

醇铝水解水热法制备纳米勃姆石粉体

韦冠妹¹, 王 玺^{1,2*}, 郭春龙¹, 甘善祥¹, 龙凤族¹, 吕稼锐¹, 邓 杰¹

¹百色学院材料科学与工程学院, 广西 百色

²广西生态铝产业学院, 广西 百色

收稿日期: 2025年8月14日; 录用日期: 2025年9月14日; 发布日期: 2025年9月22日

摘 要

以异丙醇铝为原料, 先通过水解法制备拟薄水铝石, 再以拟薄水铝石为原料经水热反应制备纳米勃姆石粉末。研究了水解液对异丙醇铝水解产物的物相和粒度分布的影响; 同时也考察了水热温度对水热产物勃姆石的物相和粒度分布的影响, 并利用XRD和激光粒度分析仪对水解产物和水热产物进行结构和粒度表征。研究表明: 异丙醇铝在以水/异丙醇为1:1体积比的混合液中, 在65℃水解3小时, 所得产物为拟薄水铝石, 粉体过滤性能较好, 粒度分布窄, 中粒径为7.34 μm。所得拟薄水铝石在200℃下纯水中水热反应10小时, 所得产物为结晶度良好的勃姆石, 粒度分布窄, 中粒径为87 nm。

关键词

纳米勃姆石, 醇铝水解法, 水热法, 异丙醇铝

Synthesis of Nano-Boehmite Powder by Aluminum Alcoholate Hydrolysis Followed by Hydrothermal Method

Guanmei Wei¹, Xi Wang^{1,2*}, Chunlong Guo¹, Shanxiang Gan¹, Fengzu Long¹, Jiarui Lyu¹, Jie Deng¹

¹School of Materials Science & Engineering, Baise University, Baise Guangxi

²Ecological Aluminum Industry College, Baise University, Baise Guangxi

Received: Aug. 14th, 2025; accepted: Sep. 14th, 2025; published: Sep. 22nd, 2025

Abstract

Using isopropyl aluminum as the raw material, nano-boehmite powders were synthesized via hydrolysis followed by hydrothermal method. The study investigated the influence of the hydrolysis

*通讯作者。

文章引用: 韦冠妹, 王玺, 郭春龙, 甘善祥, 龙凤族, 吕稼锐, 邓杰. 醇铝水解水热法制备纳米勃姆石粉体[J]. 材料科学, 2025, 15(9): 1806-1813. DOI: 10.12677/ms.2025.159192

solution on the phase composition and particle size distribution of the hydrolysate, as well as the effects of hydrothermal temperature on the phase and particle size distribution of the hydrothermal product. Structural and particle size characterization was performed using X-ray diffraction (XRD) and laser particle size analyzers. The results indicated that when isopropyl aluminum was hydrolyzed in a 1:1 (Vol) mixture of water and isopropanol at 65°C for 3 hours, the hydrolysate was pseudo-boehmite, which exhibited good filtration performance, a narrow particle size distribution, and an average particle size of 7.34 μm . The resulting pseudo-boehmite underwent hydrothermal treatment in pure water at 200°C for 10 hours, yielding boehmite with good crystallinity, a narrow particle size distribution, and an average particle size of 87 nm.

Keywords

Nano Boehmite, Aluminum Alcoholate Hydrolysis, Hydrothermal, Isopropyl Aluminum

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

勃姆石(γ - AlOOH)作为一种重要的铝氧化物氢氧化物,因其独特的物理化学性质,在锂离子电池隔膜、催化剂载体、电子陶瓷、耐火材料、阻燃剂、表面摩擦、微晶陶瓷、聚合物添加剂和生物医药等多个领域有着广泛的应用前景。近年来,随着纳米技术的发展,纳米勃姆石因其较大的比表面积和优异的分散性而受到关注,成为研究的热点。纳米勃姆石市场也正在经历显著增长,预计到2030年将达到9.745亿美元,2024年至2030年的复合年增长率约为22.4% [1]。

