

Study on Synthesis of Boehmite with 3D Hierarchical Structure Assembled by Nanosheets via a Hydrothermal Route and Its Adsorption Performance

Guang-ci Li, Li-li Guan, Yun-qi Liu, Chen-guang Liu

State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, Key Laboratory of Catalysis, CNPC, China University of Petroleum, Qingdao, China
266555

Email: liguangci1984@yahoo.com.cn.

Abstract: The boehmite crystal with hierarchical structure assembled by nanosheets has been prepared via a simple hydrothermal route using $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as a precursor. The crystal structure, morphology and textural property of the resulting material was characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and N_2 adsorption/desorption method. The experiment results indicated that the products obtained after 3 h displayed 3D nanostructures with the length of ca. 800 nm and diameter of ca. 200 nm. And the size of particles was uniform. During the reaction, DMF played a key role in the formation of the 3D nanostructures. According to the experiment results, the possible formation mechanism of the boehmite with hierarchical structure was proposed and discussed. Finally, the adsorption performance of as-prepared boehmite was measured by using Congo red as an adsorbate.

Keywords: boehmite; hydrothermal method; hierarchical structure; adsorption

纳米片组装的三维多层结构薄水铝石的水热合成及其吸附性能研究

李广慈, 关丽丽, 柳云骐, 刘晨光

中国石油大学(华东)化学化工学院重质油国家重点实验室, CNPC 催化重点实验室, 青岛, 266555

Email: liguangci1984@yahoo.com.cn.

摘要: 以 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为铝源, 经简单的水热反应成功合成了由纳米片组装的具有多层结构的纳米薄水铝石晶体。利用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM)、透射电镜 (TEM) 和低温 N_2 吸附法, 考察了产物的晶体结构、形貌和孔性质等特征。结果表明, 反应 3h 后的产物呈 3D 片层结构, 颗粒长约 800nm, 直径大约 200nm 左右, 且尺寸较均一。在反应过程中, N,N -二甲基甲酰胺 (DMF) 对纳米片的形成起着重要的作用, 并结合实验结果讨论了纳米片状结构可能的形成机理。最后, 以刚果红为吸附质对所得薄水铝石粉末的吸附性能进行了研究。

关键词: 薄水铝石; 水热法; 多层结构; 吸附

1 引言

介观上具有 1D 结构的纳米材料因其独特的几何特征和新颖的物理化学性质而逐渐被人们所关注。自碳纳米管被发现以来[1], 人们已相继制备了具有 1D 结构的 MnO_2 、 TiO_2 、 $\text{La}(\text{OH})_3$ 、 NiS 和 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ [2-6] 等一系列纳米材料。在众多材料中, 由于氧化铝具有良好的孔道到结构和稳定的化学性质, 可被用于催化剂载体、吸附剂

和陶瓷材料等领域, 近年来已成为材料领域研究的热点。目前, 包括纳米管[7,8]、纳米棒[9,10]、纳米线[11]、纳米纤维[12-14]等在多种 1D 纳米氧化铝被成功合成。随着材料科学的进一步发展, 由 1D 的纳米棒、纳米片, 2D 的纳米片等低维结构单元组装而成的具有 3D 多级结构的薄水铝石和氧化铝材料被成功合成。在继承了它们各自单体结构各种优异性质的同时, 组装体自身也将表现出更高的功能性和应用性能。

合成 3D 结构纳米薄水铝石最常用的方法是水热法

*基金项目: 国家 973 项目 (2010CB226905) 资助; 山东省自然科学基金项目 (Y2008B58) 资助

和溶剂热法，在反应中可以加入模板剂或仅依靠反应物自身完成低维数纳米结构单元的自组装。目前，已成功制备了花状^[15]、哈密瓜状^[16]、空心球状^[17]等多种3D纳米结构，但由纳米片自组装形成的具有纺锤体外形的多层结构报道较少。本实验通过简单的水热过程，在水—N,N-二甲基甲酰胺溶液的反应体系中合成出具有3D多层结构的薄水铝石晶体，并对其吸附性能进行了考察。

