

水合氧化铝的热处理及纳米氧化铝的颗粒特性

李冬云¹ 杨 辉^{*,1} 谢田甜¹ 郭兴忠¹ 连加松²

(¹ 浙江大学纳米科学与技术中心, 杭州 310027)

(² 浙江超微细化工有限公司, 乐清 325611)

摘要: 利用 IR、XRD、TG-DTA 和 TEM 等测试技术研究了醇铝的水解产物——水合氧化铝的特性及水合氧化铝的热处理过程, 探讨了热处理工艺对纳米氧化铝颗粒特性的影响规律。结果表明, 醇铝的水解产物水合氧化铝为富含吸附水和结构水的非晶态—水铝石, 300 °C 煅烧后出现部分非晶态 γ - Al_2O_3 ; 煅烧温度、保温时间和冷却方式均能影响纳米氧化铝粒子的晶型、大小和形貌, 其中煅烧温度影响最大, 冷却方式影响次之, 保温时间影响最弱; 在 750 °C / 3 h、800 °C / 4 h、900 °C / 4 h、950 °C / 4 h 和 1000 °C / 4 h 随炉冷却工艺条件下, 分别得到粒径为 3~5 nm、3~5 nm、5~10 nm、10~15 nm 和 50~100 nm 的纤维状或球状、 α 相或 γ 相的纳米氧化铝粒子。

关键词: 热处理; 氧化铝; 水合氧化铝; 特性

中图分类号: O614.3+1; TQ133.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)01-0096-05

The Heat Treatment Process of Hydrous Alumina and Characteristics of Nanometer Al_2O_3

LI Dong-Yun¹ YANG Hui^{*,1} XIE Tian-Tian¹ GUO Xing-Zhong¹ LIAN Jia-Song²

(¹ Center of Nanometer Science and Technology, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

(² Zhejiang Ultrafine Powders & Chemicals Co., LTD., Yueqing, Zhejiang 325611)

Abstract: By means of IR, XRD, TG-DTA and TEM, the characteristics and the thermal treatment processes of hydrous alumina as the hydrolysate of aluminium alkoxide were examined, and the influence of various thermal treatment processes on the granular characteristics of nano- Al_2O_3 particles was also investigated. The results showed that hydrous alumina was amorphous diaspore [$\text{AlO}(\text{OH})$] retaining abundant adsorptive and structural crystal water. Parts of $\text{AlO}(\text{OH})$ were converted into amorphous γ - Al_2O_3 after calcination at 300 °C. Calcination temperature, holding time and cooling mode exerted effects on the crystal shape, size and morphology of the alumina particles. The influence of the calcination temperature is the most significant, followed by cooling mode. In contrast, the influence of holding time was the lowest. Spheric or fibrillar α - or γ - Al_2O_3 with the size of 3~5 nm, 3~5 nm, 5~10 nm, 10~15 nm and 50~100 nm might be produced under the thermal treatment conditions of 750 °C for 3 h, 800 °C for 4 h, 900 °C for 4 h, 950 °C for 4 h and 1000 °C for 4 h, respectively.

Key words: heat treatment; Al_2O_3 ; hydrous alumina; characteristics

纳米氧化铝由于具有体积效应、量子尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应, 在光、电、磁、热力学、化学和机械等方面显示出一系列优异性能, 可广泛应用于荧光材料、功能陶瓷、复合材料、湿敏性传