在锂离子电池性能方面,纳米勃姆石涂层能够显著提高电池隔膜的热稳定性,增强电池的安全性,改善电解液的润湿性,提升电池的循环寿命和倍率性能[2]。纳米勃姆石颗粒具有较大的比表面积和良好的孔隙结构,使其成为理想的催化剂载体。其高比表面积提供了更多的活性位点,提高了催化剂的分散性和反应效率[3] [4]。纳米勃姆石颗粒的优异吸附性能使其在去除水中重金属离子和有机污染物方面表现突出。其较大的比表面积和良好的亲水性提高了与污染物的接触,从而增强了其吸附能力。研究表明,纳米勃姆石对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 等重金属离子具有高效的去除率,且在水处理过程中表现出良好的再生性[5]-[7]。纳米勃姆石颗粒在陶瓷材料中的应用主要得益于其粒径小和分散性好。这些颗粒能够均匀分布在陶瓷基体中,显著提高陶瓷的强度和韧性,适用于航空航天和医疗器械等高端领域[8]。纳米勃姆石的良好热稳定性、低密度和分散性使其成为理想的阻燃剂,其颗粒在高温下能够形成保护层,减少火焰传播,同时提高材料的安全性[9] [10]。纳米勃姆石颗粒的细小尺寸和均匀分散性使其能够提高涂层的耐磨性、抗腐蚀性和附着力,其作为功能性填料在建筑和工业涂料中有着广泛的应用[11] [12]。纳米勃姆石的生物相容性和较高的比表面积使其成为潜在的药物载体。其颗粒能够有效增加药物的释放效率,同时提高生物相容性,适用于靶向药物传递和抗菌材料的开发[13] [14]。

纳米勃姆石制备方面,目前国内外研究主要集中在醇铝水解法、水热法、溶胶-凝胶法等。醇铝水解法以醇铝作为原料,将其溶于溶剂(水或有机溶剂),在一定温度下水解得到勃姆石。该法优点是设备简单、工艺环保,得到的产品微观结构和形貌可控、醇铝原料可反复提纯,所得产品纯度高,粉末粒度均匀。缺点是该法对工艺条件控制严格、成本较高,对醇的回收率有较高的要求,所得勃姆石结晶度较差,通常为拟薄水铝石[15]。水热法制备勃姆石是利用三水铝石、拜耳石或无定形氧化铝水合物在高压釜中经高温和水蒸气的作用下制备。所得产品纯度取决于原材料,在调控纳米勃姆石粉体的微观形貌与微纳米

尺寸方面表现出优势[16][17],其操作简单,对环境友好,被誉为在绿色合成道路上最有前途的方法。但该法设备要求复杂,反应时间长[18]-[20]。溶胶-凝胶法是将含有高化学活性组分的前驱体原料混合均匀,再通过水解、缩合反应,形成透明的溶胶,溶胶再经聚合,成为具有一定空间结构的凝胶,再通过热处理得到所需的纳米勃姆石粒子。该法的优点是产物纯度高,粒度小,适用于制备纳米级勃姆石,缺点是过程较复杂,反应时间长,生产成本低,工业化难度较大[21]。

基于此背景,本研究结合醇铝水解法和水热法制备结晶度良好的纳米勃姆石,探究水解条件和水热条件对勃姆石颗粒尺寸和结晶度的影响。

2. 实验过程

2.1. 实验原料

实验所用的试剂异丙醇铝(AR, 纯度 $\geq 99.7\%$)、异丙醇(AR, 纯度 $\geq 98\%$)均来自于国药集团化学试剂有限公司,实验所用的去离子水为自制。

2.2. 实验步骤

称取三份 10 克异丙醇铝,分别加入到 3 个 250 ml 三颈烧瓶中,配制不同条件的 3 种水解液分别放入上述的 3 个烧瓶中,水解液的组成分别为: A 液: 70 ml H_2O ; B 液: 35 ml H_2O + 35 ml 异丙醇; C 液: 15 ml H_2O + 55 ml 异丙醇;再将烧瓶置于 65°C 恒温水浴锅中水解 3 小时,水解过程中以 120 rpm 的速度进行搅拌;水解反应结束后进行固液分离,滤饼用去离子水洗涤 3 次置于干燥箱中 80°C 干燥 24 h,研磨后备用。取三份 2 g 干燥后的水解产物分别放入 200 ml 的烧杯中,各加入 70 ml 去离子水,超声分散后将其转移到 100 mL 的水热反应釜中,分别在 150°C 、 175°C 和 200°C 条件下水热反应 10 小时。水热反应结束后,冷却至室温后将浆料过滤,并用去离子水洗涤滤饼 3 次,滤饼在 80°C 干燥 24 h,研磨后分别进行物相分析、粒度分布分析。

