

文章编号:1674-2869(2012)09-0039-05

铝溶胶的制备及稳定性

詹刚¹,陈巧巧¹,石月¹,鲁冕¹,李建生¹,黄志良^{1*},池汝安²

(1. 武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074;

2. 武汉工程大学化工与制药学院,湖北 武汉 430074)

摘要:以异丙醇铝(AIP)为原料,异丙醇为溶剂,硝酸为胶溶剂,聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为表面活性剂,采用溶胶-凝胶法制备铝溶胶.利用正交试验方法研究了水解温度,水与醇盐摩尔比,硝酸加入量以及分散剂用量对铝溶胶稳定性的影响.结果表明在水解温度为90℃,水与异丙醇铝的摩尔比为200,硝酸与异丙醇铝的摩尔比为4,PVP的用量为异丙醇铝的1‰时是制备铝溶胶的最佳试验条件.对于溶胶稳定性的影响,以水解温度最为显著,硝酸的用量则直接影响到溶液的pH值,还对溶胶的粒径有影响,水量的多少则关系到溶胶的黏度,而分散剂在整个反应过程中起到加快反应速度和防止胶团化的作用.

关键词:铝溶胶;溶胶-凝胶法;正交试验

中图分类号:TQ170.9

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2012.09.010

0 引言

铝溶胶是带正电荷的水合氧化铝胶粒分散在水中的胶体溶液^[1].目前,有多种制备铝溶胶的方法,其中溶胶-凝胶法是最常用的方法.溶胶-凝胶法是20世纪70年代以来材料科学中发展非常迅速的材料合成方法之一,其作为一种湿化学合成方法,具有制品纯度高、反应条件温和、反应过程易于控制等其它制备方法不可比拟的优点^[2].溶胶-凝胶法通过铝的醇盐或者无机盐水解,在室温下可制成铝溶胶^[3].一般是以异丙醇铝为原料,水解后加硝酸回流陈化20个小时.但是上述方法制备周期较长,且制得的铝溶胶通常为白色或半透明的糊状,黏度不可控,溶胶粒径也较大.本文通过在改善前驱液的同时,加入表面活性剂PVP,不仅制备出了透明稳定的铝溶胶,而且用时大大缩短.此外,本文通过正交试验探讨了铝溶胶稳定性的影响因素.

1 实验部分

1.1 实验试剂

实验试剂见表1.

表1 实验试剂

Table 1 Reagents

名称	性状	规格	生产厂家
异丙醇铝	白色块状	化学纯	上海国药
异丙醇	无色透明液体	分析纯	上海国药
聚乙烯吡咯烷酮(K-30)	白色粉末	分析纯	上海国药
浓硝酸	无色液体	分析纯	开封东大化工试剂厂
蒸馏水	无色透明液体	分析纯	-

1.2 实验设备

实验设备见表2.

表2 实验设备

Table 2 Equipments

名称	型号	生产厂家
恒温水浴锅	-	巩义市英峪高科仪器厂
超声波清洗器	KQ-50	昆山市超声仪器有限公司
电子天平	SL	上海民桥精密科学仪器有限公司
透射电子显微镜	JEM-2100F STEM/EDS	JEOL
数字旋转黏度计	ADJ-8S	上海舜宇恒平科学仪器有限公司

收稿日期:2012-07-26

基金项目:湖北省自然科学基金(2011CDA050);国家973预研项目(2011CB411901);教育部长江学者与创新团队项目(IRT974)

作者简介:詹刚(1988-),男,湖北黄冈人,硕士研究生.研究方向:陶瓷表面修饰.*通信联系人

1.3 实验步骤

将研细的异丙醇铝按一定比例溶于异丙醇中形成醇铝相,并超声分散 30 min,使其混合均匀,在电动恒温搅拌器强烈搅拌下将醇铝相缓慢滴入一定初温的蒸馏水和 PVP 的水相中,滴加完毕后,恒温搅拌,水解.水解完全后,再滴入一定量的硝酸,恒温搅拌一段时间,即可得到铝溶胶.

