

文章编号:1671-6833(2005) 01-0083-03

利用纳米铝和沉淀法制备纳米 α - Al_2O_3 粉体

卢红霞, 毛爱霞, 郝好山, 杨会智, 王海龙

(郑州大学材料物理教育部重点实验室, 河南 郑州 450052)

摘 要: 以 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、氨水和纳米铝粉为原料, 采用液相沉淀法制备出 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶胶, 经过真空抽滤和高温煅烧获得了纳米 α - Al_2O_3 粉体. 研究了反应体系 pH 值、纳米铝粉添加和煅烧温度对 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶胶质量以及 Al_2O_3 晶型转化温度的影响. 结果表明, 反应体系 pH 值为 9 时可以获得团聚少、分散性好的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶胶, 添加摩尔分数为 3% 的纳米铝粉作为籽晶可以使 α - Al_2O_3 的转变温度降至 $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 左右. 实验获得的纳米 α - Al_2O_3 粉体粒度分布均匀, 无明显团聚, 近似球形, 平均粒径约为 20 nm .

关键词: 沉淀法; 纳米 α - Al_2O_3 ; 纳米铝粉; 相变
中图分类号: O 612.3 **文献标识码:** A

0 引言

纳米粉体通常是指尺寸小于 100 nm 的材料. 纳米 α - Al_2O_3 粉体因具有许多独特的性质而被广泛应用在国防军工、航空航天、汽车、医疗、电子等领域, 是陶瓷领域研究最为活跃和应用最为广泛的功能和结构原材料之一, 也是材料研究和制备的热点^[1,2]. 目前, 国内外制备高质量纳米 Al_2O_3 粉体的方法主要有铝火花放电法、溶胶凝胶法^[3]、水热法^[4,5]和沉淀法等. 铝火花放电法和溶胶凝胶法工艺过程复杂, 水热法需要昂贵的高温高压设备, 而沉淀法具有工艺简单、原料混合均匀和易于工业化生产等优点, 目前研究应用较多^[6].

普通的液相沉淀法制备 Al_2O_3 粉体时需要较高的温度处理才能获得 α - Al_2O_3 粉体, 因此容易导致粉体的粗化和硬团聚^[7]. 本实验添加纳米铝粉作为籽晶, 利用液相沉淀法获得了粒度分布均匀, 无明显团聚, 近似球形, 平均粒径为 20 nm 左右的纳米 α - Al_2O_3 粉体.

1 样品的制备和测试

1.1 样品的制备

实验用 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和氨水均为分析纯, 实验工艺流程如图 1 所示. 将 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 用去离子水配制成浓度为 0.3 mol/L 的水溶液, 将

约摩尔分数为 3% 的纳米铝粉超声分散后加入溶液当中. 在强烈地磁力搅拌下, 以 3 mL/min 的速度滴加浓度约为 5% 的氨水直至 $\text{pH} = 9$, 得到 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶胶, 反应方程式如下:



将溶胶进行抽滤, 得到的过滤物经反复水洗后于 $75\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 8 h 后粉碎, 将粉碎后的粉体在不同温度下进行煅烧.

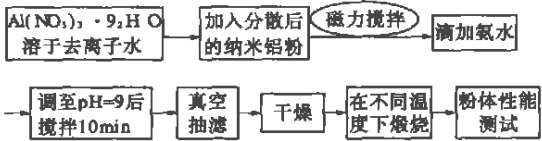


图 1 液相工艺制备纳米 α - Al_2O_3 包裹 Al 粉体流程图
Fig. 1 How diagram for fabricating α - Al_2O_3 powders
by precipitation method

1.2 样品的测试

$\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶胶粉体表面电位随 pH 值的变化由英国马尔文公司的 3000HS 型 Zeta 电位仪测量; 前驱体的 DSC/TG 曲线由法国 Labsys 公司的 SE-TARAM 差热分析仪完成, 升温速度为 $10\text{ }^\circ\text{C/min}$; 在日本理光 D/MAX-3B 型 X 射线衍射仪上测定前驱体和煅烧前后粉体的样品的相组成; 纳米 α - Al_2O_3 粉体的形貌观察利用日本电子 JEM-2010 型透射电镜 (TEM) 完成.