2 实验部分

2.1 薄水铝石的制备

称取 1.0g $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (上海国药集团化学试剂有限公司, 分析纯) 颗粒, 在磁力搅拌下加到 10ml 去离子水中。待其完全溶解后, 量取 10ml DMF (上海国药集团化学试剂有限公司, 分析纯) 加入上述氯化铝溶液中, 继续搅拌 2min 后得到无色透明溶液。将该溶液移入 40ml 内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜内, 密封后置于 200℃ 烘箱内反应 3h。反应结束后, 所得白色沉淀经离心收集、洗涤后, 于 80℃ 下真空干燥 12h。

2.2 产物的表征

产物的物相通过粉末 X 射线衍射进行分析(XRD, Panalytical X'Pert Pro MPD, Netherlands, $\text{Cu K}\alpha$ radiation, $\lambda=1.54060 \text{ \AA}$), 操作电压和电流分别为 40kV 和 40mA。产物的表观形貌利用扫描电子显微镜 (SEM, Hitachi S-4800, Japan) 和透射电子显微镜 (TEM, JEOL JEM-2100UHR, Japan) 进行观察。产物的孔结构特征通过低温氮气吸脱附法在氮气吸附仪 (Micromeritics Tristar 3020, USA) 上进行测定, 测定温度 77K, 测试前样品在 200℃ 下脱气 8h。不被占用。

2.3 吸附性能测试

取 80mg 上述制备的薄水铝石粉末, 在搅拌下加入 100ml 浓度为 90mg/L 的刚果红 ($\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_6\text{S}_2\text{Na}_2$, 中国远航试剂厂, 上海) 溶液中, 利用紫外-可见分光光度计 (UV-vis2450, Shimadzu, Japan) 对不同吸附时间后刚果红溶液的浓度进行测定, 并计算其饱和吸附量。其中, 刚果红在入射光波长 500nm 左右会出现强的吸收峰。

3 结果与讨论

3.1 产物的结构与形貌特征

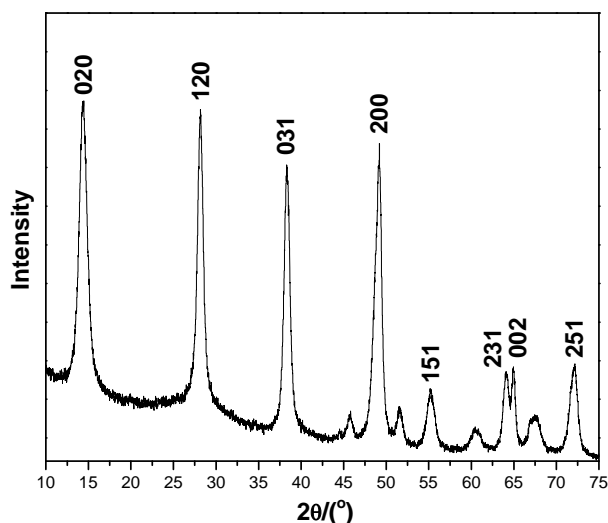
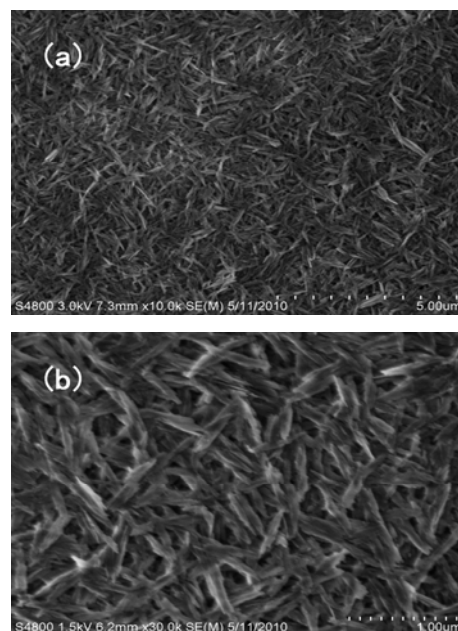


Figure 1. The XRD pattern of the sample obtained after reaction for 3 h.

