

勃姆石热转化过程的原位表征与分析

苏秋成^{1,2} 陈佩丽¹ 张少鸿¹ 李新军¹ 马隆龙^{*1}

(¹中国科学院广州能源研究所, 广州 510640)

(²中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 基于溶胶-凝胶工艺制备勃姆石, 采用同步热分析技术并结合 N₂ 吸附-脱附技术分析其热物理化学变化行为, 运用原位变温 X 射线衍射技术表征其热转化过程中的相变。结果表明: 勃姆石在热作用下, 首先失去物理吸附水, 随着温度升高, 210 °C 开始失去化学吸附水, 310 °C 后逐步发生脱羟基失水反应, 在此过程中随着水分的逐渐失去, 其 BET 比表面积和孔径逐渐增大; 400 °C 由正交晶系变为立方晶系 γ -Al₂O₃, 900 °C 之后部分 γ -Al₂O₃ 转变为四方晶系 d -Al₂O₃, 1 060 °C 开始转变为单斜晶系 θ -Al₂O₃, 1 200 °C 时样品基本转变为斜方六面体晶系 α -Al₂O₃。

关键词: 勃姆石; 热转化; 原位 X 射线衍射; 同步热分析

中图分类号: O614.3+1 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2012)11-2280-05

In Situ Characterization and Analysis on the Thermal Transformation of Boehmite

SU Qiu-Cheng^{1,2} CHEN Pei-Li¹ ZHANG Shao-Hong¹ LI Xin-Jun¹ MA Long-Long^{*1}

(¹Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

(²Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: Boehmite (AlOOH) was synthesized by sol-gel method. The physicochemical process and phase transformation of AlOOH during thermal treatment were investigated by the simultaneous thermogravimetric analysis, N₂ adsorption-desorption and *in situ* X-ray diffraction techniques. Upon heating, AlOOH lost the physisorbed water first, the chemisorbed water was desorbed at 210 °C, and the dehydroxylation was occurred at 310 °C. In the process, since the water was gradually lost, the BET surface area and total pore volume increased. The orthorhombic AlOOH transformed to the cubic crystal γ -Al₂O₃ at 400 °C, the tetragonal d -Al₂O₃ appeared after 900 °C, it transformed to monoclinic θ -Al₂O₃ at 1 060 °C, and it turned into rhombic hexahedron α -Al₂O₃ at 1 200 °C.

Key words: AlOOH; thermal transformation; *in situ* XRD; simultaneous thermogravimetric analysis

勃姆石(AlOOH)具有独特的晶体结构和形态, 可作为催化剂的载体、阻燃剂及吸附剂^[1], 特别是其作为先驱体可制备在陶瓷、电子、吸附和催化等领域广泛应用的三氧化二铝(如: γ -Al₂O₃)^[2-4]。分析 AlOOH 热转化为三氧化二铝的过程, 可为制备不同晶型、形貌、比表面积和孔结构氧化铝的制备工艺提供理论依据^[5]。

目前, AlOOH 的制备方法大多数为溶胶-凝胶

法^[6-10]、水解法^[11,12]和水热法^[13,14]。对 AlOOH 及其热转化产物的表征, 常采用 XRD、SEM、TEM、TG/DSC、BET、IR 等方法^[6-19]。原位表征方法, 如: 原位变温 X 射线衍射技术(XRD)、同步热分析红外联用技术(STA-FTIR)是新的动态分析方法^[20-26], 具有简单、快速、准确、实时在线等表征特点, 是研究材料热转化过程的一种有效工具。Lock 等^[27]采用高能同步辐射在 350~550 °C 温度范围对次临界水和超临界水条

收稿日期: 2012-02-08。收修改稿日期: 2012-05-09。

国家自然科学基金(No.51076157, 51172233); 973 课题(No.2012CB215304)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: mall@ms.giec.ac.cn

件下合成 AlOOH 的成长过程进行了原位表征,而对溶胶-凝胶法制备的勃姆石热转化过程的系统性原位表征鲜有报道。

本文采用溶胶-凝胶工艺制备勃姆石,利用同步热分析技术并结合 N_2 吸附-脱附技术分析其热物理化学变化行为,运用原位变温 X 射线衍射技术表征其热转化过程中的相变,并分析探讨其热转化过程。