收稿日期:2004-11-01; 修订日期:2005-01-19

基金项目: 河南省自然科学基金资助项目(02110103001) ; 河南省教育厅自然科学基金资助项目(2004601062)

作者简介: 卢红霞 (1969-), 女, 河南省新乡市人, 郑州大学副教授, 博士研究生, 主要从事材料物理方面的研究.

2 结果与讨论

2.1 溶液pH 值Al(OH)₃ 溶胶质量的影响

图 2 为反应溶胶体的 Zeta 电位随 pH 值的变化曲线. 从图中可以看出粉体的等电点(IEP) 在 pH=7.1 左右, 在远离该点的酸性(pH=4~5) 和碱性(pH=9~10) 条件下, 粉体表面均呈现较高的带电性, 也就是说分散性较好. 但是由于酸性环境不利于 Al(NO₃)₃ 和氨水的充分反应以及 Al(OH)₃ 沉淀的生成, 因此, 在实验中为了加沉淀粉体的形成, 同时又抑制团聚体的发生, 使粉体具有良好的分散性, 反应体系的 pH 值应控制在 9 左右. 研究表明, 纳米陶瓷颗粒越细, 粉体之间的团聚现象比较严重, 聚电介质由于具有电空间稳定机制可作为高效能分散剂使用, 通过 pH 的调节可使颗粒表面的聚电介质达到饱和吸附量和最大离解量, 从而空间位阻和静电排斥共同作用, 使纳米粉体的易团聚性得到改善.

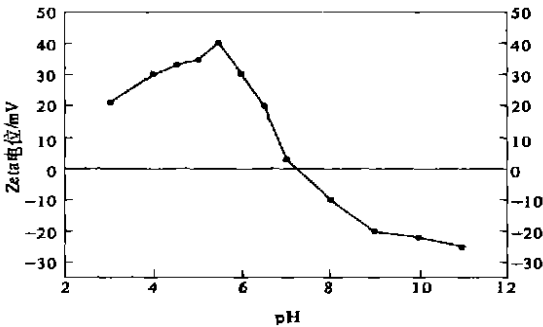


图 2 Al(OH)₃ 溶胶体的 Zeta 电位随 pH 值的变化曲线

Fig.2 Variations in the Zeta potentials of as received Al(OH)₃

2.2 前驱体的 DSC 和 TG 曲线

从图 3(a) 中 DSC 曲线可以看出在 60 °C 和 144 °C 各有一个吸热峰, 相应地重量也有衰减. 第一次吸热和重量损失是由于表面吸附水的丧失, 第二次失重可能是由于化学吸附力强的结合水的释放. 在 320 °C 有一个非常明显的 DSC 放热峰, 这是由于 NH₄NO₃ 的分解引起的, 有学者认为^[9], NH₄NO₃ 分解释放的能量破坏正常的原子排列, 使介稳晶型的 Al₂O₃ 晶格畸变, 当外界提供的能量较少时, 在较低的温度下生成 α-Al₂O₃, 从而降低相变温度. 从 DSC 曲线上还可以看出, 在 450 °C 以后开始有一定的微弱的放热峰和吸热峰, 这也是由于 Al₂O₃ 的相变引起的. 图 3(b) 中的 TG 曲线表明, 明显的重量损失从 200 °C 开始到 500 °C 结束, 这是由于 Al(OH)₃ 的脱水转化成 Al₂O₃ 和 NH₄NO₃ 分解挥发引起的.