图 1 反应 3h 后产物的 XRD 谱图

图 1 是反应物在水-DMF 混合溶剂中 200℃ 下反应 3h 后所得产物的 XRD 谱图。如图所示, 所有的衍射峰均与薄水铝石的粉末衍射标准卡片 (JCPDS 00-005-0190) 中各个位置出现的特征衍射峰相一致, 并未发现其它杂质峰。因此, 所得产物为纯的薄水铝石相。经观察发现, 分别对应于 (020)、(120)、(031) 和 (200) 四个晶面的主衍射峰的峰形尖锐且强度较高, 说明产物具有较高的结晶度, 晶体生长完整。



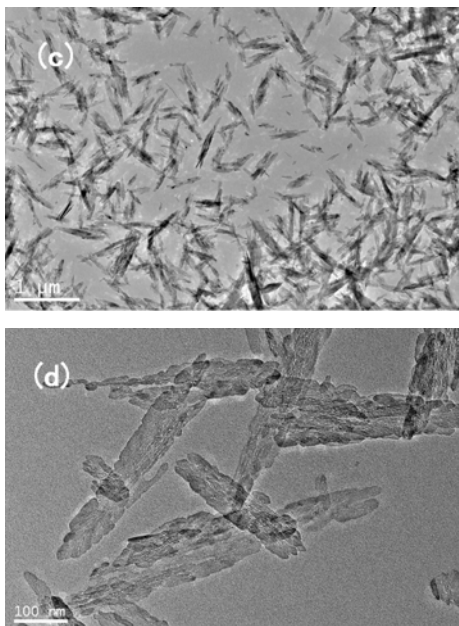


Figure 2. SEM (a, b) and TEM (c, d) images of the sample obtained after reaction for 3 h, respectively.

图2 反应3h后产物的SEM(a, b)和TEM(c, d)照片

图2分别是所制备的薄水铝石的SEM和TEM照片，以此来观察产物颗粒的表现形貌和晶体结构。可以看出，产物外观呈1D棒状结构，单个颗粒长800nm左右，直径约200nm，且颗粒尺寸较均一。但通过近距离观察发现，每个颗粒均是由数个薄水铝石纳米片组装形成的3D多层结构，中部较宽，两头较窄，外观呈纺锤体。每个颗粒均沿着自身中轴的方向定向生长，因此在较低的放大倍数下观察时呈1D棒状结构。进一步观察时发现，组成颗粒的纳米片边缘凸凹不平，似乎是由尺寸更小的纳米片首尾相连组装而成（如图d所示）。通过观察可知，产物颗粒整体上拥有完好的晶体结构，所以在其XRD谱图中才会出现峰强度高且峰形尖锐的特征衍射峰。

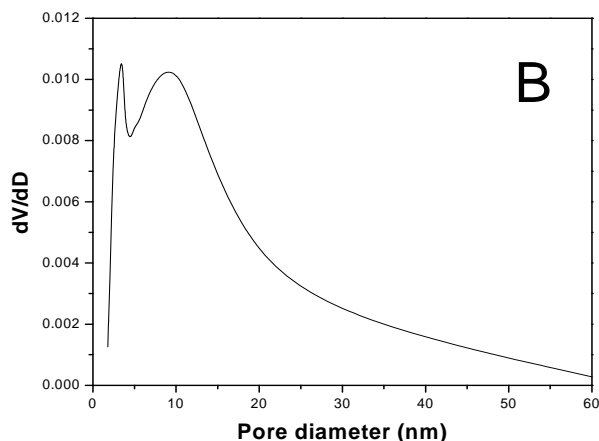
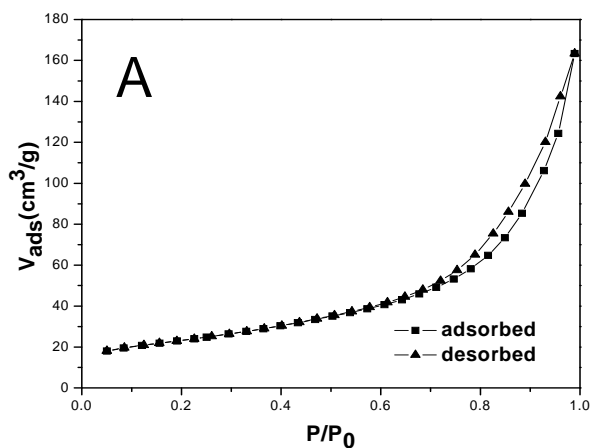


Figure 3. N₂ absorption and desorption isotherms (a) and pore size distribution for the sample obtained after reaction for 3 h (b).

