Vol. 18, No. 2 Feb., 2002

LiAlO₂ 细粉料的制备及反应机理研究

陈 刚* 付捆峰 王慧敏 胡克鳌 (上海交通大学复合材料研究所、上海 200030)

关键词:	氚增殖材料	亚微米 LiAlO2	固相合成	反应机理
分类号	0614			

0 前 言

近年来,由于世界能源短缺,推动了核能工业的 大力发展。在核领域.主要是利用聚变-裂变混合堆 作为开发新能源,解决能源危机的途径之一。其中 最主要的材料一氚需要在聚变-裂变混合堆中大量 消耗,自然界中的氚含量有限且提取困难。目前行 之有效的方法是让含锂材料经中子辐射后转变为 氚。从 80 年代以来,混合堆氚增殖包层设计中利用 含锂陶瓷作为主要的备选材料^[1-4]。以前主要应用 Li₂O 等材料,但它易吸水且易与 CO₂反应^[5]。近年 来,注意力渐渐集中到了偏铝酸锂材料。因为 LiAlO₂ 在高温下具有良好的化学、热稳定性和力学 稳定性,与其他材料的相容性好,尤其是有极好的辐 射行为,并且该材料锂的含量相对较高,所以它引起 了学者们广泛的兴趣。

偏铝酸锂粉料的合成方法很多,通常有固相合成法、溶胶-凝胶法、共沉淀法等^{16,7]}。后两者的制备过程复杂,成本贵、且反应周期较长,另外反应后存在副产物。如果考虑到该材料应用领域的独特性及生产的批量化、安全性、这些方法就不太适合了。对于氚增殖材料的合成,我们国内相关的报道较少,还处于起步阶段。赵君科^[8,9]和李乃朝等人^[10,11]研究了不同合成方法,但未做详细的机理研究。

另一方面,在准备氚增殖陶瓷材料时、材料的微 观结构应该严格控制,因为它直接关系到氚的释放 速率^[8]。研究表明:适用于聚变堆的氚增殖包层的 应具有尽量小的晶粒 (0.2~0.3μm)便于氚的释 放^[9]。本文的目的就是利用固相反应的方法制备亚 微米级 LiAIO₂ 并探讨合成反应过程及机理。

1 实验部分

本实验利用对比的方法来探讨 LiAlO₂ 的生成 过程。实验中利用 Li 盐(Li₂CO₃ 和 LiOH · H₂O)与氧 化铝反应来作为研究对象。氧化铝采用高纯 γ-Al₂O₃,它的平均粒径为 0.01μm,比表面积为 110m² · g⁻¹。所有试剂和药品均来源于中国医药集 团上海试剂厂(分析纯)。

(1) LiOH・H2O 与 Al₂O₃:

首先将 Al₂O₃ 放人去离子水中, 在反应容器中 搅拌分散成均匀的料浆, 加热至 80~100℃, 然后将 化学计量的 LiOH · H₂O(LiOH · H₂O 与 Al₂O₃ 的摩 尔比为 2:1) 缓慢地加入反应容器中, 100℃持续搅 拌混和均匀 1~2h 后, 将混和料置于干燥箱内 80℃, 24h, 在 100℃左右烘干, 制成初始原料。

(2) Li₂CO₃ 与 Al₂O₃;

由于考虑到 Li₂CO₃ 在水中的溶解度较低 (1.54g/100mL H₂O)、所以我们采用乙醇作分散介 质。将 Li₂CO₃和 Al₂O₃以 1:1 摩尔配比分散于无水 乙醇中(固体含量为 20vol%)、球磨 24h(99.9%纯 Al₂O₃球为球磨介质)。将球磨后分散好的料浆置于 干燥箱内 80℃, 24h, 在 100℃左右烘干、制成初始原 料。

将上述两种方法混合的初始原料在高温下按一 定的制度煅烧一定时间、即可得到 LiAlO₂。两种反应

收稿日期:2001-07-02。收修改稿日期:2001-09-03。

^{*}通讯联系人。E-mail gchen801@mail1.sjtu.edu.cn

第一作者:陈 刚, 男, 26岁, 博士生; 研究方向: 功能无机村料, 无机材料薄膜。

第 18 卷

的基本方程式为:

 $Al_2O_3 + 2LiOH \cdot H_2O \xrightarrow{\Delta} 2LiAlO_2 + 3H_2O$

 $Al_2O_3 + Li_2CO_3 \xrightarrow{\Delta} 2LiAlO_2 + CO_2$

为确定反应的适宜条件,我们利用了 Universal V2.4F 的热重分析仪和扫描差热分析仪,升温速率 为10℃・min⁻¹、气氛为氩气保护。物相成分和相对 含量使用 XRD 测定,采用 Cu 靶,35kV-25mA、以 4° ・min⁻¹ 的速度测试。扫描电镜采用 Philip 515 型号 测试合成粉料的基本形貌。

2 结果与讨论

由于我们考察的是固相合成反应、所以原料的 结晶状态、比表面积和粒度都是影响反应产物的重 要因素。故此,我们在实验中选择了活性较大的 y-Al₂O₃。

一般 LiAlO₂ 有三种晶形,分别为六方晶系的 α 、单斜晶系的 β 和四方晶系的 γ 相。其中 α 相为 低温稳定相, β 相是亚稳定相、而 γ 相为稳定 相¹¹²¹。因此一般在实际高温使用时,都是以 γ -LiAlO₂ 为基本材料。

图 1, 2 分别为两种反应物与 γ -Al₂O₃ 的 TG 和 DSC 曲线。在 LiOH 和 γ -Al₂O₃ 的反应中, TG 曲线有 三个明显的失重过程, 而 DSC 曲线对应了三个吸热 峰。第一阶段从室温到 100°C 是反应物中吸附的水 挥发, 而从 100°C 到 400°C 是失去 LiOH · H₂O 的结 晶水、同时两种反应物发生反应生成 β -LiAlO₂, 见 DSC 上 400°C 附近的吸热峰;在 550°C ~ 700°C、为反 应物完全反应及 β 相向 γ 相 LiAlO₂ 的转变对应温 度区间, DSC 曲线对应的 700°C 吸热峰即为 $\beta \rightarrow \gamma$ 相的转变温度。此间反应 TG 曲线得出结果为 11.5%、与理论失重(12%)基本一致。







对于 Li₂CO₃ 和 y-Al₂O₃ 的反应. TG 曲线有一个 最明显的失重在 550℃ ~ 700℃,分析可以得知是由 于反应生成 α-LiAlO₂、共失重 25%. 与理论计算基 本一致; 而 DSC 曲线上在此温度区间有几个吸热 峰,其中在 723℃是 Li₂CO₃ 熔化吸热峰。文献表明, α-LiAlO₂ 向 y-LiAlO₂ 转变的温度在 950℃ 附近¹¹²¹, 在 DSC 曲线上 1000℃ ~ 1100℃有一个吸热峰,对应

于 α-LiAlO₂ 向 γ-LiAlO₂ 的转变,数据与报导吻合。 以上两种不同反应物的反应过程我们借助 XRD 图 也可以得到证明,见图 3,4。



图 3 LiOH 和 y-Al₂O₃ 不同反应温度下的 XRD 图 Fig. 3 XRD of LiOH and y-Al₂O₃ at different temperatures

对 XRD 图的数据进行了定量分析,由于实验采 用纯氧化铝作为标准外标样,所以不同材料的相对 含量可以用它们所对应的最强峰值强度来比较、基 本对比结果见表 1。实验发现随着反应温度的不断 升高,反应产物 γ-LiAlO₂的相对含量在不断增加、 反映出反应物相态的转化趋势和稳定性、说明在高 温情况下,LiAlO₂的最稳定相态是 γ 相。LiOH 和 γ-Al₂O₃反应产物无 α-LiAlO₂; 在 600 ~ 800℃反应 产物则主要为 γ-LiAlO₂。Li₂CO₃ 和 γ-Al₂O₃ 在 600 ~