1.4 设计正交试验

在以溶胶-凝胶法制备铝溶胶的同时,其影响因素也很多.如溶剂异丙醇与醇盐的比例,水与醇盐的摩尔比,水解时间,加热温度,pH 值,表面活性剂用量,加水方式等.为了研究溶胶稳定性的影响因素,本文将水与异丙醇铝的摩尔比,水解温度,PVP 用量以及硝酸加入量(酸醇比)作为因素考察对溶胶稳定性的影响.采用的正交表 $L_9(3^4)$ 设计实验.其中前驱液是 1.02 g 的异丙醇铝和 8 mL 的异丙醇进行超声分散 0.5 h 的混合液.其他各因素和水平值见表 3.

表 3 正交实验设计表

Table 3 Orthogonal experimental design

水平	因素			
	A:水解	B:n(HNO ₃)/	C:n(PVP)/	D:n(H ₂ O)/
	温度/℃	n(AIP)	n(AIP)	n(AIP)
1	80	2	0	100
2	90	4	0.001	150
3	100	6	0.005	200

2 结果与讨论

2.1 正交实验结果

凝胶时间是指溶胶制备完毕到凝胶倾斜 45°不流动时所需的时间.本文以溶胶的凝胶时间为指标进行正交实验^[4].表 4 所示为正交实验结果.可以得出,对凝胶时间的各影响因素的极差顺序依次是:A>B>D>C.温度对溶胶凝胶时间影响最大,其次为硝酸加入量,水与醇盐摩尔比,PVP 用量所占权重最小.由表 4 亦可确定制备铝溶胶的最佳实验条件为:水解温度 90℃,硝酸用量为 0.1 mL(本实验中硝酸均为体积比为 1:1 的浓硝酸),水醇比为 200,PVP 加入量为 0.05 g.

2.2 水解温度

水解温度对整个水解反应过程都有影响.由于异丙醇铝的水解活性较低,且水解反应是吸热反应,所以提高温度有利于加速异丙醇铝的水解^[5].温度升高,A100H 溶胶的粒度均化过程加快,有利于增加 A100H 溶胶稳定性.图 1 是温度对平均凝胶时间的影响.从图中可以看出,温度在

表 4 正交实验结果

Table 4 Orthogonal experimental results

序号	因素				凝胶时间/天
	A	B	C	D	
1	1	1	1	1	60
2	1	2	2	2	76
3	1	3	3	3	76
4	2	1	2	3	86
5	2	2	3	1	87
6	2	3	1	2	84
7	3	1	3	2	62
8	3	2	1	3	67
9	3	3	2	1	64
均值 1	70.667	69.333	70.333	70.333	—
均值 2	85.667	76.667	75.333	74	—
均值 3	64.333	74.667	75	76.333	—
极差	21.334	7.334	5	6	—

90℃时的溶胶稳定性最好,温度低于 80℃时,胶化作用降低,很难形成稳定透明的溶胶,但温度过高时,不仅造成水分蒸发,耗费能量,还会在胶体的形成过程中产生不易挥发的有机物,同时胶粒趋于粗化,且晶粒尺寸大小不一,使得溶胶稳定性下降.其次,水解温度还对反应时间有影响,适当