1 实验部分

1.1 溶胶-凝胶法制备勃姆石

试剂: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (化学纯,天津市科密欧化学试剂有限公司),硝酸、氨水(分析纯,广州化学试剂厂)。实验室用水为二次蒸馏水。

勃姆石的制备采用改进的溶胶凝胶工艺^[6-10]:称取 37.58 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于 200 mL 的二次蒸馏水,置于 20 °C 恒温水浴中,边搅拌边逐滴滴入稀氨水(1:3),调节 pH 至 9.4,变为白色胶状液,抽滤。用二次蒸馏水洗 5 次,然后再分散于 100 mL 的二次蒸馏水中,边搅拌边逐滴滴入 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝酸,调节 pH 至 4.0。在 85 °C 恒温及强力搅拌下保温 5 h,得透明溶胶,静置 12 h,滤去杂质。烘干得到透明片状薄膜勃姆石(AlOOH)样品 A。

1.2 样品表征

1.2.1 STA-FTIR 分析

热分析采用同步热分析仪傅立叶变换红外光谱仪联用系统(STA-FTIR),同步热分析仪为 STA449F3(德国耐驰仪器公司),傅立叶变换红外光谱仪为 TENSOR27(德国布鲁克仪器公司)。称取 25.0 mg 样品 A,以 $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 干燥空气为动态载气,以 $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率,从 35 °C 升至 1 250 °C,对样品的受热变化过程进行原位表征。炉顶出口、红外传输管、红外气体池温度均为 200 °C。

1.2.2 N_2 吸附-脱附表征

Quantachrome Autosorb IQ₂ 全自动比表面与孔径分析仪(美国康塔仪器公司)。将样品 A 研细置于马弗炉中,以 $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温速率分别升至 280、400、600、800、1 000、1 100 和 1 200 °C,保温 2 h,降至室温,分别得到样品 A-280、A-400、A-600、A-800、A-1000、A-1100 和 A-1200,将样品在 200 °C 脱气 18 h,在液氮的环境下,测定样品的吸附-脱附等温线,由 BET 方程计算样品的比表面积,采用 BJH 方法计算孔径的分布曲线,基于 Klevin 方程计算样品的

总孔容和平均孔径。

1.2.3 XRD 分析表征

X'Pert Pro MPD 型多晶粉末 X 射线衍射仪(荷兰帕纳科公司),配以奥地利 Anton Paar 公司的 HT1200N 高温附件。采用 $0.154 \text{ } 06 \text{ nm}$ 波长的铜靶 $K\alpha_1$ 射线,在 40 kV 和 40 mA 的工作条件下,以 $0.04^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 扫描速率及 $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率对样品 A 进行原位变温 XRD 物相扫描,将采集的衍射谱图进行分析,利用 HighScore 软件与粉末衍射标准联合会(JCPDS)的粉末衍射卡片集(PDF)数据库进行比较分析,确定样品的物相组成。

2 结果分析

2.1 AlOOH 受热过程的物理化学变化

样品 A 的 STA-FTIR 结果如图 1 所示,从 TG 曲线可以看出,在室温至 650 °C 范围内,总失重约为 47.69%,FTIR 曲线出现 3 个水峰,说明此阶段失重是由于样品失水造成。从 DSC 曲线可以看出,在 120 °C 附近有 1 个强烈的吸热峰,其吸热值为 $100 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$,DTG 曲线有个相应的失重峰,其质量损失为 8.99%,同时 FTIR 曲线出现 1 个相应的水峰,这归因于样品中物理吸附水的脱除;在 210~280 °C DSC 曲线出现 2 个吸热峰,总的热值为 $123 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$,DTG 曲线有 2 个相应的失重峰,失重质量为 21.63%,且对应 1 个红外水峰,此过程可能发生化学吸附水的脱附,2 个吸热峰可能分别对应孔道外和孔道内的化学吸附水脱附;随着温度的继续升高,在 310~650 °C,DTG 曲线有个失重峰,失重质量为 17.56%,DSC 曲线有个相应的吸热峰,吸热值为 $60.85 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$,FTIR 曲线出现 1 个对应水峰,应该是样品受热从 310 °C 开始脱羟基失水。DSC 曲线显示在 900~1 000 °C 有 1 个宽峰,在 1 060~1 190 °C DSC 也有 1 个峰,结合后面原位 XRD 分析,说明其是由相变引起的。