2.3 干凝胶煅烧过程中的物相变化

一般来讲, Al(OH)₃ 干凝胶煅烧过程中需经历 Al(OH)₃→γ→δ→θ→α-Al₂O₃ 的相变过程, 但中间介稳晶型的种类和转化因合成条件而变. 图 4 为干燥后的前驱体和不同煅烧温度下粉体的 XRD 曲线. 从图中可以看出, 前驱体(75 °C 干燥) 没有明显的锐峰, 说明在此时生成非晶态物质. 实验中我们发现, 在 400 °C 左右 Al(OH)₃ 开始转化为 γ-Al₂O₃, 而 α-Al₂O₃ 的生成在 1 000 °C 就已经完成, 这比理论上 1 200 °C 的转变温度降低了 200 °C 左右. 除了 NH₄NO₃ 分解产生的热量可以利于 Al₂O₃ 晶型转变外, 纳米铝的添加对相变温度的降低起到了重要的作用. 从结晶学的观点来看, 要使新物质的生成速度加快, 在 Al₂O₃ 形核过程中加入籽晶是非常有效的方法, 籽晶可以作为新相成核的引子, 提高形核密度, 加快晶相的转变, 使相变温度大大降低. 添加的纳米铝粉在煅烧过程中表面易氧化形成氧化铝, 可以作为晶核的引子使 Al₂O₃ 的相变速度加快.

2.4 纳米 α-Al₂O₃ 粉体形貌

图 5 是高温煅烧后 α-Al₂O₃ 的 TEM 照片, 从电镜照片可以看出, 以纳米铝粉为籽晶, 通过液相沉淀法制备的纳米 α-Al₂O₃ 粉体颗粒均匀、平均粒径尺寸约 20 nm, 呈球形, 且无明显团聚现象.

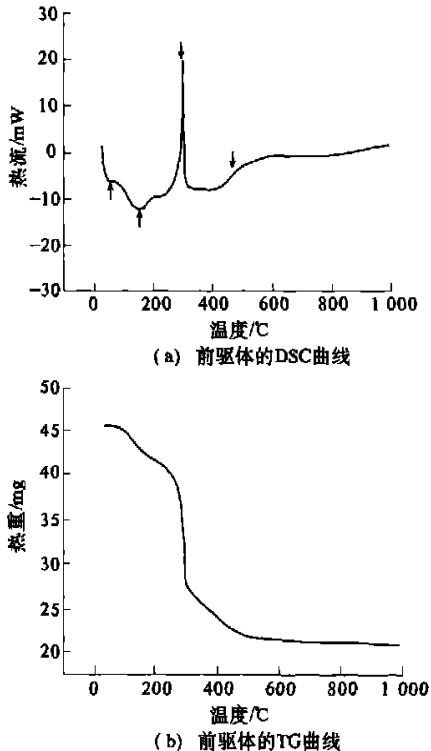


图 3 前驱体的 DSC/TG 曲线

Fig.3 DSC/TG curves of as-received powders

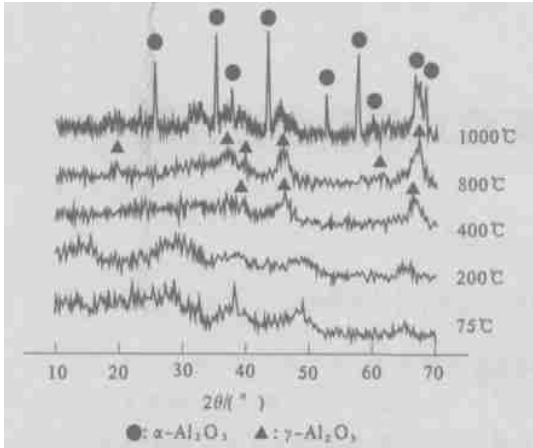


图 4 前驱体及不同煅烧温度下粉体的 XRD 曲线
Fig.4 XRD patterns of the precursor and the powders calcined at different temperature