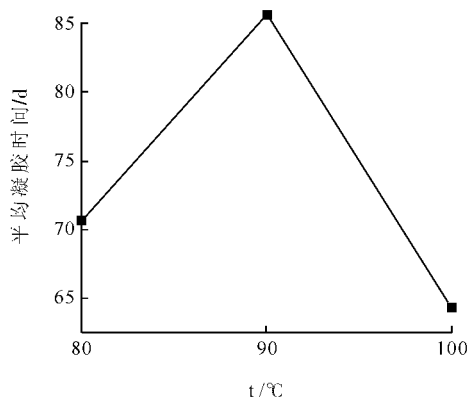


图 1 温度对平均凝胶时间的影响

Fig.1 Impact of temperature on the average gel time

提高温度可以缩短反应时间.如图 2 所示,是反应时间随水解温度的变化曲线.反应时间为整个水解过程所需的时间,即从水解开始至溶液中 pH 值先逐渐升高至不再变化(表明此时水解过程结束)所历经的时间.其实验条件为: $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{AIP}) = 200$, $n(\text{HNO}_3)/n(\text{AIP}) = 4$,PVP 加入量为 0.由图 2 可知,温度在低于 80℃时,反应时间大大延长.通常水解温度在 80~100℃之间比较适中,反应时间约为 1 h 左右.因此水解温度要适中.通过实

验得出最佳水解温度取 90 ℃ 左右。

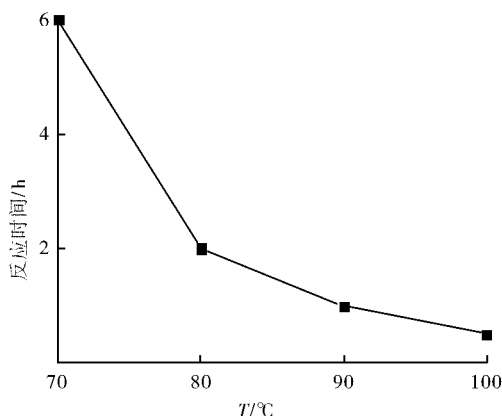


图2 反应时间随水解温度的变化曲线

Fig. 2 Change curve of reaction time with the hydrolysis temperature

2.3 硝酸用量

硝酸的加入量不仅影响到铝溶胶的粒径,还是 pH 值的直接影响因素。当硝酸醇比小于 1 时,所制备的铝溶胶为乳白色,粘度大,不透明,粒径也较大,对于 pH 值的影响表现为,体系中较高的 pH 值,使悬浮液不能胶溶完全;当酸醇比大于 2 后,得到的铝溶胶均很透明,粘度低,粒径较小^[1]。当然,酸的用量也不能太大,如果相对于溶液中铝离子的用量过大时,会形成铝键合氢氧或者铝键

合氧,结果会导致澄清溶胶放置一段时间后又会出现混浊^[6]。如图 3 所示,在酸醇比小于 4 时,铝溶胶粒径变化较大;在酸醇比大于 4 时,胶体粒径都在 30 nm 范围之内。图 4 (a) 和 (b) 显示的是铝溶胶分别在 $n(\text{HNO}_3)/n(\text{AIP}) = 4$, $n(\text{HNO}_3)/n(\text{AIP}) = 2$ 时的 TEM 照片。图 5 是硝酸用量对铝溶胶平均凝胶时间的影响,可以看出在 $n(\text{HNO}_3)/n(\text{AIP}) < 4$ 时,溶胶稳定性较差,在 $n(\text{HNO}_3)/n(\text{AIP}) > 4$ 时,硝酸用量对溶胶稳定性影响不太显著。一般酸的最佳用量在每摩尔异丙醇铝加 4~6 mol 的硝酸。