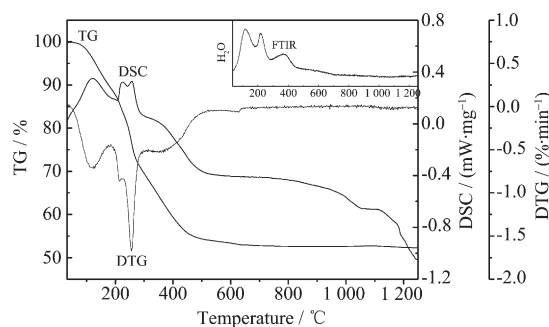


图 1 样品 A 的 STA-FTIR 图

Fig.1 STA-FTIR spectrum of sample A

表 1 不同热处理温度下 AIOOH 的 BET 分析结果

Table 1 BET results of AIOOH in different temperature

Parameters	Sample A	A-280	A-400	A-600	A-800	A-1000	A-1100	A-1200
BET surface area / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	191.74	261.66	275.20	255	105	46.4	6.30	3.64
Total pore volume / ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0.11	0.16	0.20	0.20	0.13	0.13	0.080	0.064
Average pore diameter / nm	2.22	2.40	2.88	3.24	4.82	55.3	253.2	—

2.2 不同温度处理的 AIOOH 比表面和孔结构

从表 1 可知, 所制备的 AIOOH 经 200 °C 脱气后的 BET 比表面积为 $191.74 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 随着样品热处理温度的升高, BET 比表面积增大, 热处理温度为 400 °C 时 BET 比表面积最大, 其后 BET 比表面积逐渐呈现变小趋势; 总孔容的变化与 BET 比表面积的变化趋势相似。平均孔径呈现逐渐增大的趋势。

2.3 AIOOH 原位变温 XRD 分析

图 2 为样品 A 在常温下测得的 XRD 谱图与 PDF 标准谱图的比较, 对样品 A 的 XRD 谱图分析可知, 在 14.49° 、 28.21° 、 38.36° 、 45.80° 、 48.94° 、 49.30° 、 51.67° 、 55.26° 、 60.60° 、 64.14° 、 64.98° 、 66.98° 、 67.73° 、 72.01° 、 73.00° 、 78.20° 和 79.32° 处出现的多重衍射峰, 与典型正交晶系 AIOOH 的标准衍射数据 (PDF No.083-2384) 相符, 表明该溶胶-凝胶工艺制备的 AIOOH 的物相为正交晶系。

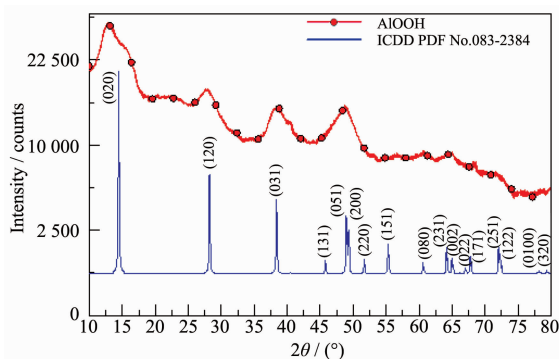


图 2 样品 A 的 XRD 谱图与 PDF 标准谱图的比较

Fig.2 Comparison of XRD pattern of sample A and PDF standard pattern

以 $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率对样品进行原位物相分析, 其在 100、200、300、400、500、600、700、800、900、1 000、1 100 和 1 200 °C 温度下的原位 XRD 谱图如图 3 所示, 图 4 是其中 400、1 000、1 100、1 200 °C 的样品原位谱图与 PDF 标准谱图的比较。在 100~300 °C 范围内, 随着温度的升高, 勃姆石 (020) 面衍射峰呈现强度增强、峰形变窄趋势, 但温度升至 300 °C 后, 峰高很快降低。升至 400 °C 后, 勃姆石衍射峰基本消失, 但此时样品出现新的衍射峰, 其 2θ