感器以及红外吸收材料等^[1~3], 被誉为面向 21 世纪的高功能材料之一, 成为各国竞相研究开发的热点。

溶胶-凝胶法制备纳米氧化铝具有平均粒径小、粒径分布范围窄、纯度高、活性高、设备简单、制备工

收稿日期: 2005-07-11。收修改稿日期: 2005-09-26。

温州市科技计划项目资助(No.G2004104)。

*通讯联系人。E-mail: yanghui@zju.edu.cn; Tel: 0571-87951408

第一作者: 李冬云, 女, 33 岁, 博士后; 研究方向: 纳米材料的制备和表征。

艺影响因素可控等优点,成为目前制备纳米氧化铝最具有应用潜力的一种方法。溶胶-凝胶法制备纳米氧化铝粉体有三项关键技术:金属醇盐的合成、控制水解-聚合反应形成溶胶凝胶和热处理工艺。目前,纳米氧化铝制备过程中存在着晶型、大小和形貌难以控制等问题,制约着纳米氧化铝的应用及发展。已有研究主要是通过控制水解-聚合反应形成的溶胶凝胶(例如:通过改变起始反应物配比、添加剂、溶剂、水解温度等来改变水解条件等)来控制最终形成的纳米氧化铝的颗粒特性^[4-6],而对后期的热处理工艺对纳米氧化铝颗粒特性的研究相对较少。本文主要探讨了溶胶-凝胶法制备的水合氧化铝的热处理工艺及其对纳米氧化铝的颗粒特性的影响规律。

1 实验部分

1.1 实验过程

异丙醇铝 306 g 溶于 450 mL 异丙醇中,制成醇铝相;54 g 去离子水中加入 5~10 mL 硝酸和 300 mL 异丙醇制成水相。然后将醇铝相和水相同时滴加到盛有 300 mL 异丙醇的反应容器中,边搅拌边滴加,使异丙醇铝发生水解反应。反应温度控制在 60~80 ℃。加料结束后,继续搅拌 30 min,使之形成凝胶。将凝胶干燥形成水合氧化铝,然后将水合氧化铝在不

同的热处理工艺条件下进行煅烧处理,最后得到具有不同颗粒特性的纳米氧化铝粉体。

本实验对水合氧化铝所采取的热处理工艺方案如表 1 所示。热处理操作的具体过程为:首先将样品放置在电阻炉中以 10 ℃·min⁻¹ 的升温速度加热到指定温度,然后保温一定时间,最后以某种冷却方式冷却至室温。

1.2 颗粒的表征

用 CDR4P 型差热分析仪对水合氧化铝进行差热-失重分析,采用 JEM2000EX 型透射电镜观察纳米颗粒的微观结构,采用日本生产的 D/MAX 3B 型 X 射线衍射仪对颗粒的晶型进行分析,采用 FTIR 红外光谱仪对颗粒的结构进行分析。晶粒的大小由谢乐公式(Scherrer)进行估算。

2 结果与讨论

2.1 水合氧化铝的特性

2.1.1 IR 分析

图 1 为溶胶-凝胶法制得的水合氧化铝煅烧前后的 IR 图谱,曲线 a、b 分别为水合氧化铝和 300 ℃ 煅烧后的水合氧化铝的 IR 图谱。曲线 a 显示,1 631 cm⁻¹ 处为 H-O 键弯曲振动吸收谱带,3 463 cm⁻¹ 处为 H-O 键伸缩振动吸收谱带,这表明水合氧化铝中含有一定量的吸附水;1 380 cm⁻¹ 处为结构水的弯曲振动,表明水合氧化铝中含有结构水。590 cm⁻¹ 处为 Al-O 键的不对称振动,显示出水合氧化铝中存在铝、氧、OH 多面体。

曲线 b 与曲线 a 相比,吸附水所对应的吸收谱带基本保持不变,这是由于水合氧化铝极易吸水,所

表 1 水合氧化铝的热处理工艺参数

Table 1 Thermal treatment parameters for hydrous alumina

Sample number	Heat-treat parameters		
	<i>T</i> / ℃	<i>t</i> / h	Cooling mode
550/3/A	550	3	A
600/3/A	600	3	A
650/3/A	650	3	A
700/3/A	700	3	A
750/3/A	750	3	A
750/2/B	750	2	B
750/2.5/B	750	2.5	B
750/3/B	750	3	B
750/3/C	750	3	C
800/4/A	800	4	A
900/4/A	900	4	A
950/4/A	950	4	A
1000/4/A	1 000	4	A

A: Cooled down in the furnace; B: Taken out as soon as the end of holding time; C: Taken out when cooling down to 400 ℃ in the furnace after holding time.