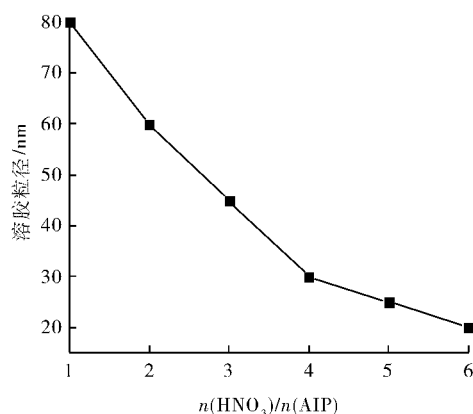


图3 溶胶粒径随硝酸用量的变化曲线

Fig. 3 Curve of the sol particle size with the amount of nitrate

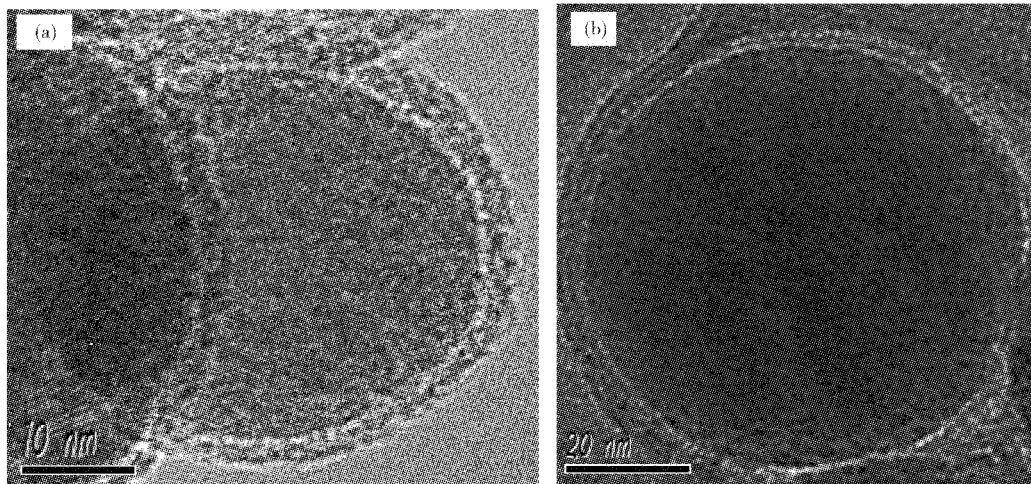


图4 不同硝酸用量时的 TEM 照片 (a) $n(\text{HNO}_3)/n(\text{AIP}) = 4$; (b) $n(\text{HNO}_3)/n(\text{AIP}) = 2$

Fig. 4 TEM images of the different amount of nitrate (a) $n(\text{HNO}_3)/n(\text{AIP}) = 4$; (b) $n(\text{HNO}_3)/n(\text{AIP}) = 2$

2.4 水与醇盐的摩尔比

在异丙醇铝的水解过程中,水过量与否是影响氧化铝性能的重要因素之一,它决定是否能形成溶胶及形成溶胶的稳定性。加水量少,水解产生的 OH 基团就少,这样部分水解的醇盐分子之间易于发生缩聚反应形成低交联度的产物。在合适

的范围内,加水量对溶胶是否透明也有较大影响。实验中以水醇比为 100:1, 150:1, 200:1 的比例配制溶胶。表 5 所示的是不同水醇比制备的溶胶透明性。加水量对溶胶的黏度也有一定影响。图 6 是溶胶相对黏度随水与异丙醇铝摩尔比的变化曲线,溶胶相对黏度随水与异丙醇铝摩尔比 (R) 降低

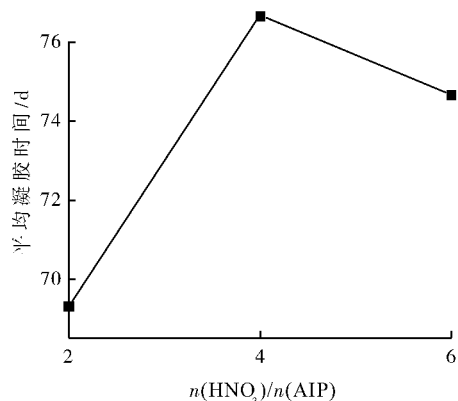


图5 硝酸用量对平均凝胶时间的影响

Fig. 5 The impact of nitrate on the average gel time

而逐渐增加,当 $R < 100$ 时, η 急剧增加. 这是由于当溶胶浓度增加(即 R 减小)时,其中的粒子数也迅速增加,同时增加了粒子之间的碰撞概率,相互之间缩合成为较大的溶胶分子,从而使体系粘度变大(即 η 增大);当 $R > 100$ 时,其 η 随 R 增加基本呈线形下降. 图 7 是水醇比 R 对溶胶稳定性的影响,总体来说,溶胶稳定性随着水醇比的增大而升高,但影响不是太大.

