

文章编号 1000-5013(2003)01-0039-05

液相法制备 Al_2O_3 纳米粉体的研究

曹爱红

(华侨大学材料科学与工程学院, 福建 泉州 362011)

摘要 以 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为原料, 采用液相法制备 Al_2O_3 纳米粉体, 利用 XRD, TEM 等分析测试手段对所得 Al_2O_3 粉体的晶相组成、粒径分布等性质进行研究. 讨论了晶粒尺寸与原料浓度、pH 值、干燥方法等因素之间的关系. 结果表明, 当原料浓度为 $0.7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH = 8 时, 经微波处理 10 min 后, 于在 650 °C 加热 2 h, 可得平均粒径小于 30 nm、颗粒分布均匀且团聚度低的 Al_2O_3 纳米粉体.

关键词 氧化铝, 液相法, 纳米粉体

中图分类号 O 614.3+16.2 TB 383

文献标识码 A

纳米 Al_2O_3 是一种重要的陶瓷材料, 表现出优异的机械、耐热、耐化学特性. 主要应用于 YGA 激光晶的主要配件和集成电路基板; 对陶瓷、橡胶增韧、补强的性能比常规微粒 Al_2O_3 要高出数倍, 特别是提高陶瓷的致密、光洁度、冷热疲劳、断裂韧性尤为显著. 此外, 还可用于制造人造宝石、分析试剂、催化剂和催化载体. 故纯度高、均匀性好的 Al_2O_3 粉体制备对陶瓷、化学工业产生重要影响. 目前制备 Al_2O_3 纳米粉体主要是液相法^[1~5]. 以可溶性铝盐为原料, 经沉淀或结晶、脱水、加热分解等工艺制得超细 Al_2O_3 粉^[2,3]. 但由于制得的溶胶是以水为分散介质的网络结构, 干燥时, 水的蒸发使得胶体颗粒紧密聚在一起, 从而出现严重的缩聚、结块现象. 若使用金属醇盐为原料, 虽可避免团聚结块, 但其昂贵的价格限制了它的使用. 所以如何利用廉价的原料制备出优良的水溶胶, 并在干燥、热解过程中避免颗粒团聚就成为制备 Al_2O_3 纳米粉的关键^[4~5]. 本文在实验过程中考察了 AlCl_3 溶液的浓度, 加沉淀剂反应时的 pH 值, 以及干燥方式和处理时间对粉体性能的影响, 通过研究得到纯度高、粒度细小、均匀、团聚少粉体.

1 实验

1.1 材料

所用的化学试剂为 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (CP 级), HCl (AR 级), $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (AR 级). 水是二次蒸馏水. 所有玻璃器皿用稀 HCl 浸泡、清洗, 使用前用蒸馏水清洗.

1.2 制备

采用沉淀法制备 Al_2O_3 纳米粉体, 其工艺流程如图 1 所示. 在强力搅拌下, 向 AlCl_3 的水

溶液中缓慢地加入体积比为 1 : 1 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 将 pH 值调至 5.5. 然后迅速加入 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 分别将 pH 值调至 7, 8, 9. 继续搅拌 30 min, 使反应体系均匀化. 以 $4\,000\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 速度离心、沉淀 10 min. 汲取清液, 沉淀物用水反复洗涤. 离心沉淀, 直到用 $5.0\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 AgNO_3 溶液检查不到 Cl^- . 然后, 用体积比为 1 : 1 的丙酮-乙醇混合液充分洗涤, 反复 3 次. 干燥至重量基本不变, 得水合 Al_2O_3 粉末, 煅烧 0.5 ~ 2.0 h, 获得最后样品.

1.3 测试

溶液的 pH 值由酸碱中和滴定得到. 制得的样品用超声波在无水乙醇中分散, 用 (Hitachi H-8100 型) 透射电镜观察其实际颗粒分布情况并进行粒度和形貌的测试. 放大倍数为 10 万倍, 并用日本理学 RV 200 型 X 射线衍射仪对样品的晶型结构和粒径大小进行测试. 测试条件为 Cu 靶, $\text{K}\alpha$ 线, 20 kV/30 mA, 扫描范围 2θ 为 $20^\circ \sim 80^\circ$, 扫描速度为 $5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$. 根据 Scherrer 公式计算粉体的晶粒尺寸.

