

片状氧化铝粉体的控制合成及表征

江元汝¹, 李 兆¹, 贾彩霞¹, 赵 彬¹, 刘德尧²

(1. 西安建筑科技大学理学院, 陕西 西安 710055; 2. 西安建筑科技大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710055)

摘 要: 研究了碳酸氢铵和硝酸铝在添加剂氯化铵作用下沉淀法合成片状氧化铝粉体, 讨论了片状氧化铝粉体的形成机理. 通过 XRD, SEM 对产物进行表征. 结果表明氯化铵有效控制了氧化铝颗粒的大小和形貌, 改善了氧化铝的结晶. 适量加入氯化铵可以获得分布均匀、分散性良好, 粒径 $3\sim 8\ \mu\text{m}$, 厚度 $0.2\sim 0.3\ \mu\text{m}$ 的正六边形片状氧化铝粉体.

关键词: 片状 Al_2O_3 ; 控制合成; 表征

中图分类号: O643

文献标志码: A

文章编号: 1006-7930(2011)05-0725-05

1 引 言

片状 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体具有熔点高、耐磨性好、耐化学侵蚀、抗氧化等特有的物理、化学和力学性能, 是陶瓷行业重要的材料之一^[1]. 从结构上看, 片状氧化铝最显著的特点是具有较小的厚度与较大的径厚比, 在厚度方向可以达到纳米级, 在径向为微米级, 兼有纳米和微米的双重功效. 通过在片状氧化铝表面包覆二氧化钛、二氧化硅或其他金属材料, 强化耐腐蚀等特点, 使其具有光泽柔和、装饰性强等特点^[2], 广泛用作高档珠光颜料的基底材料.

片状氧化铝的制备方法有熔盐法、高温烧结法、水热法、溶胶-凝胶法等. Kebbede 等^[3] 研究了添加 TiO_2 及复合掺杂 TiO_2 、 SiO_2 的 Al_2O_3 样品显微结构变化, 掺 TiO_2 的样品 $1\ 450^\circ\text{C}$ 烧结 2 h, 呈等轴晶状; 掺杂 TiO_2 、 SiO_2 时得到了径厚比仅为 3.4 的晶体粒径分布不均匀的片状 Al_2O_3 ; Richard F. Hill 等^[4] 以软铝石和氢氟酸为原料, 通过溶胶-凝胶法在 $1\ 100^\circ\text{C}$ 制备出直径大于 $25\ \mu\text{m}$ 的片状 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; Wu 等^[5] 以硝酸铝和氨水为原料, 采用高能球磨原位引入晶种的制备工艺, 制备出平均粒径小于 $50\ \text{nm}$ 的片状 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 团聚体; Hsiang 等^[6] 在 $1\ 000^\circ\text{C}$ 煅烧水铝石和硫酸钾的混合物制备出 $200\ \text{nm}$ 、厚 $25\ \text{nm}$ 的片状 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; 张倩影等^[7] 以硫酸铝为原料, 添加一定量的添加剂, 制备出氢氧化铝溶胶, $1\ 200^\circ\text{C}$ 煅烧 5 h 制得粒径为 $3\sim 22\ \mu\text{m}$ 、厚度为 $0.2\ \mu\text{m}$ 的六角片状氧化铝粉体; Jia He 等^[8] 以氢氧化铝为原料, 硫酸钠和硫酸钾为熔盐, 制备出片状氧化铝并研究了由 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 到 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的晶型转变过程.

本文以 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 和 NH_4HCO_3 为原料, NH_4F 为添加剂, 用沉淀法制得前驱体碳酸铝铵, $1\ 000^\circ\text{C}$ 煅烧 2 h 制得粒径 $3\sim 8\ \mu\text{m}$, 厚度 $0.2\sim 0.3\ \mu\text{m}$ 片状氧化铝粉体.

2 实 验

2.1 仪器与试剂

仪器: 扫描电子显微镜 (SEM) (日本 JEOL JSM-6510LV 型), X 射线衍射仪 (日本理学 D/Max 2550VB+/PC), SB4200DTD 型超声波清洗机 (宁波新芝生物科技股份有限公司); ES60-4J 型电子分析天平 (沈阳龙腾电子称量仪器有限公司); DF-101S 恒温加热磁力搅拌器 (巩义市予华仪器有限公司);

收稿日期: 2011-04-15 修改稿日期: 2011-07-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (40903042)

作者简介: 江元汝 (1960-), 女, 湖北宜昌人, 教授, 主要从事应用化学方面的教学与科研工作.