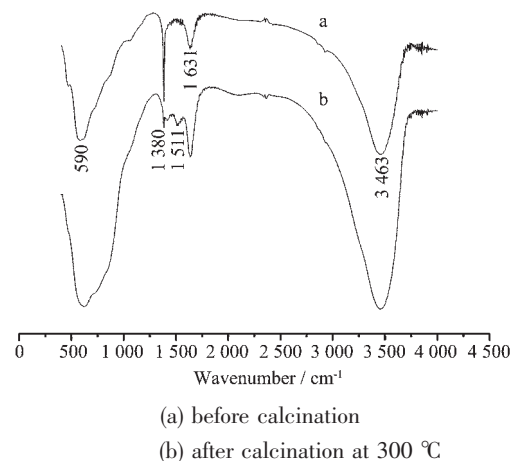


图 1 煅烧前后水合氧化铝粉体的 IR 图谱
Fig.1 IR spectra of hydrous alumina before and after calcination

以未煅烧和 300 °C 煅烧后的水合氧化铝放置在空气中均会吸附空气中的水分。图谱 b 中的结构水所对应的吸收谱带明显减弱, 表明 300 °C 煅烧后的水合氧化铝粉已失去了部分结构水。同时还发现图谱 b 在 1511 cm^{-1} 处有一个吸收谱带, 为 Al-O 键形成的吸收谱带, 表明 300 °C 煅烧后的水合氧化铝粉中有新的基团形成。

2.1.2 水合氧化铝的热分析

图 2 为水合氧化铝的 TG 曲线和 DTA 曲线。DTA 曲线存在 2 个吸热峰, 第 1 个吸热峰在 100 °C 左右, 为吸附水和小分子溶剂的去除所致。第 2 个吸热峰在 300 °C 左右, 对应着水合氧化铝中结构水的逐步排除, 转变成无定形 γ -氧化铝, 这与 300 °C 煅烧的水合氧化铝的 IR 分析相一致。在 900 °C 左右, 存在一个大的馒头型放热峰, 对应着氧化铝的晶型转变区。从 TG 曲线可以看出, 室温下水合氧化铝急剧增重, 这是由于水合氧化铝极易吸水引起的; 在 100 °C 左右, 水合氧化铝开始失重, 失去吸附水; 在 300 °C 左右, 水合氧化铝开始失去结构水; 至 600 °C 左右, 失重基本结束。在整个失重过程中, 结构水失重约占 12%, 与一水软铝石中结构水所占的比重 15% 接近, 说明本实验中醇铝的水解产物水合氧化铝为一水软铝石。

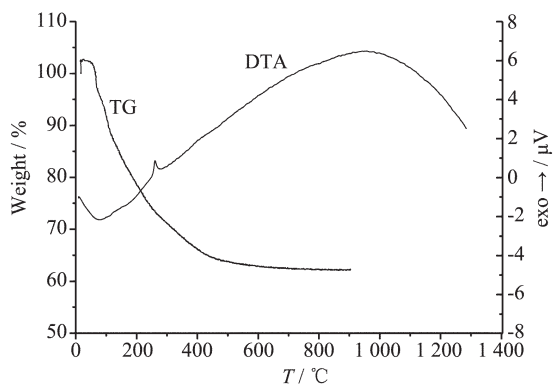
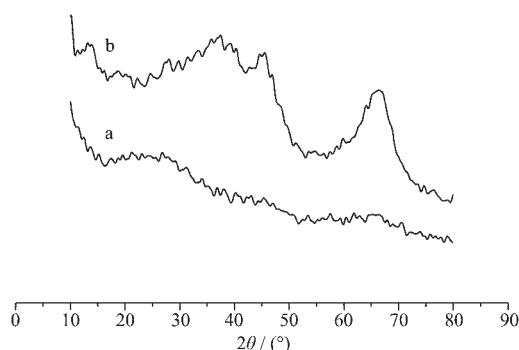


图 2 水合氧化铝的 TG 曲线和 DTA 曲线

Fig.2 TG and DTA curves of hydrous alumina

2.1.3 水合氧化铝的 XRD 分析

图 3 为水合氧化铝的 XRD 图, 未煅烧的水合氧化铝的 XRD 衍射图上有 2 个馒头峰, 没有尖峰出现, 说明水合氧化铝为非晶相。300 °C 煅烧后的水合氧化铝的 XRD 衍射图上除了馒头峰外, 还有新的衍射峰出现, 对应着 γ - Al_2O_3 的特征峰位置, 表明 300 °C 煅烧后的水合氧化铝中含有部分非晶态 γ - Al_2O_3 。这与 IR 和 TG-DTA 分析相一致。