角 39.64° 、 45.76° 、 66.56° 与 PDF No.075-0921 立方晶系 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (111)、(200) 和 (220) 晶面的衍射数据相符, 说明样品已经发生相变, 由正交晶系勃姆石逐步变为立方晶系 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 从 400 °C 到 900 °C 衍射峰基本没有变化, 说明 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 有相对较宽的稳定温度范围。温度升至 1 000 °C 开始出现新的衍射峰, 其 2θ 角 32.20° 、 36.42° 、 38.75° 、 44.92° 及 66.49° 处的衍射峰和相对强度与 PDF No.047-1770 四方晶系的 $d\text{-Al}_2\text{O}_3$ (108)、(217)、(305)、(317) 和 (422) 晶面的衍射数据相符, 而且 38.75° 、 44.92° 及 66.49° 处的 2θ 角衍

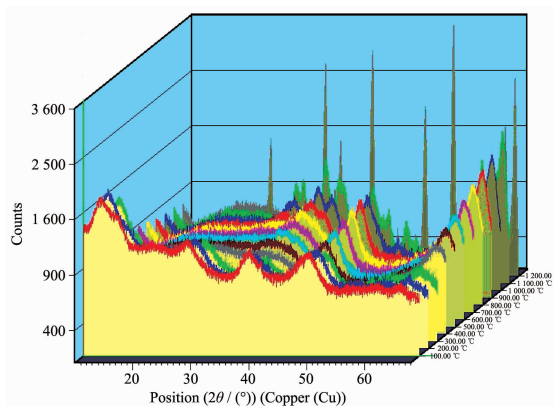


图 3 AIOOH (100~1 200 °C) 原位 XRD 谱图

Fig.3 In situ XRD patterns of AIOOH from 100 °C to 1 200 °C

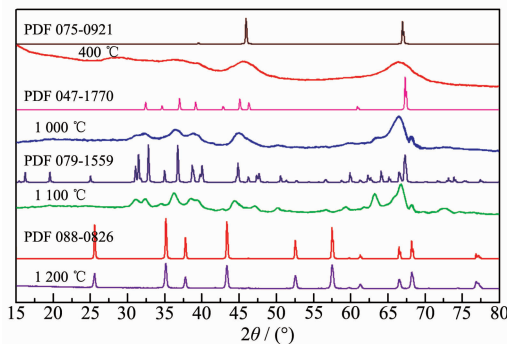


图 4 400、1 000、1 100、1 200 °C 的 AIOOH 原位谱图与标准谱图的比较

Fig.4 Comparison of in situ XRD patterns of AIOOH at 400, 1 000, 1 100, 1 200 °C and PDF standard pattern

射峰和相对强度还与立方晶系 γ - Al_2O_3 标准衍射图数据相符,表明此时样品的物相为 γ - Al_2O_3 和 d - Al_2O_3 共存。当温度升至 1 100 $^\circ\text{C}$ 时,其衍射峰与典型单斜晶系 θ - Al_2O_3 的标准衍射图数据 (PDF No. 079-1559) 一致,说明 1 100 $^\circ\text{C}$ 时样品变为 θ - Al_2O_3 。当温度升至 1 200 $^\circ\text{C}$,衍射峰强度急剧增高,峰形既尖又窄,与斜方六面体晶系 α - Al_2O_3 的标准衍射图数据 (PDF No. 088-0826) 非常吻合,表明到 1 200 $^\circ\text{C}$ 基本转变为斜方六面体晶系 α - Al_2O_3 。