2.3. 样品表征

本实验水解和水热反应的固体产物的物相结构采用日本理学公司的 SmartLab 9KW X 射线衍射仪进行表征,测试条件: $\text{Cu/K}\alpha 1$, $\lambda = 0.154056 \text{ nm}$, 扫描步长为 0.02° , 扫描角度 2θ 为 $10^\circ \sim 100^\circ$, 扫描速度 $10^\circ/\text{min}$ 。固体产物的粒度分布采用 HORIBA LA-960 型激光粒度分析仪进行测试。

3. 结果与分析

3.1. 水解液对水解产物物相的影响

异丙醇铝在不同水解液条件下,在 65°C 水解 3 小时后所得水解产物的物相组成如图 1 所示。

由图 1 可知,异丙醇铝在三种水解液中 65°C 水解 3 小时所得的产物物相皆为拟薄水铝石(Pseudo Boehmite)。拟薄水铝石又名一水合氧化铝,分子结构为 $\text{AlOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n = 0.08 \sim 0.62$ 。异丙醇铝在纯水中水解所得拟薄水铝石的衍射峰宽且矮,结晶度较差。而异丙醇在水与异丙醇的混合液中水解的产物结晶度较好。这归因于异丙醇铝在水解过程中水解产物的形成经历形核与长大过程。异丙醇铝在水中发生水解反应,生成铝羟基化合物和异丙醇。其反应机制为:异丙醇铝具有强的 Lewis 酸性,水分子作为 Lewis 碱与铝结合,导致铝的氧配位环境发生变化,形成铝羟基化合物。在温度一定的条件下,水解液中水/醇的比例直接影响生成物的形成和生长速度。水浓度较高时,异丙醇铝水解速度快,铝羟基化合物的生成速率迅速增加,导致产物在短时间内形成大量的初生颗粒,这些颗粒长大发育不充分,因而其 XRD 的衍射峰表现为宽且矮,如图 1(a)。在水中加入异丙醇可控制水解反应的速度,降低形核速率,使拟薄水铝石晶核有序生长,可得到发育良好的晶粒,如图 1(b)和图 1(c) [22] [23]。

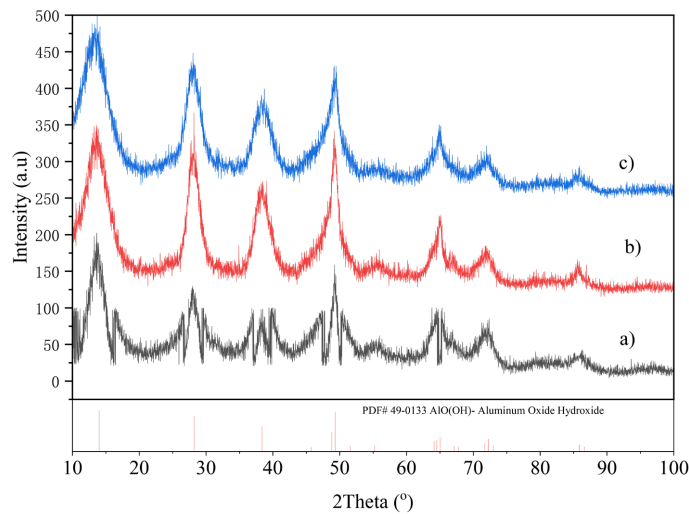


Figure 1. XRD patterns of hydrolysates in different hydrolysis solution: (a) 70 ml H₂O; (b) 35 ml H₂O + 35 ml isopropanol; (c) 15 ml H₂O + 55 ml isopropanol

图 1. 不同水解液条件下水解产物的 XRD 图: (a) 70 ml H₂O; (b) 35 ml H₂O + 35 ml 异丙醇; (c) 15 ml H₂O + 55 ml 异丙醇