图3 反应3h后产物的N₂吸附-脱附等温线(a)和孔径分布图(b)

强且峰形尖锐的特征衍射峰。

图3是所得薄水铝石的N₂吸脱附等温曲线及其孔径分布曲线，由图可知，吸脱附等温线中出现的滞后环为IV型，说明产物具有典型的介孔结构。由孔径分布图可知其孔径主要分布在2~15nm之间，呈双孔分布，这是由于不同大小的颗粒堆积产生的间隙孔所致。由于较大的颗粒尺寸，使得该薄水铝石具有较小的比表面积（ $S_{BET} = 82.4 \text{ m}^2/\text{g}$ ）和较大的孔径（11.1nm）。

3.2 3D 多层结构的形成机理

为了研究这种片状纳米结构的形成机理，本实验利用扫描电镜对200℃下不同反应时间后产物的形貌进行了表征，结果如图4所示。从中可以看出，随着反应时间的延长，产物的形貌在逐渐发生变化。反应时间为30min时，无白色产物出现，可能是由于反应时间过短，铝盐还未发生水解。当反应时间延长至45min时，开始有白色沉淀出现，主要是由许多小颗粒堆积而成的块状聚集体，其中夹在着一些短棒状的结构，大部分产物无特定形貌。反应1h后，产物形貌已经从块状转变为由纳米片组装形成的3D多层结构，但纳米片之间的间隙较小，纳米片还没有生长完全，多层结构不明显，结晶度较低。产物中，大部分颗粒长约300-800nm，平均粒径约200nm，每个颗粒均沿着一定的方向生长，外形呈纺锤体。进一步延长反应时间至3h时，产物依然保持这种3D结构，但相比于反应1h所得的产物，其颗粒尺寸明显增加，且组成该结构的纳米片也相应长大，产物也相应转变为结晶度高的薄水铝石晶体。

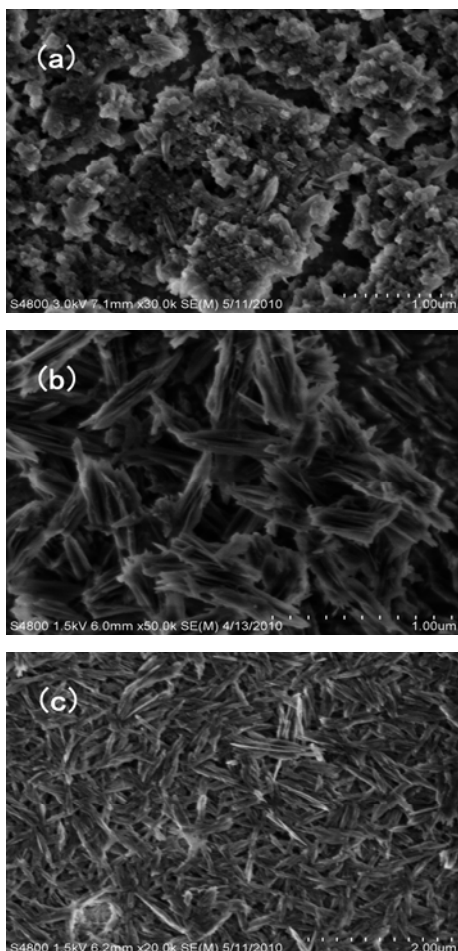
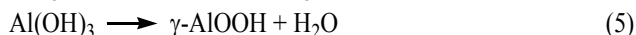
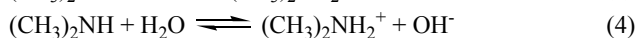
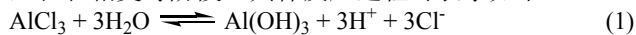


Figure 4. The SEM images of the samples obtained after reaction for different time: (a) 45 min, (b) 1 h, (c) 3 h.

图 4 不同反应时间后产物的 SEM 照片: (a) 45min, (b) 1h, (c) 3h

进一步研究发现, 当不加入 DMF 时, 在相同的反应条件下反应后无白色沉淀出现。因此, DMF 对最终产物的形成起着至关重要的作用。综上所述, 在 DMF 的存在下, 3D 多层结构的形成主要经历了成核、生长和相变等阶段, 具体反应过程可表示如下:



首先, 在水热反应初期, 由于较高的反应温度, 使得反应物迅速发生水解, 产生 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 晶核并开始生长。但由于成核及生长速率过快, 此过程很难通过 SEM 进行观察。因此在反应 1h 后, 产物形貌已经从块状聚集体转变成 3D 片层结构, 期间, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶体粒子会转变为薄水铝石晶体。由热动力学理论可知, 单个的纳

