为 Al_2O_3 -1 和 Al_2O_3 -2。

1.4 分析与表征

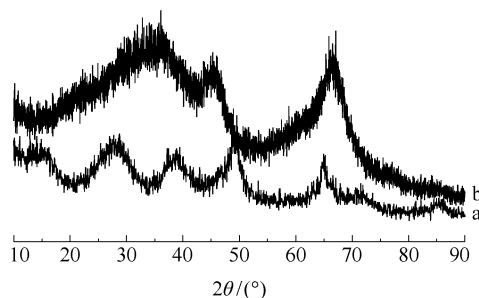
采用 Hitachi 的 H-800 和 JEOL-6301F 型场发射扫描电镜观察合成样品形貌; 采用日本 Linksis-300 能谱仪测定样品的组成; 采用日本 Shimadzu 公司 XRD-6000 型 X 射线衍射仪对样品的结构进行分析; 采用德国 STA449C 型综合热分析仪分析氧化铝核壳结构组成, 首先氮气氛围, 以 10 K/min 的速率从室温到 330 °C 并保持 20 min, 后以相同速率升至 440 °C 并保持 20 min; 氧气氛围, 以相同速率升温至 550 °C, 保持 20 min; 最后在氧气氛围以 30 K/min 的速率升温至 800 °C 结束。

2 结果与讨论

2.1 不同方法所得样品的成分分析

图 1 为两种方法合成的氧化铝空心球的 EDX 图谱, 从图中可以看出有 2 个明显的峰值, 分别对应 Al 和 O 元素, 除此之外无其他峰, 可以确认产物为氧化铝, 无其他元素, 说明碳、水等已完全脱除。图 2 为 2 种方法合成氧化铝空心球的大角度 XRD 图谱, 图谱 a 对应 Al_2O_3 -1, 图谱 b 对应 Al_2O_3 -2。从图谱中可以看出, 没有强的特征衍射峰出现, 说明两种

样品有序度均较低, 但图谱 a 表明样品 Al_2O_3 -1 有序度更高一些。



a— Al_2O_3 -1; b— Al_2O_3 -2

图 2 氧化铝空心球的大角度 XRD 图谱

Fig. 2 Wide angle XRD pattern of alumina hollow spheres

2.2 不同方法所得复合球壳结构热重分析 (TGA)

对 2 种方法所得复合球壳结构进行了热重分析: 采用分段烧结。为了防止核模板过早脱除使壳结构坍塌, 使核模板在氧化铝形成之前总能起到支撑壳结构的作用, 采用惰性气体进行保护, 抑制核模板脱除, 同时控制升温速度, 分段焙烧, 降低水分脱除速度, 有利于稳定壳结构的形成, 高温时通入氧气确保核模板完全脱除。所得曲线相似。

以二步法所得为例, 由图 3 可知, 样品的重量损失主要集中在 440 °C 以下, 整个焙烧过程主要分 3 个阶段。室温至 100 °C 样品的质量随加热温度的升高而缓慢减少 (约 4% ~ 5%), 对应于加热过程中少量水和乙醇的蒸发。在 100 ~ 440 °C 的温度区间, 试样的质量减少速率有所加快 (至 440 °C, 剩余约 45%), 主要是试样所含吸附水和乙醇及胶体碳球表面吸附的有机物及活性基团如羟基、羰基等的脱除, 以及试样所含结构水也开始逐渐脱除, 是吸附在碳球表面的铝离子逐渐变得密集、壳结构逐渐稳定