3.2. 水解液对水解产物粒度的影响

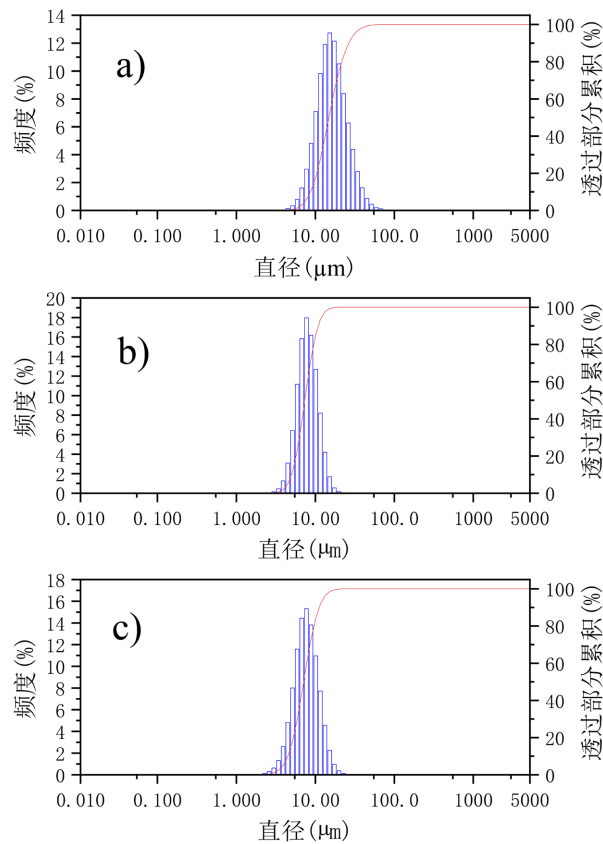


Figure 2. Particles size distribution of hydrolysates in different hydrolysis solution: (a) 70 ml H₂O; (b) 35 ml H₂O + 35 ml isopropanol; (c) 15 ml H₂O + 55 ml isopropanol

图 2. 水解产物的粒度分布图: (a) 70 ml H₂O; (b) 35 ml H₂O + 35 ml 异丙醇; (c) 15 ml H₂O + 55 ml 异丙醇

图2所示为异丙醇铝在不同水解液条件下的产物粒度分布。由图可看出,在相同的水解温度(65℃)和水解时间(3小时)条件下,异丙醇铝在纯水、35 ml H₂O + 35 ml 异丙醇混合液和 15 ml H₂O + 55 ml 异丙醇混合液中水解产物的中粒径 D50 分别为 14.82 μm、7.34 μm 和 7.10 μm。异丙醇铝在纯水中的水解产物的粒度分布较其在水/异丙醇混合液中更宽。水/醇比例在异丙醇铝的水解过程中起着关键作用。适当的比例能够优化水解和缩聚反应的相对速率,进而影响前驱体的结构和粒度。异丙醇铝在纯水中水解反应速度快,铝羟基化合物生成速度增加,反应物的数量迅速提高,高浓度的铝羟基化合物有利于缩聚反应的进行,因而更多的反应物可以互相反应形成更大的颗粒,可能导致较宽的粒度分布。低水/醇比则限制水解反应,进而减缓缩聚过程,形成较小的、粒度分布较窄的颗粒。

3.3. 水热温度对勃姆石形成的影响

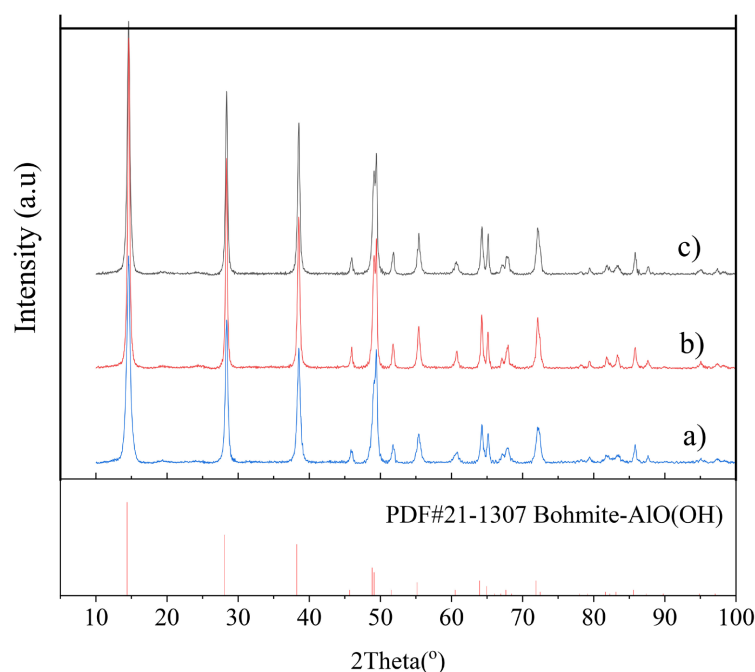


Figure 3. XRD patterns of hydrothermal product prepared at different temperatures: (a) 150°C; (b) 175°C; (c) 200°C
图 3. 不同水热反应温度下制备的勃姆石的物相: (a) 150°C; (b) 175°C; (c) 200°C