米片所暴露的两个晶面具有非常高的表面能, 为了最大限度的降低这种表面能使体系趋于稳定, 单个的纳米片会自发的聚集在一起并交错的进行生长^[18,19]。因此, 得到了如图 4b 所示的结构。随着反应的进行, 反应物继续水解并产生更多的晶核和小的晶粒。它们具有很高的表面自由能, 为了降低自身的能量, 在较高的温度和压力下, 它们通过先溶解后沉积的过程 (Ostwald 熟化过程) 以晶种的形式沉积在体系中较大颗粒的表面, 供颗粒继续生长。因此, 随着反应的进行, 组成 3D 片层结构的纳米片和颗粒本身才会不断长大。

在整个水热过程中, DMF 起到了关键作用, 主要体现在以下两方面: 一是在反应方面。相比纯水体系, AlCl_3 的水解反应能够发生主要和 DMF 的水解有关。无 DMF 时, 反应(1)产生的 H^+ 离子和 Cl^- 离子会使新生成的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 重新转变为 AlCl_3 , 反应平衡很难打破。当 DMF 存在后, 由于反应(2)、(3)的发生消耗了反应(1)产生的质子, 打破了平衡, 使反应可以不断向右进行, 从而生成了 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粒子。整个反应实质上是一个双水解过程。二是在产物的形貌控制方面。由于反应(3)和(4)的发生产生了大量带有一个多余质子的 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ 阳离子基团, 在反应初期 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粒子的成核和生长过程中, 它们会通过氢键的作用吸附在 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶体粒子特定的晶面上, 抑制了其生长速率, 从而使晶体沿着一定的方向生长, 导致了外观呈纤维体的 3D 薄水铝石纳米片层结构的形成。因此, DMF 既促使了 AlCl_3 水解反应的发生和进行, 又影响了产物的形貌, 同时起到了反应引发剂和产物结构导向剂的作用。此外, DMF 的引入改变了反应溶剂的极性, 这势必对最初的成核及随后的晶体生长产生影响, 但如何影响目前尚不清楚, 还有待进一步研究。

3.3 产物的吸附性能

随着工业进步和社会发展, 环境污染日益严重, 特别是水污染, 已成为世界性的头号环境治理难题。其中, 工业企业生产所排放的废水是水污染的主要来源, 按工业企业的产品和加工对象可分为造纸废水、纺织废水、冶金废水、炼油废水等。在纺织废水中的污染物主要以碱、盐、染料及其中间体等物质为主。本实验选用纺织工业中常用的偶氮染料—刚果红 (Congo red) 作为有机类模型污染物, 考察了所制备薄水铝石的吸附性能。

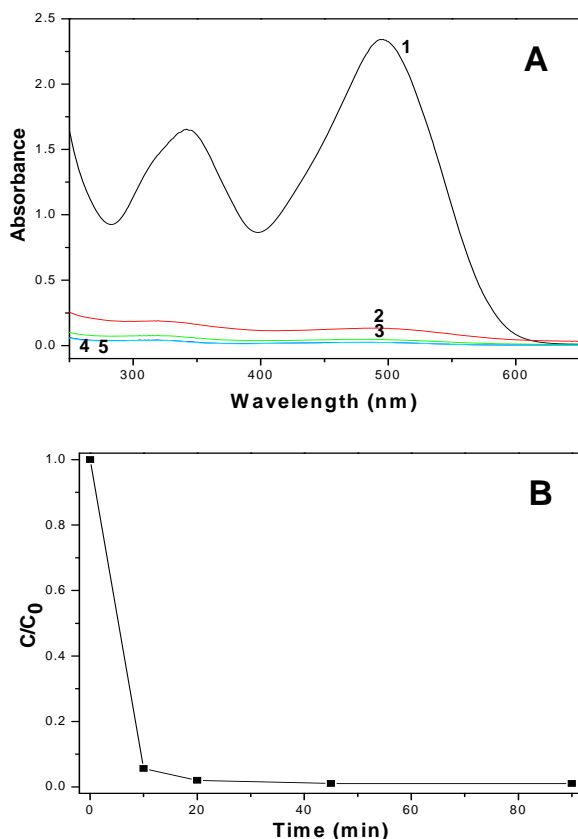


Figure 5. The absorption spectra of Congo red solution in the presence of as-prepared boehmite after time intervals of (1) 0, (2) 10, (3) 20, (4) 45, (5) 90 min (A) and the corresponding adsorption rate (B).