试剂:硝酸铝(天津市耀华化学试剂有限公司);碳酸氢铵(天津市福晨化学试剂厂);氟化铵(天津市登封化学试剂厂);聚乙二醇 2000(广东光华化学有限公司),以上试剂均为分析纯.

2.2 前驱体的制备

称取一定量的硝酸铝和碳酸氢氨,分别溶于去离子水中,用氨水调节碳酸氢铵溶液 pH 值,搅拌下加入一定量的氟化铵,控制滴加速度将硝酸铝与氟化铵的混合溶液加入到碳酸氢铵和氨水的混合沉淀剂中,控制沉淀反应速度和反应时间,滴加完成后超声分散 10 min,将沉淀抽滤,用去离子水、无水乙醇洗涤,120 ℃烘箱烘干得碳酸铝铵前驱体.

2.3 Al₂O₃ 粉体制备

将前驱体碳酸铝铵经高温煅烧,发生热分解,生成氧化铝并释放出二氧化碳、水蒸气、氨气.

2.4 产物的表征

XRD 表征:氧化铝粉体晶型结构采用日本理学公司的 D/M ax2550VB+/PC 的 X 射线衍射仪测定,测定条件为 CuKα 靶,管电流 50 mA,管电压 40 kV,扫描步长 0.02°,测定范围 5°~90°.

SEM 表征:氧化铝粉体的表现形貌采用日本 JEOL JSM-6510LV 型扫描电子显微镜.测定条件:加速电压 20 kV,物距 11 mm,束斑 40 mm.测试前需将样品用超声波在无水乙醇中分散 10 min,晾干,喷铂金 30 s.

3 结果与讨论

3.1 前驱体的控制

3.1.1 沉淀方式的影响

在各种沉淀反应条件中,结晶碳酸铝铵沉淀的生成受沉淀方式的影响最大.若使用正沉淀方式(将碳酸氢铵溶液加入铝盐溶液)时,随着 pH 的逐渐升高,将产生无定形的胶状沉淀,反应过程为:



图 1 是胶状沉淀物烘干后的 XRD 图,衍射峰呈现非晶态的衍射特征.该衍射图谱与 JCPDS 标准卡片 21-1307 符合,为勃姆石.

本实验采用的是反沉淀方式(将铝盐溶液加入碳酸氢铵溶液),沉淀反应过程为:

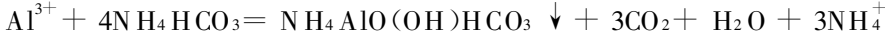


图 2 是碳酸铝铵沉淀物的 XRD 谱图,与 JCPDS 标准卡片 42-0250 符合,为碳酸铝铵衍射峰.