表5 用水量对溶胶透明性的影响

Table 5 The impact of water on the transparency of the sol

$n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{AIP})$	50	100	150	200
实验现象	不透明	半透明	透明	透明

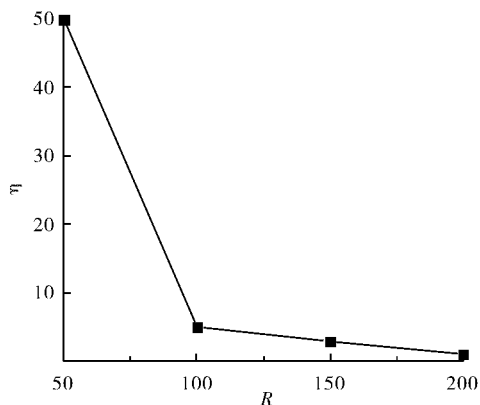


图6 溶胶相对黏度随水与异丙醇铝摩尔比的变化曲线

Fig. 6 The curve of sol relative viscosity with the molar ratio water to aluminum isopropoxide

2.5 PVP 的用量

本实验室采用高分子表面活性剂聚乙烯吡咯烷酮. 由于异丙醇铝的水解活性低,加入表面活性剂可以降低溶液的表面张力,从而使异丙醇铝与水的反应面积增加, H^+ 及 OH^- 在小范围内的浓度也会随之增加,这样加快了整个水解反应进程^[1]. 它在水溶液中基本的两种物化作用表现为:胶团化作用和吸附、降低表面张力的作用. 应用这种特点,当溶液中加入少量的表面活性剂时,使得溶液

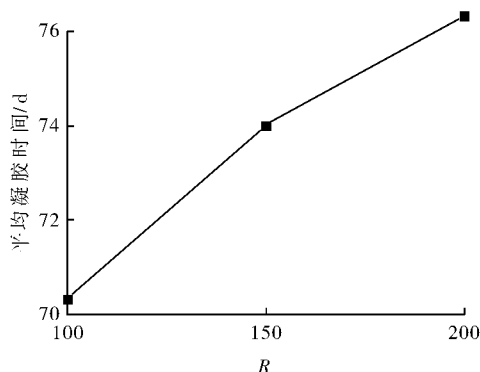


图7 水醇比对平均凝胶时间的影响

Fig. 7 The impact of the molar ratio water to aluminum isopropoxide on the average gel time

的表面张力降低,固液间的接触角减小,颗粒间黏结力减弱而不易结成团块. 另外,由于表面活性剂的存在,溶液中晶核刚出现时就会有表面活性剂吸附在固液界面上,于是结晶表面吸附有一层“分子膜”,也会起到防结块的作用^[7]. 由实验现象得知,表面活性剂 PVP 的用量在 AIP 的 1‰ 以上时,催化效果没有任何改变,且对铝溶胶的性能影响甚微,说明表面活性剂 PVP 在整个过程中只是起到了加快反应速度的作用^[1]. 但是较小的表面活性剂用量对分散效果不明显,用量过大时则会出现整体乳化现象,控制 PVP 的用量在异丙醇铝的 1‰ 左右效果较好. 图 8 所示的是 PVP 用量对溶胶稳定性的影响,总体来说,PVP 用量对溶胶稳定性影响微弱.