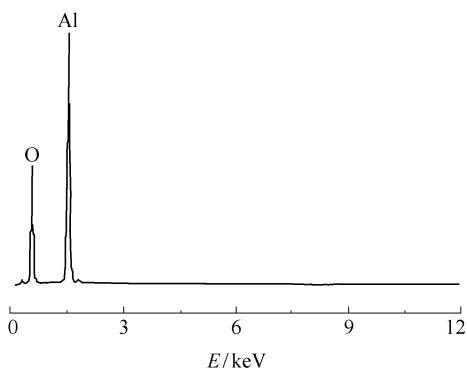


图 1 氧化铝空心球的 EDX 图谱

Fig. 1 EDX spectrum of alumina hollow spheres

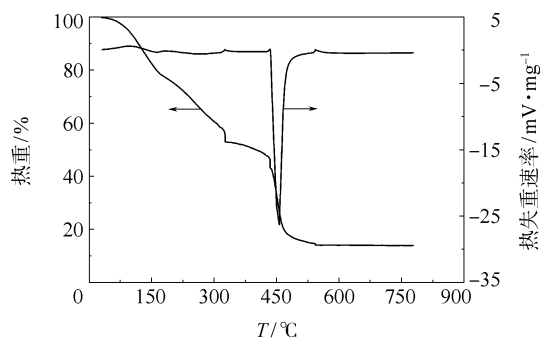


图 3 Al/C 复合核壳结构热重-热失重速率曲线

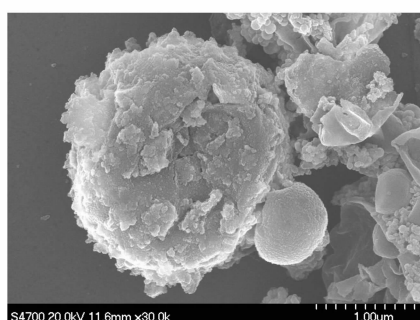
Fig. 3 TG-DSC curves of Al/C composite core-shell composite

成型的阶段。

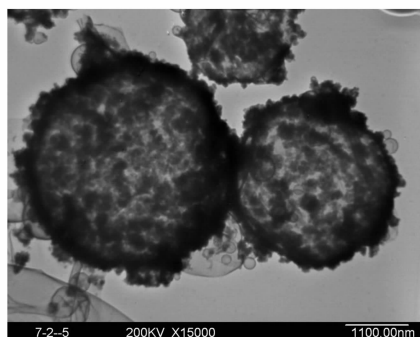
由图3可知,在440~460℃,试样的质量急剧减少,是核模板脱除和壳结构形成及稳定的阶段。在此过程,碳球氧化成二氧化碳脱除,壳层中的铝在高温条件下转变为氧化铝。失重速率曲线在450℃附近出现失重速率峰,表明在此阶段失重速率最快。同时,壳结构中铝和活性基团化合物转化为氧化铝,因壳较薄,此变化较小。550℃以后,基本没有质量损失,表明此时核模板已完全脱除,同时产物也全部转化为氧化物。整个过程的质量损失为90%左右。在400~500℃之间存在着强的吸热峰,代表了核模板的脱除过程。500℃时热重和热失重速率曲线变化平缓,没有强的峰值,表明分段煅烧以550℃为核模板脱除、壳结构形成并以此温度结束煅烧是合适的。

2.3 不同方法所得 Al_2O_3 空心球的形貌特征

图4为一步法所得空心球SEM及TEM图片,可见空心球粒径在2~3 μm之间,结构完整。TEM照片,清楚地表明产物具有明显的空心球形结构,且其壁厚较均匀。球体表面具有起伏的褶皱,整个球体呈“核桃”状。分散性较差,结构疏松,数量较少。



(a) SEM图

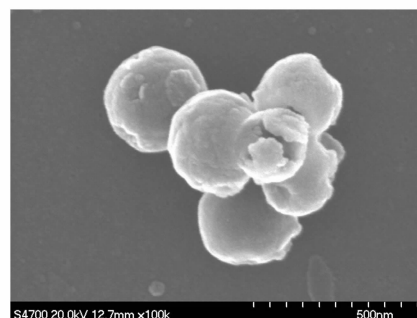


(b) TEM图

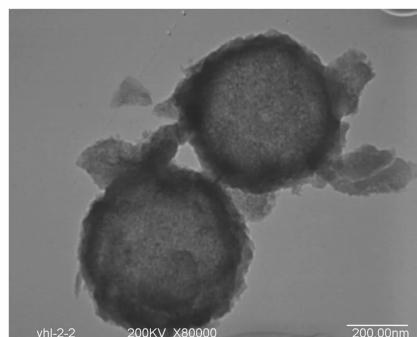
图4 一步法所得空心球SEM(a)及TEM(b)图

Fig. 4 SEM(a) and TEM(b) images of hollow spheres synthesized in a one-step process