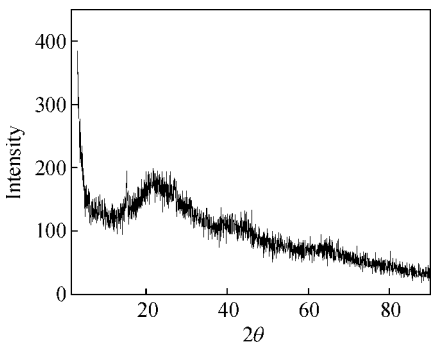


图 1 勃姆石的 XRD 图谱
Fig.1 XRD pattern of Boehmite

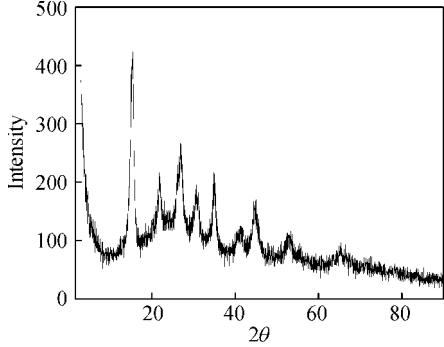


图 2 碳酸铝铵的 XRD 图谱
Fig.2 XRD pattern of AACH

3.1.2 pH 值的影响

用氨水调节体系的 pH 值,控制在 8.0~10.0 之间.pH=8.0~9.0 时,形成粉末沉淀,烘干后疏松.继续滴加氨水至 pH=10.0,形成胶状沉淀.用氨水调节体系 pH 值,可以提高晶核生成量,促进晶粒长大.如果 pH 值过高,则会促进铝盐溶液的水解,加快胶状沉淀的生成,抑制晶粒的长大.另外,由于包裹在颗粒上的 OH⁻ 静电引力作用,会导致 pH 值过高,使得到的粉末沉淀出现严重团聚,影响煅烧后粉

末的均匀性和晶粒尺寸.

3.1.3 滴加速度的影响

滴加速度对碳酸铝铵前驱体的生成也有一定的影响, 若将铝盐滴加至碳酸氢铵溶液时速度过快, 将使 Al^{3+} 离子周围的碳酸氢铵浓度降低, 导致微区浓度不平衡, 使局部区域的 pH 值变小, 不利于结晶碳酸铝铵的生成. 本实验选用分液漏斗控制滴加速度为 $20-30\text{ d. min}^{-1}$.

3.2 氧化铝物相结构

图 3(4)是不含添加剂的碳酸铝铵经 $1\,200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 煅烧 2 h 得到的氧化铝粉末的 XRD 图, 可以看出, $1\,200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 煅烧 2 h 后, 已完全转变为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. 图 3(1)是不含添加剂的碳酸铝铵经 $1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 煅烧 2 h 得到的氧化铝粉末的 XRD 图, 可以看出, 基本全为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. 图 3(2)和图 3(3)在添加不同量添加剂后, 经 $1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 煅烧 2 h 得到的氧化铝粉末的 XRD 图, 当 $W_{\text{氟化铵}}/W_{\text{氧化铝}}=0.1$ 时, 已有少量的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 出现, 其余仍为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 当 $W_{\text{氟化铵}}/W_{\text{氧化铝}}=0.3$ 时, 已全部转变为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 少许的杂质峰应不影响发光性能的氟. 实验结果表明, 加入添加剂后, α 相转变温度明显降低, 比一般情况^[5]降低 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.2 氧化铝颗粒形貌及粒径

图 4 是碳酸铝铵在 $1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下煅烧 2 h 后所得粉体的 SEM 照片. 可以看出, 不含添加剂的碳酸铝