^	1	
44	L	

63

13

10

Table 1 Products Content of Various Reaction Conditions								
	calcinate temperature / \mathfrak{C}	relative content / %						
samples		a LiAlO2	β -LiAlO;	y-LIAK	others			
L12CO3 and y-Al2O1	600	81			19			
	800	90	—		10			
	1000	_		97	3			

400

600



LiOH . H2O and y-Al2O3

图 4 Li₂CO₃ 和 y-Al₂O₃ 不同反应温度下的 XRD 图

Fig. 4 XRD of Li₂CO₃ and γ -Al₂O₁ at different temperatures 700℃反应产物中主要为 α-LiAlO₂, 而在 1000℃ 煅 烧两小时后纯的 γ-LiAlO2 出现。两者最终产物 γ-LiAlO₂ 含量的对比分别为 90% 和 97%, 说明利用 Li₂CO₃和 Al₂O₃反应比较完全,产物较纯。

此外,对于 LiOH 和 γ-ALO₃ 的反应,在低温段 (< 450℃) 的 XRD 图中, 明显地看出存在 β 相的 LiAlO₂, 而在 Li₂CO₃ 和 γ-Al₂O₃ 的反应中却没有此现 象发生。究其原因,可能是由于反应物阴离子的性 质不同影响了活性和反应机理[13]。

从反应过程来看,一般认为.在固相反应初期、 主要发生固相表面上的快速表面反应、在反应中后 期,则发生由固相表面向固相内部进行的缓慢扩散 反应。我们认为两种不同反应物使得它们的反应机 理不同,由于两者的反应过程中的反应规律不同,所 以两者的各阶段的反应产物也不同。与 Li₂CO₃ 相 比, LiOH 是水溶性的、在水分缓慢挥发的过程中, Al₂O₃结构被氢氧化物浸渍。Li*能够和 Al³*互相渗 透,直接与 Al³⁺在晶体层间反应^[11]。但由于反应温 度低,反应速率低,所以生成的是不稳定的 β 相。李 乃朝等人¹⁰¹根据固相反应的基本理论分析 Li₂CO₃ 的反应,认为:因 Li₂CO₃ 的熔点为 720℃、而氧化铝 的熔点要高得多、故在整个合成反应过程中, 随温度

升高,伴随着晶格表面和内部状态的改变,Li₂CO₃的 反应活性不断增加。当反应温度达到 Li₂CO₃ 的熔点 时(720℃), 成熔融态, 粘度变小, 而 Al₂O₃ 处于固态 相。扩散、合成反应是由 Li₂CO₃ 向 Al₂O₃ 单向扩散而 生成 LiAlO2, 或是通过氧离子晶格间隙, 锂离子和铝 离子相互扩散而进行反应。实验中观察到、Li₂CO₁和 γ -Al₂O₃的反应不含 β 相。这是因为 β -LiAlO₂ 是亚 稳定相,而反应在高温度下进行、因此反应速率相对 较快,使得反应来不及形成亚稳定相 β相,而直接 反应生成 α- 和 γ-LiAlO₂。

90

37

87

从上面的分析来看, 虽然 Li_2CO_3 和 γ -Al₂O₃ 的 反应温度较高,但反应以表面快速反应为主,体相扩 散反应为辅, 合成的物相晶态纯, 生成产物的粒度 小。而对于 LiOH・H₂O 生成 LiAlO₂ 的反应,体相扩 散反应比例增加,生成产物的粒度从而变大。

综上所述,我们选定用 Li_CO3 和 γ-Al2O3 作为 合成亚微米偏铝酸锂的基本方法。图 5 为用此法合 成的 γ-LiAlO₂ 粉料的 SEM 图。可以测得粉料的基本 粒径小于 0.3µm, 满足应用要求。