图 5 不同吸附时间后刚果红溶液的吸附谱图: (1) 0, (2) 10, (3) 20, (4) 45, (5) 90 min (A) 以及对应的吸附率 (B)

图 5A 是 100ml 浓度为 90mg/L 的刚果红溶液在 80mg 所制备的薄水铝石粉末上吸附不同时间后溶液的吸光度曲线。为了定量的考察样品的吸附性能, 以相对浓度 C/C_0 作为薄水铝石对刚果红的吸附率 (C 表示经过不同吸附时间后刚果红溶液的浓度, C_0 代表刚果红溶液的初始浓度), 如图 5B 所示。从中可以看出, 随着处理时间的延长, 刚果红溶液的浓度发生了显著的变化。当仅处理 10min 时, 刚果红在 500nm 处的吸收峰已基本消失, 此时对应的刚果红的吸附率为 94.4%, 溶液呈微红色。当延长处理时间至 20min 时, 溶液中的刚果红基本消失, 对应的吸附率为 98%, 溶液呈无色。进一步延长时间为 45min 和 90min 时, 所得的溶液均呈无色, 刚果红的吸附曲线基本为直线且两条曲线重合, 对应的吸附率均为 99%。由此可知, 当吸附时间为 45min 时, 薄水铝石对刚果红的吸附已达到饱和, 此时对应的溶液浓度为 0.9mg/L, 此时的

饱和吸附量为 111.4mg/g, 远大于刚果红在其它吸附剂上的吸附量^[20-22]。刚果红在薄水铝石上的吸附主要和静电引力以及刚果红分子上氨基与薄水铝石表面羟基的相互作用有关^[22,23]。虽然产物具有较小的比表面积, 但由于其特殊的层状结构, 使得表面上能够暴露出较多的羟基, 再加上较窄的孔径分布, 这些都有利于刚果红分子的吸附。由于该薄水铝石的吸附能力强, 吸附量大, 并能在较短的时间内达到吸附平衡, 因此在污水处理业将具有广泛的应用。

4 结论

通过简单的水热反应, 介观上呈 3D 多层结构、高结晶度的薄水铝石晶体被成功合成, 外观呈 1D 的纺锤形。反应过程中, 体系里引入的 DMF 对反应物的水解和 3D 结构的形成起着至关重要的作用, 是反应的引发剂同时也是产物的结构导向剂。在吸附方面, 由于特殊的多层片状结构和孔径分布, 制备的薄水铝石对于刚果红分子表现出了极强的吸附能力, 表现出了良好的应用前景。

References (参考文献)

- [1] S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. [J]. Nature, 1991, 354: 56-58.
- [2] X. Wang and Y. D. Li. Selected control hydrothermal synthesis of alpha and beta MnO_2 nanowires. [J]. J. Am. Chem. Soc., 2002, 124: 2880-2881.
- [3] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino and K. Niihara. Formation of titanium oxide nanotube [J]. Langmuir, 1998, 14: 3160-3163.
- [4] B. Tang, J. C. Ge, C. J. Wu, L. H. Zhuo, J. Y. Niu, Z. Z. Chen, Z. Q. Shi and Y. B. Dong. Sol-solvochemical synthesis and microwave evolution of $La(OH)_3$ nanorods to La_2O_3 nanorods. [J]. Nanotechnology, 2004, 15: 1273-1275.
- [5] G. Shen, D. Chen, K. Tang, C. H. An, Q. Yang and Y. T. Qian. Phase-controlled synthesis and characterization of nickel sulfides nanorods. [J]. J. Solid State Chem., 2003, 173: 227-231.
- [6] B. Tang, L. H. Zhuo, J. C. Ge, J. Y. Niu and Z. Q. Shi. Hydrothermal synthesis of ultralong and single-crystalline $Cd(OH)_2$ nanowires using alkali salts as mineralizers. [J]. Inorg. Chem., 2005, 44: 2568-2569.
- [7] D. B. Kuang, Y. P. Fang, H. Q. Liu, C. Frommen and D. Fenske. Fabrication of boehmite $AlOOH$ and $\gamma-Al_2O_3$ nanotubes via a soft solution route. [J]. J. Mater. Chem., 2003, 13: 660-662.
- [8] H. W. Hou, Y. Xie, Q. Yang, Q. Guo and C. R. Tan. Preparation and characterization of $\gamma-AlOOH$ nanotubes and nanorods. [J]. Nanotechnology, 2005, 16: 741-745.
- [9] T. B. He, L. Xiang, W. C. Zhu and S. L. Zhu. H_2SO_4 -assisted hydrothermal preparation of $\gamma-AlOOH$ nanorods. [J]. Mater. Lett., 2008, 62: 2939-2942.
- [10] M. G. Ma, Y. J. Zhu and Z. L. Xu. A new route to synthesis of γ -alumina nanorods. [J]. Mater. Lett., 2007, 61: 1812-1815.
- [11] J. Zhang, S. Y. Wei, J. Lin, J. J. Luo, S. J. Liu, H. S. Song, E. Elawad, X. X. Ding, J. M. Gao, S. R. Qi and C. C. Tang. Template-free preparation of bunches of aligned boehmite nanowires. [J]. J. Phys. Chem. B, 2006, 110: 21680-21683.
- [12] H. Y. Zhu, X. P. Gao, D. Y. Song, Y. Q. Bai, S. P. Ringer, Z.