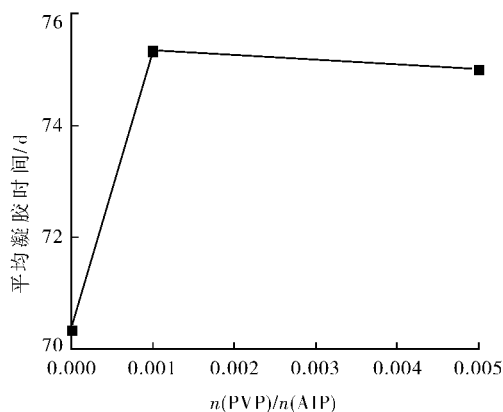


图8 PVP 用量对平均凝胶时间的影响

Fig. 8 The impact of the amount of PVP on the average gel time

3 结 语

由上述实验可知:

a. 制备铝溶胶的最佳实验条件为:水解温度在 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$,水醇比为 200,硝酸与异丙醇铝的摩尔比为 4,PVP 的用量为异丙醇铝 1‰. 其前驱液是经过超声分散的异丙醇铝的异丙醇溶液.

b. 在影响铝溶胶稳定性的因素中以水解温度最为显著,其直接影响到整个水解反应过程,硝酸的用量不仅直接影响溶液的 pH 值,还对溶胶的粒径有影响。同时水量的多少直接关系到溶胶的黏度,而分散剂在整个反应历程中起到加快反应速度和防止胶团化的作用。

c. 此实验突出的优点是总反应时间很短,大约 1.5 h,无需陈化,即可获得透明稳定的溶胶。

参考文献:

- [1] 季晓玲,翟丽莉,王珍. 一种铝溶胶的快速制备方法[J]. 应用化工,2009(38): 1238-1240.
- [2] Li Dongyun, Yang Hui, Lian Jiasong, et al. The Fabrication of the Hydrous Alumina Powders by the Sol-Gel Method [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2008 (37): 292-294.
- [3] 王喜娜,敬承斌,赵修建. 溶胶-凝胶法制备致密 Al_2O_3 涂层的研究[J]. 材料科学与工艺, 2005 (13): 1-3.
- [4] 王兴利,邱国民,张克铮. SiO_2 溶胶稳定性的正交试验[J]. 辽宁石油化工大学学报, 2006 (1): 30-33.
- [5] 谢安建,沈玉华,黄方志,等. 铝溶胶的制备及影响因素的研究[J]. 安徽化工, 2003(4): 9-11.
- [6] 韩丽. 溶胶-相转移法制备改性有机铝溶胶包膜长余辉发光粉[J]. 涂料工业, 2007(37): 49-51.
- [7] 黄应钦,成晓玲,白晓军. 表面活性剂在超细粉体制备和分散中的应用[J]. 日用化学工业, 2006 (36): 30-33.

Manufacture and stability test of alumina sol

ZHAN Gang¹, CHEN Qiao-qiao¹, SHI Yue¹, LU Mian¹, LI Jian-sheng¹, HUANG Zhi-liang¹, CHI Ru-an²

(1. School of Material Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2. School of Chemical Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The aluminum sol was prepared using aluminum isopropoxide (AIP) as raw materials, isopropyl alcohol as solvent, nitric acid as peptizing and Polyvinylpyrrolidone as surfactants by sol-gel method. The orthogonal test was introduced to study the effects of hydrolysis temperature, the proportion between AIP and H_2O , nitric contend, dispersant contend on the sol. The results show that the best preparation conditions for aluminum sol are the ration of aluminum isopropoxide to water of 200, hydrolysis temperature of 90 °C, the molar ratio of nitrate to aluminum isopropoxide of 4 and the amount of PVP in the aluminum isopropoxide of 1%. The hydrolysis temperature play an important role in the stability of the sol, the amount of nitric affects directly the pH, which further influences the particle size of sol, the amount of water contributes to the sol viscosity while the dispersant makes a difference in accelerating the reaction and preventing the sol-Micelle.

Key words: alumina sol; sol-gel; stability; orthogonal test

本文编辑:龚晓宁