2 结果与讨论

2.1 原料浓度

实验考察了在 pH 值一定的条件下, 反应溶液的浓度范围从 $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 到 $1.0\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的变化. 浓度对粒径的影响, 如图 2 所示. 浓度的变化对最后产物的粒度影响很大. 由于浓

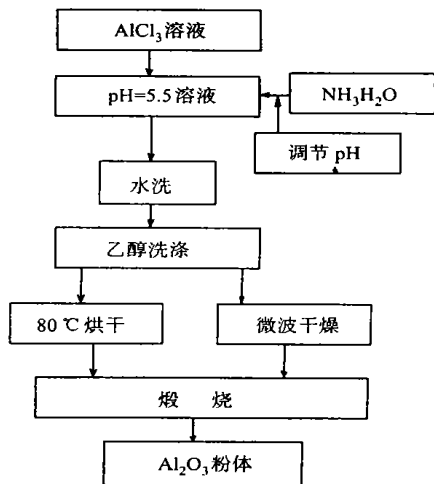
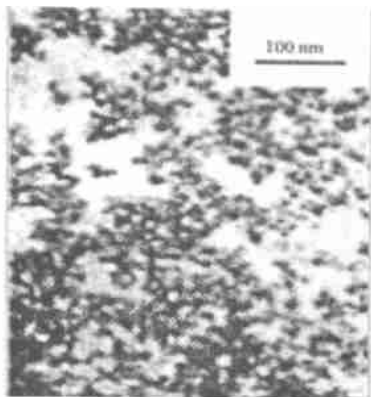
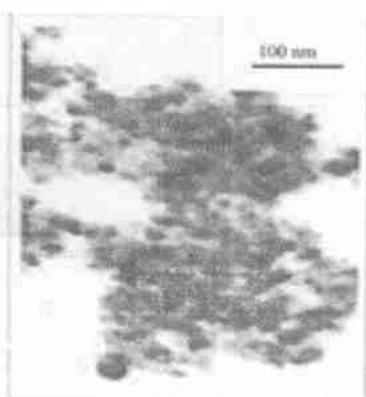


图 1 沉淀法制备 Al_2O_3 纳米粉体的流程图



(a) $0.7\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$



(b) $1.0\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

图 2 不同浓度原料制备样品的 TEM 照片

度高, 聚集速度快, 沉淀反应时所生成的晶核数量多, 得到大量无定形沉淀. 理论认为水解的第 1 步是从完全澄清透明的溶液中, 析出第一批极为微小的结晶中心称为晶核. 不同的反应条件会得到的是不同数量和组成的晶核, 而晶核的数量与组成决定了反应沉淀物的组成和成品的性质. 初始颗粒的尺寸应由成核过程控制, 而成核尺寸应随浓度的增加而变小. 如果原料浓度

增加, 水解时放热使温度升高, 成核速度加快, 单位时间的初始成核密度增大, 得到颗粒的粒径变小; 反之原料浓度降低, 成核速度慢, 颗粒的粒径增大. 实验发现原料浓度低时, 反应温度低, 成核时间长, 成核速度慢, 生成粒子粒径大; 反之, 浓度高, 反应的初始温度高, 成核时间短, 成核速度快, 生成的粒子粒径就小. 这与理论分析相一致. 增大金属离子的浓度可提高超细粉的晶核数量, 从而得到大量的细小的晶粒. 但当将高浓度的样品分别滴入沉淀液中, 发现溶液浓度达到 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 由于 Al^{3+} 的浓度较高, 所形成的颗粒表面能大, 颗粒间距离短. 颗粒与颗粒在表面力 (范德华力、表面静电力、氢键力等) 作用下, 聚集起来形成软团聚体. 这些团聚体不易及时分散开, 经过后续处理就变成硬团聚. 所以, 制备出的粉体颗粒尺寸不大, 但团聚严重 (图 2b). 而浓度太低, 则不易成核, 再加上表面力的作用, 颗粒之间相互排斥, 形成稳定态, 从而影响最后的成品率. 实验发现原料浓度为 $0.7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时得到的粉体粒径较小, 团聚度低 (图 2a).

2.2 pH 值对反应的影响

实验中考察了 4 种 pH 值 ($\text{pH} = 5.5, 7, 8, 9$) 条件下的反应情况. 结果发现, 在 $\text{pH} = 5.5$ 的样品中形成沉淀的速度很低, 10 h 后只有部分的絮状沉淀. 以 $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度离心沉淀后, 其上层仍为混浊, 这说明成核时间长. 这样得到的晶核数量较少, 粒子粒径就较大, 形貌不太好. pH 值为 7, 8 时, 很快形成沉淀, 5 min 就能得到白色沉淀, 上层有少量清液. pH 值为 9 时, 沉淀得最快, 1~2 min 就能完全沉淀. 在短时间内就有大量的粒子晶核生成, 粒子不容易长大, 粒径较小. 这是因为成核是在一定饱和度的前提下, 使溶液内仅有一次成核爆发, 在短时间内产生大量的核, 而不易产生二次或多次成核过程. 由此, 形成大量细小的粒子, 这与电镜分析吻合, 如图 3~5 所示. 沉淀经 650 °C 煅烧后, 通过透射电镜观察, 发现 pH 值为 7 的样品中粉体的粒径较大 (图 3). 其团聚很严重, 大部分颗粒聚集在一起, 只有少量游离的单个颗粒. 在 pH 值为 8 时, 看到粉体有少量小团聚体 (图 4), 其中的团状结构是由许多小晶粒组成. 当 pH