(a) before calcination

(b) after calcination at 300 °C

图 3 水合氧化铝的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of hydrous alumina

2.2 水合氧化铝的热处理

根据上述水合氧化铝的特性分析, 分别采用表 1 中的热处理工艺制度对水合氧化铝进行热处理, 研究热处理工艺对纳米氧化铝粒子的晶型和大小的影响。

2.2.1 煅烧温度对纳米氧化铝晶型和大小的影响

图 4(a)~(c) 为水合氧化铝分别在不同煅烧温度下煅烧处理后所得粉体的 XRD 图。图 4(a) 分别为 550~750 °C 下保温 3 h, 随炉冷却处理后所得粉体的 XRD 图。从图中可以看出, 当煅烧温度为 550 °C 时, 所得粉体在 γ - Al_2O_3 的特征峰处出现 2 个馒头峰, 此时粉体为非晶相; 随着煅烧温度的提高, 衍射峰由馒头峰变成衍射尖峰, 且锐化程度愈来愈高。当煅烧温度达 750 °C 时, 所得粉体的晶化程度进一步提高, 晶型为 γ - Al_2O_3 ; 图 4(b) 分别为 800 °C、900 °C 和 950 °C 下保温 4 h, 随炉冷却处理后所得粉体的 XRD 图。从图中可以看出, 800 °C 和 900 °C 均为晶化程度较高的 γ - Al_2O_3 , 当煅烧温度升高到 950 °C 时为 γ - Al_2O_3 和 α - Al_2O_3 的混合物。当煅烧温度升高到 1000 °C 时, 粉体完全转变为 α - Al_2O_3 相, 如图 4(c) 所示。利用谢乐公式计算不同煅烧温度下煅烧处理后所得粉体的粒径, 如表 2 所示。由于 550~700 °C 煅烧处理后的粉体以非晶为主, 所以表 2 中没有列出它们的粒径计算值。从表 2 可以看出, 随煅烧温度的提高, 粉体粒径逐渐增大, 当氧化铝由 γ 相完全变为 α 相时, 粉体的粒径急剧增大。

由上面分析可以看出, 本实验制备的氧化铝的相变温度在 900 °C, 要想获得全部的 γ - Al_2O_3 相, 热处理温度应该控制在 900 °C 以下; 要想获得 γ - Al_2O_3

表 2 不同煅烧温度处理后所得氧化铝粉体的粒径

Table 2 Diameters of nano- Al_2O_3 heat treated at different temperatures

Sample number	750/3/A	800/4/A	900/4/A	950/4/A	1 000/4/A
Diameter / nm	4.269 9	4.300 4	6.160 1	10.071 4(γ)	76.916 2
				41.762 2(α)	

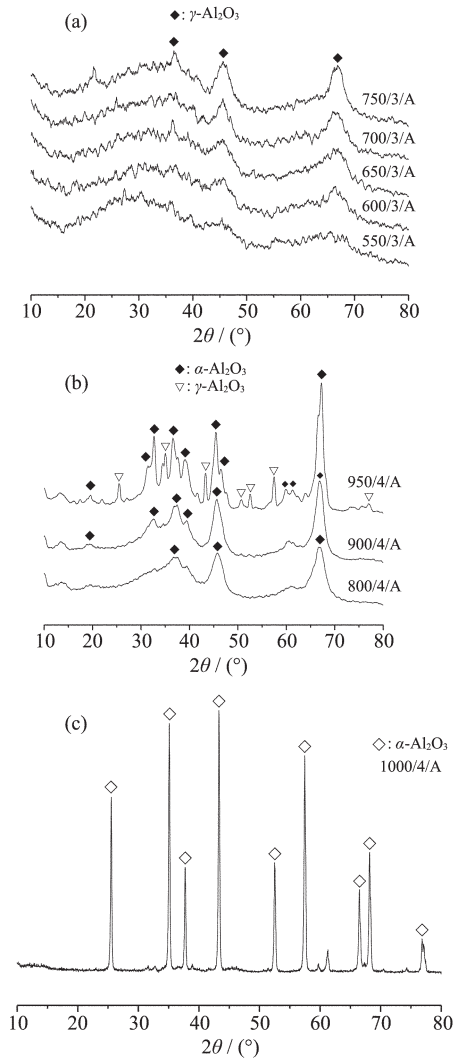


图 4 不同煅烧温度处理后纳米氧化铝的 XRD 图
Fig.4 XRD patterns of nano- Al_2O_3 after calcination at different temperatures