图5为二步法所得空心球SEM及TEM图片。由图5可知,二步法所得空心球表面较光滑,结构紧凑,分散性相对较好,粒径在亚微米级。由破损结构可知其具有明显的空心结构。TEM图片表明其壁厚为约20 nm。



(a) SEM图



(b) TEM图

图5 二步法所得空心球SEM(a)及TEM(b)图

Fig. 5 SEM(a) and TEM(b) images of hollow spheres synthesized in a two-step process

在相同条件及相同反应物初始浓度情况下,一步法所得空心球粒径较大,可能是 Al^{3+} 在反应过程中起到催化作用,加速了葡萄糖的水热聚合,增大了碳球的聚集程度,使其粒径增大,同时结构疏松。

2.4 不同方法合成过程机理分析

2种方法合成铝碳复合球壳结构的反应过程不相同,导致机理也略有不同。

对于一步法,邓文雅等^[7]认为,葡萄糖在水热条件下发生脱水反应生成线状或枝状低聚物的同时,金属阳离子与此低聚物上的部分羟基络合。当低聚物进一步脱水聚合生成球形结构时,铝离子保留在球体中,形成铝碳复合微球。与二步法相比,所得产物粒径较大,结构疏松,说明聚合过程较快,可能是铝离子在反应过程中起催化作用。

二步法中,水热条件葡萄糖首先聚成长链低聚糖分子,当溶液达到临界过饱和状态时,瞬间发生形核,分子相互脱水,引起的交联反应将会导致体系

发生碳化,溶液中的溶质不断地往核的表面扩散,所形成的晶核交会均一地、各向同性地生长,并最终达到所需的尺寸,分散到 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中后,由于胶体碳球的表面结构与多糖类似,分布有大量的羟基与羰基,存在一个能吸附金属离子的活性层, Al^{3+} 吸附到了碳球表面,与碳球表面的基团结合,在大量的 Al^{3+} 吸附在碳球表面之后, Al^{3+} 在碳球表面形成了一个复合的壳层,同时该壳层可以避免碳球间的进一步团聚。这与 Sun 等^[8]和庞丽萍等^[9]所得结论一致。

图 6 为葡萄糖水热法产物经离心所得碳球和葡萄糖水热法产物经氮气环境高温分段煅烧法^[10]所得碳球红外图谱。图 6(a)表明用葡萄糖水热法制备的胶体碳球表面含有丰富的亲水官能团: 3444.93 、 3422.40 cm^{-1} 双峰显示有羟基存在, 1699.97 cm^{-1} 峰是羧酸羰基伸缩振动峰。图 6(b)为氮气环境高温煅烧法所得碳球红外图谱。试验表明此方法所得碳球对 Al^{3+} 无吸附性。与图 6(a)相比,最大不同就是缺少羟基,由此可知对于 Al^{3+} 的吸附,羟基起主要作用。

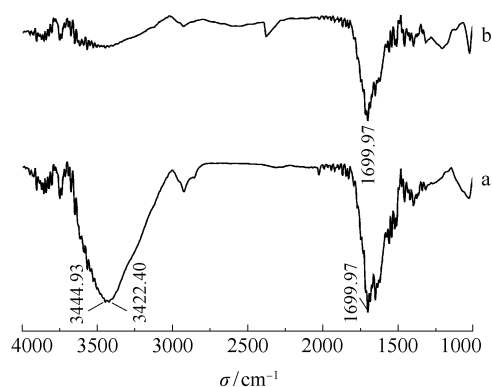


图 6 水热法所得胶体碳球(a)和氮气环境高温煅烧法所得胶体碳球(b)红外图谱

Fig. 6 FTIR spectra of carbon spheres prepared by a in hydro-thermal method(a) and carbon spheres prepared by in high temperature calcinations with nitrogen atmosphere(b)

在焙烧过程中,吸附在碳球表面 Al^{3+} 逐渐变得密集,同时随着碳的脱除壳层发生收缩,壳层中的铝在高温条件下转变为氧化铝,当碳球完全脱除后,即可得到氧化铝空心球。这与庞丽萍等^[9]所得结论一致。