图3为以异丙醇铝在水/异丙醇体积比为 1:1 的混合液中 65℃水解 3 小时获得的拟薄水铝石为原料,在不同水热温度下产物的 XRD 图谱,水热温度分别为 150℃、175℃和 200℃,反应时间为 10 小时。由图可见,在三个水热温度下,所得产物的特征衍射峰对应的 2θ 分别都为 38.336°、28.181°、14.485°、48.929°、71.903°、64.029°、与标准卡片 JCPDS 21-1307 一致,分别对应于 γ -AlOOH 的(031)、(120)、(020)、(051)、(251)和(231)晶面,没有其它杂峰,说明所得到的产物均为纯相勃姆石。水热温度为 150℃时拟薄水铝石转化为勃姆石的结晶度稍差。由于水热合成提供了一种高温高压液相环境,并且拟薄水铝石粒子的溶解速度随着反应温度和压力的升高而增加。温度也是新相勃姆石形核与长大的主要因子,因此,随着水热温度的升高,导致了溶解-结晶不断进行,新相晶核不断形成与有序长大,结晶度不断提高[24]。

3.4. 水热温度对勃姆石粒度的影响

拟薄水铝石在不同水热温度下所得产物的粒度分布如图4所示。当水热温度为 150℃时,所得产物的粒度分布有两个范围,大部分颗粒的中粒径 D50 为 0.0975 μm,有少量的颗粒粒度在 9 μm 左右。当水热

温度为 175℃ 时, 所得产物大部分的颗粒粒度分布有两个范围, 一个范围的中粒 D50 为 0.106 μm , 有少量的颗粒粒度在 8 μm 左右。当水热温度为 200℃ 时, 所得产物的粒度分布较窄, 粒度的 D50 约为 87 nm。拟勃水铝石在相对较低的水热温度下, 产物勃姆石的粒度分布呈现双峰的形成机制可能涉及较多的因素。一方面, 较低的水热温度会显著延缓拟薄水铝石向勃姆石的转化速率, 导致初始颗粒较小。随着时间的推移, 勃姆石颗粒的生长速率可能会加快, 形成较大颗粒。这种动态变化导致了小颗粒和大颗粒的共存, 形成双峰分布。另一方面, 在低温下, 铝羟基的聚合反应可能存在不同的路径。某些反应途径可能形成较小的颗粒, 而其他途径则形成较大的颗粒, 从而导致勃姆石粒度分布出现双峰。拟薄水铝石在较高水热温度下转化为颗粒更细的勃姆石颗粒的原因归咎于较高的温度和压力促使拟薄水铝石快速溶解, 再次沉淀析出新相勃姆石, 拟薄水铝石也可作为晶种促进勃姆石的形核率提高, 在此过程中形核速度大于长大速度, 因而所得的勃姆石颗粒较细。