- Gao, Y. X. Xi, W. Martens, J. D. Riches and R. L. Frost. Growth of boehmite nanofibers by assembling nanoparticles with surfactant micelles. [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108: 4245-4247.
- [13] Y. Mathieu, B. Lebeau and V. Valtchev. Control of the morphology and particle size of boehmite nanoparticles synthesized under hydrothermal conditions. [J]. *Langmuir*, 2007, 23: 9435-9442.
- [14] Y. Y. Li, J. P. Liu and Z. J. Jia. Fabrication of boehmite AlOOH nanofibers by a simple hydrothermal process. [J]. *Mater. Lett.*, 2006, 60: 3586-3590.
- [15] Y. Liu, D. Ma, X. W. Han, X. H. Bao, W. Fransen, D. Wang and D. S. Su. Hydrothermal synthesis of microscale boehmite and gamma nanoleaves alumina. [J]. *Mater. Lett.*, 2008, 62: 1297-1301.
- [16] Y. L. Feng, W. C. Lu, L. M. Zhang, X. H. Bao, B. H. Yu, Y. Lv and X. F. Shang. One-step synthesis of hierarchical cantaloupe-like AlOOH superstructures via a hydrothermal route. [J]. *Cryst. Growth. Des.*, 2008, 8(4): 1426-1429.
- [17] W. Q. Cai, J. G. Yu and S. Mann. Template-free hydrothermal fabrication of hierarchically organized γ -AlOOH. [J]. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2009, 122: 42-47.
- [18] L. X. Yang, Y. J. Zhu, H. Tong, Z. H. Liang and W. W. Wang. Hierarchical β -Ni(OH)₂ and NiO carnations assembled from nanosheet building blocks. [J]. *Cryst. Growth. Des.*, 2007, 7: 2716-2719.
- [19] J. Wu, F. Duan, Y. Zheng, Y. Xie. Synthesis of Bi₂WO₆ nanoplate-built hierarchical nest-like structures with visible-light-induced photocatalytic activity. [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111: 12866-12871.
- [20] J. B. Fei, Y. Cui, X. H. Yan, W. Qi, Y. Yang, K. W. Wang and J. B. Li. Controlled preparation of MnO₂ hierarchical hollow nanostructures and their application in water treatment. [J]. *Adv. Mater.*, 2008, 20: 452-456.
- [21] L. M. Zhang, W. C. Lu, M. L. Yan, Y. L. Feng, X. H. Bao, J. P. Ni, X. F. Shang and Y. Lv. Hydrothermal synthesis and characterization of core/shell AlOOH microspheres. [J]. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2009, 119: 208-216.
- [22] C. C. Yu, X. P. Dong, L. M. Guo, J. T. Li, F. Qin, L. X. Zhang, J. L. Shi and D. S. Yan. Template-free preparation of mesoporous Fe₂O₃ and its application as absorbents. [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112: 13378-13382.
- [23] W. J. Roth. Cation size effects in swelling of the layered zeolite precursor MCM-22-P [J] *Pol. J. Chem.*, 2006, 80: 703-708.