3 结论

以葡萄糖和硝酸铝盐为原料,分别采用一步法和二步法制备了氧化铝空心球。结果表明,两种方法所得空心球为单纯氧化铝,无其他杂质;一步法工艺简单,操作快捷,但合成的氧化铝空心球粒径较大,在微米级,表面较粗糙,结构疏松;二步法得到的空心球粒径较小,在亚微米级,结构稳定紧凑,表面较光滑,大小较均一,有序度相对较低。此外,证明二步法中碳球表面基团中羟基起主要作用。

参考文献:

- [1] Caruso F, Shi X Y, Caruso R A. Hollow titania spheres from layered precursor deposition on sacrificial colloidal core[J]. *Adv Mater*, 2001, 13(10): 740-744.
- [2] Moya S, Sukhorukov G B, Auch M, et al. Microencapsulation of organic solvents in polyelectrolyte multilayer micrometer sized shells[J]. *Colloid Inter Sci*, 1999, 216(8): 297-302.
- [3] Caruso F, Trau D, Mohwald H, et al. Enzyme encapsulation in layer-by-layer engineered polymer multilayer capsules[J]. *Langmuir*, 2000, 16: 1485-1488.
- [4] 甘治平, 官建国. 硬模法制备无机空心球的研究进展[J]. *材料导报*, 2007, 21(5): 105-107.
Gan Z P, Guan J G. Progress in research on solid-template methods preparing hollow inorganic spheres[J]. *Materials Review*, 2007, 21(5): 105-107. (in Chinese)
- [5] 王吉会, 董青, 李英. 正辛胺模板法制备 Si/Al 复合空心微球及其结构表征[J]. *材料工程*, 2008(10): 5-9.
Wang J H, Dong Q, Li Y. Preparation and characterization of Si/Al composite hollow microspheres by octylamine templating[J]. *Journal of Material Engineering*, 2008(10): 5-9. (in Chinese)
- [6] 胡孝均, 郑明波, 赵燕飞, 等. 利用胶体碳球为模板制备 SiO_2 、 TiO_2 、 SnO_2 空心球[J]. *化学研究与应用*, 2006, 18(4): 415-418.
Hu X Y, Zheng M B, Zhao Y F, et al. Preparation of SiO_2 , TiO_2 , SnO_2 hollow spheres by colloidal carbon spheres[J]. *Chemical Research and Application*, 2006, 18(4): 415-418. (in Chinese)
- [7] 邓文雅, 赵宗彬, 沈琳, 等. 氧化锌空心球的制备及光致发光特征[J]. *功能材料*, 2007, 38(9): 1559-1562.
Deng W Y, Zhao Z B, Shen L, et al. Synthesis and pho-

- photoluminescence of ZnO hollow spheres [J]. Journal of Functional Materials, 2007, 38(9): 1559 – 1562. (in Chinese)
- [8] Sun X, Li Y. Colloidal carbon spheres and their core/shell structures with noble-metal nanoparticles [J]. Angew Chem Int Ed, 2004, 43(5): 597 – 601.
- [9] 庞利萍, 赵瑞红, 郭奋, 等. 新型氧化铝空心球的制备及表征[J]. 物理化学学报, 2008, 24(6): 1115 – 1119.
- [10] Wang Q, Li H, Chen L Q, et al. Monodispersed hard carbon spherules with uniform nanopores [J]. Carbon, 2001, 39(14): 2211 – 2214.

Preparation of hollow alumina spheres by a combined hydrothermal and hard template-assisted method

ZHANG GuangMing TANG ZhiSong GUO Fen ZONG ZhiQiang

(Key Laboratory for Nanomaterials, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Hollow alumina spheres have been successfully prepared using a combination of hydrothermal and hard template-assisted techniques with aluminum nitrate and glucose as raw materials. In this process, aluminum/carbon shell-core composite spheres were first formed by situ catalytic polymerization-absorption (a one-step process) or non-catalytic polymerization-adsorption (a two-step process), and then multi-step thermally treated to obtain the final hollow alumina spheres. The hollow alumina spheres which were prepared by the two-step process had a stable, dense and uniform hollow core-shell structure. However, the hollow core-shell structure obtained by the simple and convenient one-step process was loosely bound together. The groups on the surface of the carbon spheres were identified and the mechanism of formation of the hollow alumina spheres is discussed.

Key words: alumina; hollow sphere; template; hydrothermal