图 5 亚微米级 y-LiAlO2 的微观形貌 Fig. 5 SEM shape of sub-micron y-LiAlO2 powders

结 3 论

通过固相反应、Li₂CO₃和 γ-Al₂O₃在1000℃

第18卷

左右反应生成 γ -LiAlO₂、 而 LiOH 和 γ -Al₂O₃ 在 800℃左右生成 γ -LiAlO₂、前者反应产物的相态比后 者纯。

(2)两种反应的机理不同。Li₂CO₃和 γ-Al₂O₃反应过程不生成 β相、属表面快速反应;LiOH和 γ-Al₂O₃反应不生成 α相、以体相扩散反应为主要 机理。

(3) 合成的亚微米粉料基本粒径小于 0.3µm。

参考文献

- [1] Jimenez-Becerril J., Bosch P., Bulbulian S. J. Nuclear Mat., 1991, 185(3), 304.
- [2] Arons R. M., Poeppel R. B., Tetenbaum M. J. Nuclear Mat., 1981, 103 ~ 104, 573.
- [3] Roux N., Noda K. J. Nuclear Mat., 1992, 191 ~ 194, 15.
- [4] Liu Yung Y., Billone M. C., Fischer A. K. Fusion Tech., 1985, 8(9), 1970.
- [5] Hirano Shin-Ichi, Hayashi Takashi, Kageyama Tomoyuki J. Am. Ceram. Soc., 1987, 70(3), 171.

- [6] CHEN Ming(陈 铭), WEN Ting-lian(温廷琏) Huaxue Tongbao(Chemistry Online). 1998, (10), 19.
- [7] Luz Maria Carrera, Jaime Jimenez-Becerril J. Am. Ceram. Soc., 1995, 78(4), 933.
- [8] FU Yi-Bei(傅依备), ZHAO Jun-Ke(赵君科), LUO Yng-Ming(罗阳明) et al Gaojishu Tongxun (High Technology Letters), 1996, 6(1), 50.
- [9] ZHAO Jun-Ke(赵君科), LUO Yang-Ming + 罗阳明), WANG He-Yi (王和义) et al Gaoyishu Tongxun (High Technology Letters), 1992, 2(1), 34.
- [10] LI Nai-Chao(李乃朝)、YI Bao-Lian(衣宝廉)、LIN Hua-Xin(林化新) et al Wuji Cailiao Xuebao (Journal of Inorganic Materials), 1997, 12(2), 211.
- [11] LIN Hua-Xin(林化新), YI Bao-Lian(衣宝廉), LI Nan-Chao(李乃朝) et al Guisuanyan Xuebao(Journal of the Chinese Ceramic Society), 1999, 27(4), 452.
- [12] Carlo Alvani, Sergio Casadio, Lorenzo Lorenzini Fusion Tech., 1986, 10(7), 106.
- [13] Arendt R. H., Curran M. J. J. Electrochem. Soc., 1980, 127(8), 1660.

Research on the Synthesis and Reaction Mechanism of Sub-Micron LiAlO₂ Powders

CHEN Gang* FU Yong-Feng WANG Hui-Min HU Ke-Ao (Institute of Composite Materials, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030)

As a functional inorganic material, LiAlO₂ was focused on widely, especially in the field of tritium breeder of fusion reactor. In this article, the proper reaction conditions and mechanism to synthesis the γ -LiAlO₂ by solid state method are considered. In the experiments, it has been found that the phase of β - and γ -LiAlO₂ are only produced by the reaction of LiOH and Al₂O₃, while the α - and γ -LiAlO₂ can be obtained by the reaction of Li₂CO₃ and Al₂O₃. As compared with Li₂CO₃ and Al₂O₃ reacted at 900 ~ 1000°C for the preparation of γ -LiAlO₂, the γ -LiAlO₂ can also be made by the reaction of LiOH and Al₂O₃ at some more lower temperatures that is due to the bulk diffuse mechanism. But the former can get better crystal and have smaller particles for the mechanism of surface fast reaction. As a result, the sub-micron γ -LiAlO₂ powders with the diameter less than 0. 3µm are obtained.

9 - 19 8

Keywords: tritium breeder sub-micron LiAlO₂ solid state synthesis reaction mechanism