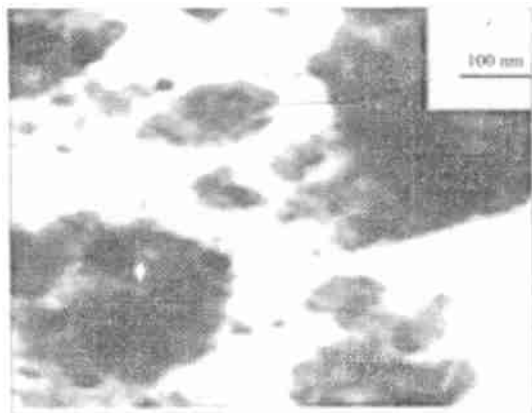


图 3 pH 值为 7 的粉体 TEM 照片

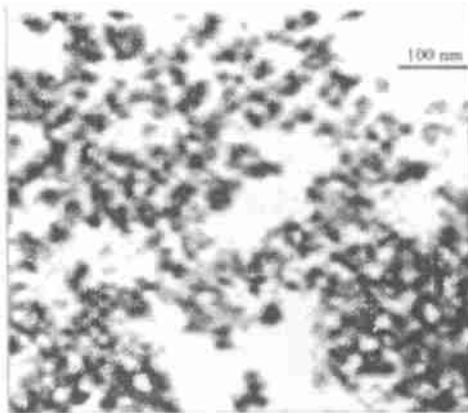


图 4 pH 值为 8 的粉体 TEM 照片

值为 9 时, 粉体的出现少量大颗粒 (图 5), 而这些大颗粒都是由更小的颗粒组成的. 这可能与样品在干燥和煅烧过程中, 由于结构水的存在使得表面能比较大的细小颗粒之间更易形成固体桥, 从而形成硬团聚. 因此, 在沉淀反应过程中, 溶液 pH 值应控制在 8 左右, 以便获得颗粒细小且分布均匀的粉体.

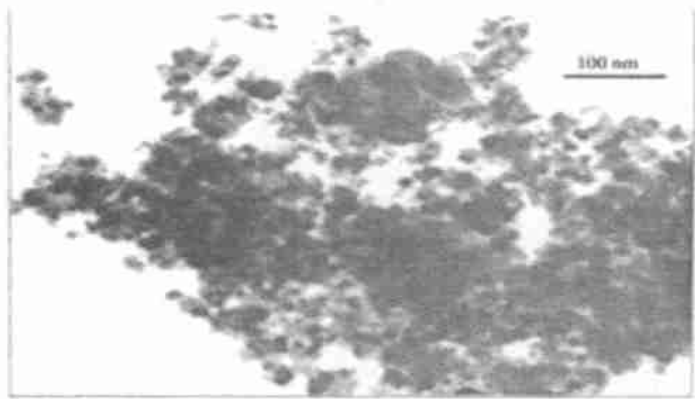


图5 pH 值为 9 的粉体 TEM 照片

2.3 干燥方式对粉体性能的影响

将由 $0.7\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 原料制成 300 mL 溶液, 得到的白色沉淀分别采用前人所用的常规加热方式(即在 80 烘干)和微波干燥方式干燥. 后于马弗炉中 650 热处理 2 h, 研磨得到不同粒径的 Al_2O_3 纳米粉. 结果发现, 采用微波干燥可以大大减少干燥所需时间(t), 如表 1 所示.

表 1 微波干燥样品所需时间

t/min	1 440	1 500	7	10	10	12	12
加热方式	烘干	烘干	间歇微波	连续微波	间歇微波	连续微波	间歇微波
$n/(\%)$	0.87	0.11	9.24	4.35	0.26	1.43	0.07

表中含水率为 n . 同时, 将微波干燥 10 min 得到的样品与烘干得到的样品进行比较. 由透射电镜观察发现, 微波干燥样品的团聚较少, 颗粒的粒度更小. 这是由于在烘干的过程中, 温度升高, 反应加剧, 生成聚合物成空间网络状, 聚合度加大, 最终导致烧结粉体颗粒间的板结严重^[6]. 而微波干燥是利用微波与水、极性溶剂、被处理的物料等物质分子相互作用, 产生分子极化、取向、磨擦、吸收微波能后的自身发热; 整个物料同时被加热, 即所谓的“体积加热”过程. 由于微波能在瞬间渗透到被加热物体中, 无需热传导过程, 数分钟就能把微波转换为物质的热能. 因此, 加热速度快、干燥效率高^[7]. 在 80 至少要 20 h 才能烘干的样品, 用微波干燥只需 10 min. 时间的缩短不仅提高了工作效率, 而且减少了颗粒长大和团聚的可能性. 从而, 更易得到颗粒均匀的细小粉体. 将微波干燥粉体经 650 煅烧后, 进行 XRD 分析, 结果如图 6 所示. 由图可以发现, 样品的主要晶相是 γ -氧化铝. 由 XRD 半高宽化法(HFMW), 可以计算出样品的平均粒径. 根据 Scherrer 公式, 有 $D = k\lambda/\beta\cos\theta$. 式中 $k =$