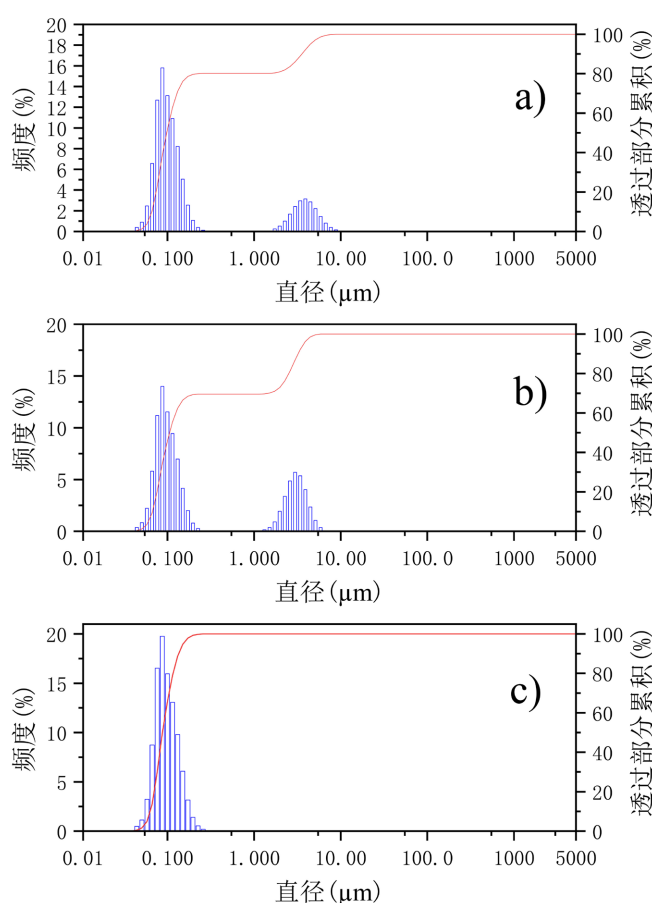


Figure 4. Particles size distribution of boehmite powders prepared at different temperatures: (a) 150℃; (b) 175℃; (c) 200℃

图 4. 不同水热反应温度下制备的勃姆石粒度分布: (a) 150℃; (b) 175℃; (c) 200℃

4. 结论

(1) 异丙醇铝水解过程中可通过调节水解液中水/异丙醇的比例从而可控制水解反应的速度, 进而可控制水解产物的粒度及粒度分布和结晶度。

(2) 异丙醇铝在以水和异丙醇按 1:1 体积比的混合液中于 65℃ 水解 3 小时, 所得产物为拟薄水铝石, 过滤性能较好, 颗粒粒径分布窄, 平均粒径约为 7.4 μm 。

(3) 平均粒径为 7.4 μm 的拟薄水铝石在 200 $^{\circ}\text{C}$ 条件下水热反应 10 小时, 所得产物为结晶良好的勃姆石, 粒度分布窄, 中粒径约为 87 nm。

基金项目

广西壮族自治区区级大学生创新创业训练计划项目“微波辅助醇盐水解法制备蓝宝石用高纯氧化铝”(项目编号: 202210609221); 百色市科学研究与技术开发计划项目“锂电池隔膜涂层用高纯纳米勃姆石制备研究”(项目编号: 百科 20221473)。