和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的混合相,热处理温度应该控制在 900 $^{\circ}\text{C}$ 和 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 之间;要想获得全部的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相,热处理温度应该控制在 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 以上。晶粒的大小也可以通过热处理温度来控制。

2.2.2 保温时间和冷却方式对纳米氧化铝的影响

图 5 中的曲线分别为 750 $^{\circ}\text{C}$ 下保温 2 h、2.5 h、3 h 急冷所得粉体的 XRD 和 750 $^{\circ}\text{C}$ 下保温 3 h 随炉冷至 400 $^{\circ}\text{C}$ 后急冷以及随炉冷至室温所得粉体的 XRD。表 3 为不同保温时间和冷却方式下所得氧化铝粉体的粒径。结合图 5 和表 3 可以看出,在 750 $^{\circ}\text{C}$ 热处理时,随着保温时间的延长,粉体特征峰的锐化程度略有增加,晶粒略有增大,但远不如温度的影响明显。冷却方式对粉体特征峰也有影响,其中冷却方式 A 晶化程度最高,所得的晶粒最大。冷却方式对粉体特性的影响与保温时间的影响相比,冷却方式的影响较强。

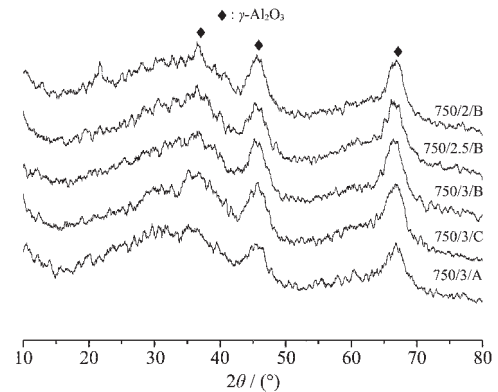


图 5 保温时间和冷却方式对氧化铝粉体的 XRD 影响
Fig.5 XRD patterns of Al_2O_3 heat-treated at different hold times and cooling modes

表 3 不同保温时间和冷却方式下所得氧化铝粉体的粒径

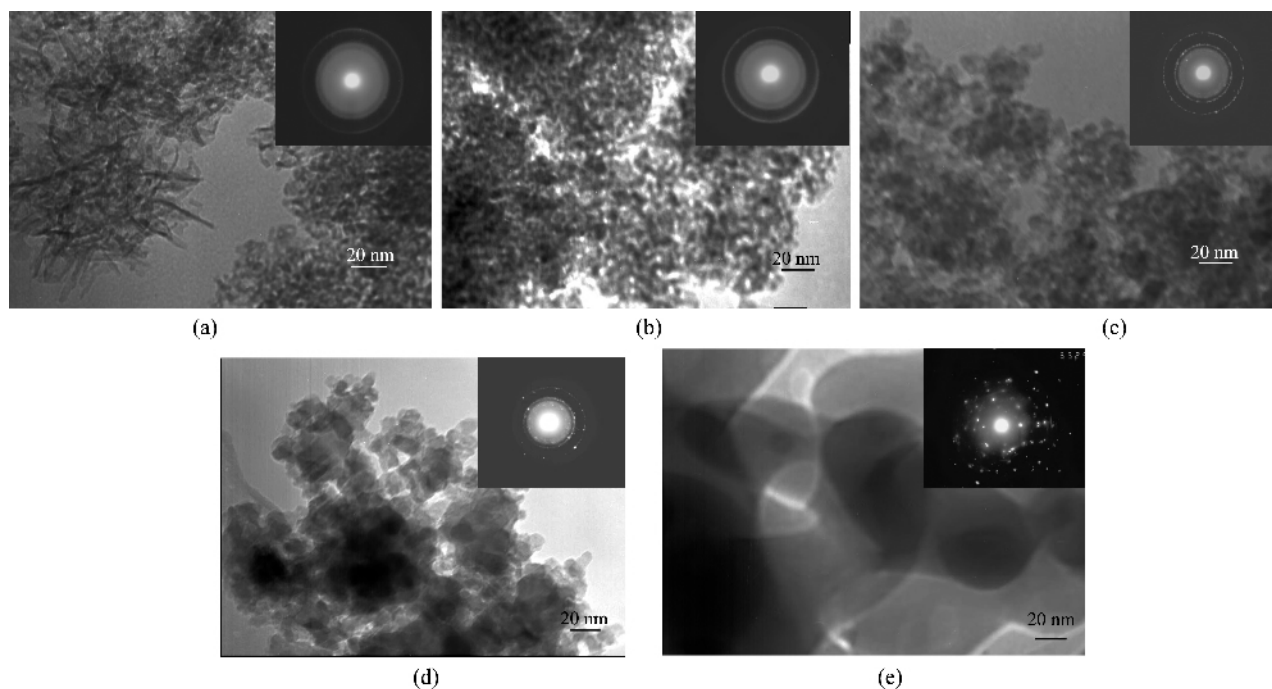
Table 3 Diameters of nano- Al_2O_3 heat-treated at different holding times and cooling modes