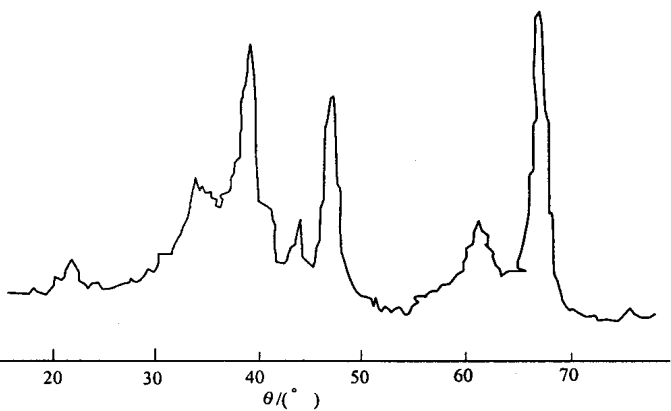


图6 Al_2O_3 粉末的 X 射线衍射图

0.89; $\lambda = 0.1541 \text{ nm}$; β 为半高宽; θ 为布拉格角; D 为晶粒平均粒径(nm). 计算样品平均晶粒尺寸分别为 23.6 nm . 样品 TEM 照片如图 4 所示, 样品粒径为 $20 \sim 35 \text{ nm}$. 该结果同 XRD 测试结果基本一致.

3 结束语

采用液相法制备 Al_2O_3 纳米粉体的过程中, 通过改变原料浓度、溶液的 pH 值、干燥方式、热处理时间等因素, 不仅大大缩短制备时间和提高工作效率, 而且可以得到性能较好的粉料. 在一定范围内, 随着原料浓度增加, pH 值增大, 粒子粒径变小. 在原料浓度为 $0.7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 值为 8 时, 微波处理 10 min 后, 在 650°C 下加热 2h, 即可得到平均粒径小于 30 nm 、颗粒分布均匀、团聚少的 Al_2O_3 纳米粉体.

参 考 文 献

- 1 黄肖容, 黄仲涛. 溶胶凝胶法制备 Al_2O_3 膜的微观结构[J]. 硅酸盐学报, 2000, 28(2): 173 ~ 180
- 2 陈 忠, 杨松青. 溶胶-凝胶法制取超细高纯氧化铝[J]. 无机盐工业, 1997, (10): 10 ~ 12
- 3 Chhabra V, Pillai V. Synthesis, characterization, and properties of microemulsion ~ mediated nanophase Al_2O_3 particles [J]. Langmuir, 1995, 11: 3307 ~ 3309
- 4 李东红, 周海龙, 简本成. 溶胶-相转移法制备纳米氧化铝的研究[J]. 轻金属, 2001, (10): 9 ~ 11
- 5 Shi Liyi, Hua Bin, Zhang Jianping. Preparation of ultrafine $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ particles in non-ionic water in oil microemulsions[J]. J. of Shanghai University, 1997, 1(2): 163 ~ 165
- 6 朱建华. 微波介电加热及其在化学中的应用[J]. 大学化学, 1998, 13(6): 1 ~ 8
- 7 杨伯伦, 贺拥军. 微波加热在化学反应中的应用进展[J]. 现代化工, 2001, 21(4): 8 ~ 12

Preparing Aluminium Oxide Nano-Powder by Liquid-Phase Method

Cao Aihong

(College of Mater. Info. & Eng., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou, China)

Abstract The nano-powder of aluminium oxide Al_2O_3 are prepared by taking $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NH}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as raw material and adopting liquid phase method. Crystal phase composition, grain size distribution and other properties of Al_2O_3 powder are analysed and tested by such means as XRD, TEM, etc. A discussion is made on the relation between crystallite dimension as one side and such factors as concentration of raw material, pH value, method of drying as the other side. As indicated by the results, Al_2O_3 nano-powder with an average grain size less than 30 nm and an evenly grain distribution and a low conglomeration can be obtained under such conditions as raw material concentration of $0.7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH= 8, microwave treatment for 10 mins, heating at 650°C for 2 hrs.

Keywords aluminium oxide, liquid-phase method, nano-powder