参考文献

- [1] Lucintel (2025) High Purity Boehmite Market Report: Trends, Forecast and Competitive Analysis to 2030. <https://zh-cn.lucintel.com/high-purity-boehmite-market.aspx>
- [2] Yang, Y., Tian, P., Gao, T., Xu, J., Xu, Q., Pang, H., *et al.* (2023) Synthesis of Controlled-Particle-Size Boehmite for Coating Lithium-Ion Battery Separators. *New Journal of Chemistry*, **47**, 2211-2220. <https://doi.org/10.1039/d2nj04947c>
- [3] Lueangchaichaweng, W., Singh, B., Mandelli, D., Carvalho, W.A., Fiorilli, S. and Pescarmona, P.P. (2019) High Surface Area, Nanostructured Boehmite and Alumina Catalysts: Synthesis and Application in the Sustainable Epoxidation of Alkenes. *Applied Catalysis A: General*, **571**, 180-187. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.12.017>
- [4] Anggoro, D.D., Rustyawan, W., Shafira, R. and Monde, B.U.L. (2023) The Utilized of Aluminium (Al) for Boehmite as Catalyst: Brief Review. *Journal of Research in Chemistry*, **4**, 44-48. <https://doi.org/10.22271/reschem.2023.v4.i2a.95>
- [5] Moradi, G., Zinadini, S., Rajabi, L. and Ashraf Derakhshan, A. (2020) Removal of Heavy Metal Ions Using a New High Performance Nanofiltration Membrane Modified with Curcumin Boehmite Nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, **390**, Article 124546. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124546>
- [6] Li, S.S., Li, L. and Zhang, W. (2024) Nanoscale Zero-Valent Iron (nZVI) for Heavy Metal Wastewater Treatment: A Perspective. *Engineering*, **36**, 16-20. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2023.08.012>
- [7] Wang, F., Yuan, X. and Wang, D. (2021) Hydrothermal Synthesis of Hierarchical Boehmite (γ -AlOOH) Hollow Microspheres with Highly Active Surface. *AIP Advances*, **11**, Article 065209. <https://doi.org/10.1063/5.0050294>
- [8] Wan S., Chen Y., Huang C., *et al.* (2024) Scalable Ultrastrong MXene Films with Superior Osteogenesis. *Nature*, **634**, 1103-1110.
- [9] A·赖默, R·绍尔维因, M·索尔加拉, 等. 细晶质勃姆石的制备方法以及所述勃姆石在塑料中作为阻燃剂的应用[P]. 中国专利, 101041451B. 2011-03-30.
- [10] Cai, Y.H., Zhao, M.M., Wang, H.T., *et al.* (2014) Synthesis and Properties of Flame-Retardant Poly (Vinyl Alcohol)/Pseudo-Boehmite Nanocomposites with High Transparency and Enhanced Refractive Index. *Polymer Degradation and Stability*, **99**, 53-60. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.12.012>
- [11] Corcione, C.E. and Frigione M. (2017) Boehmite/Methacrylic Nano-Composites as Protective Coatings for Natural Stones: Comparison between Sunlight and UV Photopolymerization Cure Reaction. *Journal of Coatings Technology and Research*, **14**, 597-606. <https://doi.org/10.1007/s11998-016-9876-3>
- [12] 董泽, 程笛, 丁小富, 等. 纳米勃姆石对 SiO₂-MTMS 涂层结构和性能的影响(英文) [J]. 稀有金属材料与工程, 2012, 41(S3): 52-55.
- [13] Solovev, Y.V., Prilepskii, A.Y., Krivoshepkina, E.F., Fakhardo, A.F., Bryushkova, E.A., Kalikina, P.A., *et al.* (2019) Sol-Gel Derived Boehmite Nanostructures Is a Versatile Nanoplatfor for Biomedical Applications. *Scientific Reports*, **9**, Article No. 1176. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-37589-1>
- [14] Peres, R.M., Sousa, J.M.L., de Oliveira, M.O., Rossi, M.V., de Oliveira, R.R., de Lima, N.B., *et al.* (2021) Pseudoboehmite as a Drug Delivery System for Acyclovir. *Scientific Reports*, **11**, Article No. 15448. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-94325-y>
- [15] 李凡. 常温液态铝醇盐合成及其水解制备拟薄水铝石[D]: [硕士学位论文]. 大连: 大连理工大学, 2023.
- [16] 张熙曼, 吴秀勇. 微波水热法制备核壳结构勃姆石粉体[J]. 泰山医学院学报, 2013, 34(7): 532-535.
- [17] Zhang, X., Cui, W., Page, K.L., Pearce, C.I., Bowden, M.E., Graham, T.R., *et al.* (2018) Size and Morphology Controlled Synthesis of Boehmite Nanoplates and Crystal Growth Mechanisms. *Crystal Growth & Design*, **18**, 3596-3606. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b00394>
- [18] Santos, P.D.S., Coelho, A.C.V., Santos, H.D.S. and Kiyohara, P.K. (2009) Hydrothermal Synthesis of Well-Crystallised Boehmite Crystals of Various Shapes. *Materials Research*, **12**, 437-445.

<https://doi.org/10.1590/s1516-14392009000400012>

- [19] 王宁. 水热法制备超细勃姆石功能材料[D]: [硕士学位论文]. 沈阳: 东北大学, 2022.
- [20] Abdollahifar, M., Hidaryan, M. and Jafari, P. (2018) The Role Anions on the Synthesis of AlOOH Nanoparticles Using Simple Solvothermal Method. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, **57**, 66-72.
<https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2017.06.002>
- [21] Vinogradov, V.V., Agafonov, A.V., Vinogradov, A.V., Gulyaeva, T.I., Drozdov, V.A. and Likholobov, V.A. (2010) Sol-Gel Synthesis, Characterization and Catalytic Activity of Mesoporous γ -Alumina Prepared from Boehmite Sol by Different Methods. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **56**, 333-339.
<https://doi.org/10.1007/s10971-010-2310-x>
- [22] Lu Y., Wang J., Shi Z., et al. (2019) Kinetic Analysis of Aluminum Isopropoxide Hydrolysis-Condensation. *Chemical Reaction Engineering and Technology*, **35**, 218-226.
- [23] Yoldas, B.E. (1973) Hydrolysis of Aluminium Alkoxides and Bayerite Conversion. *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology*, **23**, 803-809. <https://doi.org/10.1002/jctb.5020231103>
- [24] Fu, G.F., Wang, J., Xu, B., Gao, H., Xu, X. and Cheng, H. (2010) Influence of Hydrothermal Temperature on Structure and Microstructure of Boehmite. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **20**, s221-s225.
[https://doi.org/10.1016/s1003-6326\(10\)60043-x](https://doi.org/10.1016/s1003-6326(10)60043-x)