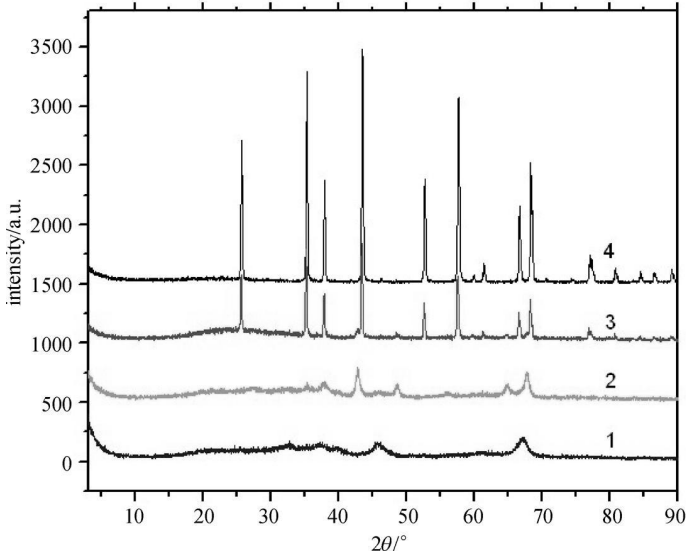
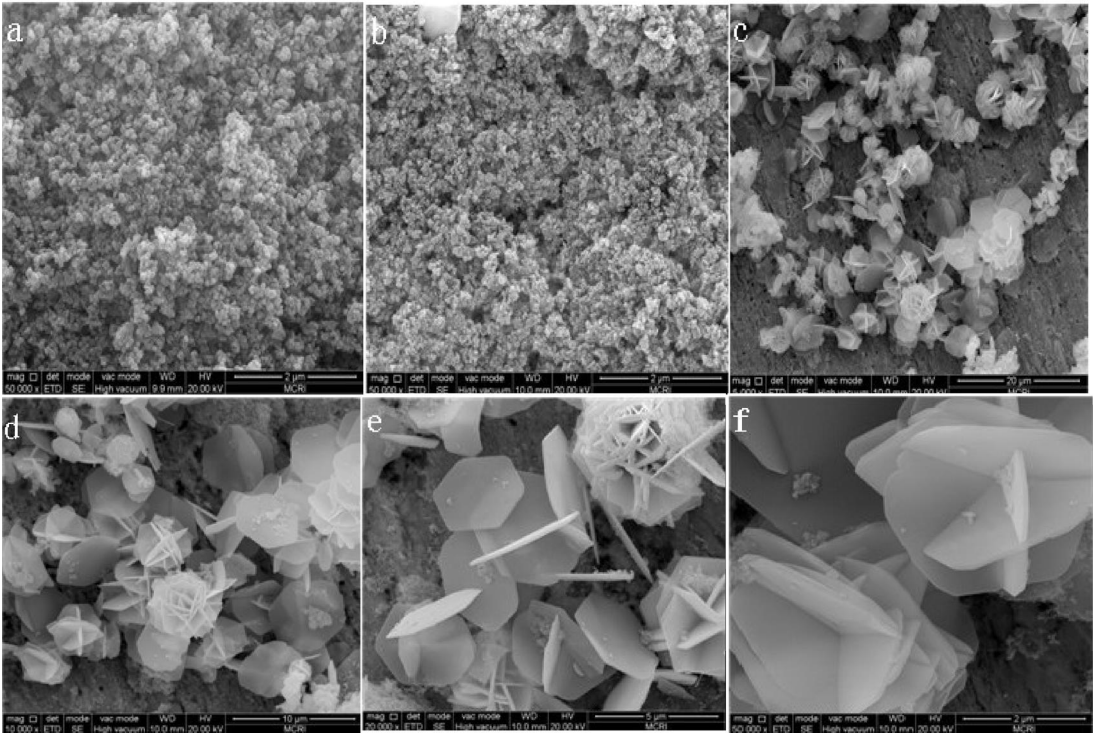


图 3 碳酸铝铵煅烧产物 XRD 衍射图
Fig. 3 XRD Pattern of calcined



(a) 无氟化铵 (b) $W_{\text{氟化铵}}/W_{\text{氧化铝}}=0.1$ (c-f) $W_{\text{氟化铵}}/W_{\text{氧化铝}}=0.3$

图 4 氧化铝粉的 SEM 照片

Fig. 4 SEM photograph of Al_2O_3 powder

铵煅烧后得到的氧化铝粉末分散不均匀,颗粒大小不一.粒径大约在 $100 \sim 200 \text{ nm}$.当 $W_{\text{氟化铵}}/W_{\text{氧化铝}}=0.1$ 时,氧化铝粉末分散性有所改观,粒度 $500 \sim 600 \text{ nm}$.当 $W_{\text{氟化铵}}/W_{\text{氧化铝}}=0.3$ 时,颗粒为规则的片状正六边形,分散性良好,粒度在 $3 \sim 5 \mu\text{m}$,厚度为 $0.2 \sim 0.3 \mu\text{m}$.与不加添加剂相比,颗粒明显增大,外形更加规则.结果表明添加剂氟化铵的加入明显改变了氧化铝颗粒的结晶状况.

3.4 片状氧化铝粉体的形成机理分析

3.4.1 添加剂影响氧化铝 α 相变温度的机理

常温常压下,氧化铝存在 15 个以上的结晶相形态.氧化铝在高温下经过一系列相变过程转变为热力学稳定相 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.无添加剂时,氧化铝由过渡相向 α 相转变过程中, O^{2-} 离子由面心立方排布向六方最紧密堆积排布转变,由于转变前后结构差异大,要破坏化学键并形成新键结构,需要较大的能量,一般在 1200°C 的较高温度才能完成.在前驱体中引入一定量的 NH_4F , NH_4F 分子破坏了原氧化铝晶体内部原子有规则的排列,从而形成缺陷,产生的缺陷以 Al^{3+} 离子空位为主, NH_4F 的引入提高了 Al^{3+} 离子空位浓度,加速了 Al^{3+} 离子的扩散速度,促进了 Al_2O_3 的晶相改变.在相变过程中, NH_4F 参与相变反应,通过生成气相化合物中间产物而促进原子迁移,加速了晶相转变.