3 讨 论

溶胶-凝胶法制备的勃姆石含有大量的水,经过 200 $^\circ\text{C}$ 脱气处理, BET 比表面积为 191.77 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 总孔容为 0.11 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 、平均孔径为 2.22 nm。在 210 $^\circ\text{C}$ 开始进一步失去化学吸附水,由于化学吸附水的脱除,其比表面积、总孔容和平均孔径增大, A-280 数据表明 BET 比表面进一步增大为 261.66 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 总孔容为 0.16 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 、平均孔径为 2.40 nm。在 310 $^\circ\text{C}$ 以后发生脱羟基失水反应, A-400 数据表明 BET 比表面积增大为 275.20 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 总孔容为 0.20 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 、孔径为 2.9 nm。通过样品热处理温度与比表面和孔结构数据分析,可以看出:随着样品热处理温度的升高, BET 比表面积、总孔容和平均孔径呈现逐渐增大的趋势。此阶段勃姆石的失水是引起比表面和孔结构变化的主要原因。吕建刚^[4]等采用 TG-DTG 技术研究 AIOOH 纳米管的失水过程,在室温~120 $^\circ\text{C}$ 样品脱除外表面吸附水, 120 $^\circ\text{C}$ ~400 $^\circ\text{C}$, 脱除纳米管中的水, 400 $^\circ\text{C}$ ~650 $^\circ\text{C}$ 脱除羟基水;杨琪等^[5]发现在 250 $^\circ\text{C}$ AIOOH 纳米棒脱除物理吸附水, 250 $^\circ\text{C}$ ~450 $^\circ\text{C}$ 脱出化学吸附水, 450 $^\circ\text{C}$ ~490 $^\circ\text{C}$ 脱出结构水, 490 $^\circ\text{C}$ ~700 $^\circ\text{C}$ 脱出氧化铝残留羟基。本文制备的 AIOOH, 其化学失水反应温度点较低,说明溶胶-凝胶法制备的 AIOOH 更容易发生化学脱水反应。

溶胶-凝胶法制备的勃姆石为正交晶系,在 310 $^\circ\text{C}$ 以后发生的脱羟基过程中,样品由正交晶系 AIOOH 转化为立方晶系 γ - Al_2O_3 (图 4)。此后至 900 $^\circ\text{C}$ 样品物相基本是 γ - Al_2O_3 , γ - Al_2O_3 有相对较宽的稳定温度范围。DSC 曲线 (图 1) 显示在 900 $^\circ\text{C}$ ~1 000 $^\circ\text{C}$ 有一个宽峰,表明此处发生相变,结合原位 XRD 图分析 (图 3),说明 900 $^\circ\text{C}$ 之后部分立方晶系 γ - Al_2O_3 转变为四方晶系 d - Al_2O_3 , 900 $^\circ\text{C}$ ~1 000 $^\circ\text{C}$ 样品物相为 γ - Al_2O_3 和 d - Al_2O_3 共存。DSC 曲线 (图 1) 显示在

1 060 $^\circ\text{C}$ ~1 190 $^\circ\text{C}$ 有一个峰,表明此处又发生了相变,结合 1 100 $^\circ\text{C}$ 和 1 200 $^\circ\text{C}$ 的原位 XRD 图分析 (图 4),说明 1 060 $^\circ\text{C}$ 开始转变为单斜晶系 θ - Al_2O_3 , 1 200 $^\circ\text{C}$ 时样品基本转变为斜方六面体晶系 α - Al_2O_3 。在此原位变温的 XRD 分析过程中可以实时在线表征传统 XRD 不易观察到的不稳定相 d - Al_2O_3 和亚稳态相 θ - Al_2O_3 的出现^[6,15]。因此勃姆石相变过程为: AIOOH 先转化为 γ - Al_2O_3 , 此后部分 γ - Al_2O_3 转化为不稳定相 d - Al_2O_3 , 然后转化为亚稳态的 θ - Al_2O_3 , 最后转化为稳定相 α - Al_2O_3 。

4 结 论

本文采用溶胶-凝胶工艺制备勃姆石,通过同步热分析技术并结合 N_2 吸附-脱附技术以及原位变温 X 射线衍射技术表征分析其热转化过程。勃姆石在热作用下,首先失去物理吸附水, 210 $^\circ\text{C}$ 开始失去化学吸附水, 310 $^\circ\text{C}$ 后逐步发生脱羟基失水反应,在此过程中随着水分的逐渐失去,其比表面积和孔径逐渐增大; 400 $^\circ\text{C}$ 由正交晶系变为立方晶系 γ - Al_2O_3 , 900 $^\circ\text{C}$ 之后部分立方晶系 γ - Al_2O_3 转变为四方晶系 d - Al_2O_3 , 1 060 $^\circ\text{C}$ 开始转变为单斜晶系 θ - Al_2O_3 , 1 200 $^\circ\text{C}$ 时样品基本转变为斜方六面体晶系 α - Al_2O_3 。