Sample number	750/2/B	750/2.5/B	750/3/B	750/3/C	750/3/A
Diameter / nm	3.501 1	3.583 0	3.788 4	4.166 9	4.269 9

2.3 纳米氧化铝的颗粒特性

图 6 (a)~(f) 分别为 750/3/A、800/4/A、900/4/A、950/4/A 和 1000/4/A 粉体的 TEM 照片和衍射斑。从

图中可以看出,750/3/A 样品为多晶,约为 3~5 nm,团聚现象不明显,多为颗粒状,部分呈纤维状;800/4/A 样品为多晶,粒径分布和 750/3/A 相似,但已无



(a) 750/3/A, (b) 800/4/A, (c) 900/4/A, (d) 950/4/A and (e) 1000/4/A

图 6 几种样品的 TEM 照片和衍射斑

Fig.6 TEM images and the electron diffraction patterns of several samples for

纤维状;900/4/A 样品为多晶,但衍射图中出现单晶点,颗粒多为 5~10 nm;950/4/A 样品和 900/4/A 样品相比,晶粒明显长大,大约为 8~12 nm 左右,少数颗粒非常大,约几十纳米;1000/4/A 样品为多晶,多数为 50~100 nm 的大块颗粒。

3 结 论

在本实验中,醇铝的水解产物水合氧化铝为富含吸附水和结构水的非晶态一水软铝石,300 °C 煅烧后出现部分非晶态 γ - Al_2O_3 ;煅烧温度、保温时间和冷却方式均能影响纳米氧化铝粒子的晶型、大小和形貌,其中煅烧温度影响最大,冷却方式影响次之,保温时间影响最弱;在 750 °C / 3 h、800 °C / 4 h、900 °C / 4 h、950 °C / 4 h 和 1000 °C / 4 h 随炉冷却工艺条件下,分别得到粒径为 3~5 nm、3~5 nm、5~10 nm、10~15 nm 和 50~100 nm 的纤维状或球状、 γ

相或 α 相的纳米氧化铝粒子。

参考文献:

- [1] ZHANG Li-De(张立德). *Nanometer Materials*(纳米材料). Beijing: Chemical Industry Press, 2000.
- [2] TANG Hai-Hong(唐海红). *Zhongguo Fenti Jishu*(Chinese Powder Technology), 2002,8(6):37~42
- [3] DING An-Ping. *Youse Yejin*(Non-ferrous Metallurgy), 2001,6(3):6~11
- [4] NIU Guo-Xing(牛国兴). *Cuihua Xuebao*(Chinese Journal of Catalysis), 1999,20(5):535~540
- [5] Victor I O, Neil J C. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1999,149:297~301
- [6] XU Ke-Jing(许珂敬). *Guisuanyan Xuebao*(Journal of the Chinese Ceramic Society), 2001,29(6):576~580
- [7] HUANG Hui-Zhong(黄惠忠). *Nanometer Materials Analysis*(纳米材料分析). Beijing: Chemical Industry Press, 2003.