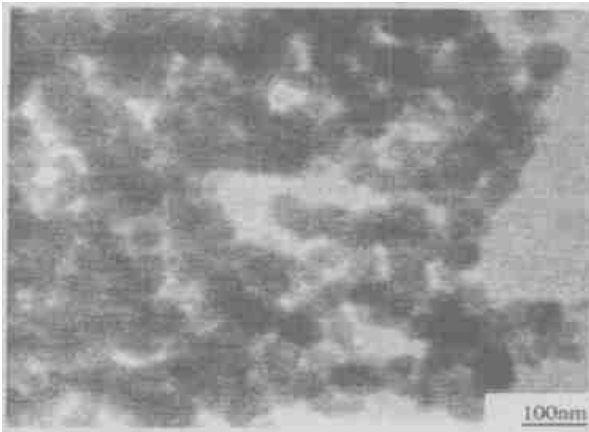


图 5 1 000 °C 温度下煅烧 2h 所得 α - Al_2O_3 的形貌

Fig.5 TEM image of α - Al_2O_3 powders calcined at 1 000 °C for 2h

3 结论

(1) 以 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和氨水为原料, 采用液相沉淀的湿化学方法制备 Al_2O_3 的过程中 pH 值调整到 9 左右有利于获得分散良好的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶胶.

(2) 纳米铝粉的添加在相变过程中起到了籽晶的作用, 促进晶型的动力转变, 使 α - Al_2O_3 转变温度有明显降低, 在 1 000°C 的煅烧温度下, 可获得纳米 α - Al_2O_3 粉体. NH_4NO_3 分解产生的热量也有利于降低 Al_2O_3 的形成温度.

(3) 实验获得的 α - Al_2O_3 粉体外形近似球形, 无明显团聚, 粒径约为 20nm, 粒度分布均匀.

参考文献:

[1] 李友凤,周继承.氧化铝纳米材料的制备与应用[J] . 硬质合金,2003,20(4) :242~244.

[2] BAGWELL R B, MESSING G L. Effect of seeding and water vapor on the nucleation and growth of α - Al_2O_3 from γ - Al_2O_3 [J] . J Am Ceram Soc ,1999, 82(94) :825~232.

[3] 刘有智,李 裕,欧阳朝斌.超细氧化铝的制备及应用研究进展[J] . 华北工学院学报,2002,23(5) :338~340.

[4] KAYA C, HE J Y, GU X, et al . Nanostructured ceramic powders by hydrothermal synthesis and their applications [J] . Microporous and Mesoporous Materials 2002, 54: 37~49.

[5] 王秀峰,王永兰,金志浩.水热法制备纳米陶瓷粉体 [J] . 稀有金属材料与工程,1995,24(4) :2~5.

[6] 张 锐,王海龙,付元中,等. SiC/Cu 纳米包裹粉体及其复合材料的制备[J] . 郑州大学学报(工学版) , 2004,25(3) :74~76.

[7] 刘志强,李小斌,彭志宏,等.湿化学法制备超细粉末过程中的团聚机理及消除方法[J] . 化学通报,1999, (7) :54~55.

[8] 许珂敏.籽晶在湿化学法制备 α - Al_2O_3 微粉过程中的作用[J] . 过程工程学报,2003,3(2) :187~189.

Preparation of Nanometre α - Al_2O_3 Powders by Adding Aluminium Particles Through Precipitation Method

LU Hong-xia , MAO Ai-xia , HAO Hao-shan , YANG Hui-zhi , WANG Hai-long

(Key Lab of Material Physics of Ministry of Education , Zhengzhou University , Zhengzhou 450052, China)

Abstract : α - Al_2O_3 nanometre powders are synthesized by calcining the dry gel prepared from $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and ammonia through precipitation method . pH value of reaction system , the action of aluminium and sintering temperature on the properties of Al_2O_3 powders are studied . When pH value of the reaction system is about 9 it will favor the dispersion of the $\text{Al}(\text{OH})_3$ sol . The transformation temperature of α -aluminium Al_2O_3 decreases about 200 °C by adding 3% nanometre aluminium particles . The obtained α - Al_2O_3 powders have no obvious agglomeration , narrow particle size distribution , spherical shape and a mean particle of 20nm .

Key words : precipitation method ; nanometre α - Al_2O_3 ; nanometre aluminium ; phase transformation