参 考 文 献:

- [1] Ji G Y, Li M M, Li G H, et al. *Powder Technol.*, **2012**, **215**:126:54-58
- [2] Raybaud P, Digne M, Iftimie R, et al. *J. Catal.*, **2001**, **201**:236-246
- [3] Ebadzadeh T, Sharifi L. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2008**, **91**:3408-3409
- [4] GAO Qing-Fu (高庆福), ZHANG Chang-Rui (张长瑞), FENG Jian (冯坚). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, **124**(9):1456-1460
- [5] FANG Ping (方萍), HE Mai (何迈), XIE Yun-Long (谢云龙), et al. *Spectrosc. Spectral Anal. (Guangpuxue Yu Guangpu Fenxi)*, **2006**, **26**(11):2039-2042
- [6] Shi T, Guo X Z, Yang H. *Rare Mete. Mater. Eng.*, **2008**, **37**(2):379-382
- [7] Suat Y, Yasemen K K, Ersan Y. *Ceram. Int.*, **2009**, **35**:2029-2034
- [8] Sukanda J, Kenneth-MacKenzie J D. *Mate. Res. Bull.*, **2006**, **41**:791-803
- [9] LI Yue-Ming (李月明), ZHOU Jian-Er (周健儿), GU Xing-

- Yong(顾幸勇), et al. *J. Ceram.(Taoci Xuebao)*, **2002**,**7**:4-6
- [10]XIA Chang-Rong(夏长荣), WANG Da-Zhi(王大志), PENG Ding-Kun(彭定坤), et al. *J. Inorg. Mater.(Wuji Cailiao Xuebao)*, **1994**,**9**(4):437-442
- [11]CHUN Yuan(淳远), ZHU Jian-Hua(朱建华), XU Qin-Hua(须沁华), et al. *J. Nanjing Univ.(Nanjing Daxue Xuebao)*, **1998**,**34**(4):490-496
- [12]JIANG Qi(江琦), LEI Lei(雷蕾). *Mater. Rev.(Cailiao Daobao)*, **2008**,**12**(22): 23-25
- [13]WU Xiu-Yong(吴秀勇), HU Zheng-Shui(胡正水). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**(5):760-764
- [14]LV Jian-Gang(吕建刚), ZHANG Juan(张娟), DING Wei-Ping(丁维平), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(5):897-900
- [15]YANG Qi(杨琪), HU Wen-Bin(胡文彬). *Mater. Eng.(Jingxie Gongcheng Cailiao)*, **2010**,**34**(5):68-71
- [16]Boumaza A, Favaro L, Lédion J, et al. *J. Solid State Chem.*, **2009**,**182**:1171-1176
- [17]Dong-Yun(李冬云), YANG Hui(杨辉), XIE Tian-Tian(谢田甜), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**(1):96-10
- [18]LI Guo-Yin(李国印), ZHI Jian-Ping(支建平), ZHANG Yu-Lin(张玉林). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(4):563-568
- [19]LI Jun-Cheng(李俊诚), XUANG Lan(向兰), FENG Xun(冯旭). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**, **21**(2):212-216
- [20]LU Zhen-Rong(陆振荣). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **1998**,**14**(2):119-126
- [21]Teresiak A, Gebert A, Savyak M, et al. *J. Alloys Compd.*, **2005**,**398**:156-164
- [22]Wei M, Shi S X, Wang J, et al. *J. Solid State Chem.*, **2004**, **177**:2534-2541
- [23]Norby P. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2006**,**11**:118-125
- [24]Martinez-Meta N J, Schweda E. *J. Solid State Chem.*, **2006**, **179**:1486-1489
- [25]Li G H, Zheng Y F, Ma C A, et al. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **2008**,**18**:469-473
- [26]JIN Peng-GANG(金朋刚), CHANG Hai(常海), CHEN Zhi-Qun(陈智群), et al. *Chin. J. Explosives Propellants(Huozhayao Xuebao)*, **2006**,**29**(2):69-71
- [27]Lock N, Bremholm M, Christensen M, et al. *Chem. Eur. J.*, **2009**,**15**:13381-13390