由 XRD 检测结果可以看出,不含促进剂的碳酸铝铵在 1000°C 煅烧时为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结构, 1200°C 煅烧为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结构.当加入添加剂氟化铵后,同样 1000°C 煅烧后随着氟化铵的加入量的增加晶型也在改变,当 $W_{\text{氟化铵}}/W_{\text{氧化铝}}=0.3$ 时, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相转变温度从 1200°C 降低到 1000°C ,在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 形成过程中没有出现明显的 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 过渡相,即相变过程为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

3.4.2 片状 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 生成机理分析

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 属于 $R\bar{3}c$ 空间群,与六方晶系等价,其晶胞常数 $a=0.4758 \text{ nm}$, $c=1.2991 \text{ nm}$ (JCPDS 43-1484).晶体的最终形态由各晶面的相对生长速度决定.本文在前驱体中添加 NH_4F 经高温煅烧得到的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结晶习性为片状结晶,这是由于氟化铵对不同生长方向的作用效果不同,导致氧化铝晶体的各向异性生长.氟化铵的加入,使(0001)晶面的表面能降低,新生成同样面积的(0001)面比(1010)面所需的驱动力小,使(1010)方向的生长速率大于(0001)方向,因此(1010)方向的晶体生长较快,氧化铝颗粒倾向于形成规则的六角形片状颗粒.沈仰云^[9]和沈毅^[10]等认为高温是生成片状 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的必要条件.煅烧温度较高时,氧化铝相变形核及扩散驱动力增强,氧化铝晶体生长速率就会加快.

加入添加剂氟化铵,氧化铝晶体生长速率明显加快,同样条件氟化铵的加入使氧化铝粉体颗粒比不加时显长大,且结晶度改善,形貌变为规则的正六边形.由 SEM 图可以看出,通过改变氟化铵的加入量,可以调节烧成的氧化铝粉体颗粒的尺寸和分散性,由不加氟化铵的团聚严重粒度在 300 nm 左右,可以控制得到 $3 \sim 8 \mu\text{m}$ 之间的片状氧化铝粉体.这个粒度范围的片状氧化铝是很多功能材料需要的.

基于以上分析及实验验证表明,添加剂 NH_4F 对片状 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的晶体生长起到了重要作用,片状 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的粒度随着 NH_4F 添加剂引入量的增加而增大.

4 结 论

本实验采用硝酸铝、碳酸氢铵、氨水为原料,氟化铵为添加剂,在 1000°C 煅烧 2 h 条件下制备片状氧化铝.经 XRD 和 SEM 测试,所制得的氧化铝粒径为 $3 \sim 8 \mu\text{m}$,厚度 $0.2 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 的正六边形片状氧化铝粉体.研究结果表明添加剂 NH_4F 的加入不仅有效降低了 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的烧结温度,控制了氧化铝粉体的团聚,且对 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体生长起到了重要作用. NH_4F 的添加使 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 直接转化为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,避免了 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 过渡相.控制一定条件可以生成形貌规则的片状 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 且粒度随 NH_4F 添加量的增加而增大.片状 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 生成过程受添加剂 NH_4F 的影响与控制.

参考文献 References

[1] 裴新美, 荣 兰. 熔盐法制备片状氧化铝[J]. 材料导报, 2010, 24(16): 152-153.

PEI Xin-mei, RONG Lan. Preparation of Flaky Alumina by Molten Salt Method[J]. Materials Review, 2010, 24

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

- (16): 152-153.
- [2] 龙翔, 陈雯, 叶红齐. 熔盐法制备珠光颜料用片状氧化铝[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2011, 16(11): 73-79.
- LONG Xiang, CHEN Wen, YE Hong-qi. Preparation of lamellar aluminium oxide through molten salt synthesis[J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2011, 16(11): 73-79.
- [3] A Kebbede, J parai, A H Carim. Anisotropic grain growth in α - Al_2O_3 with SiO_2 and TiO_2 additions[J]. J. Am. Ceram. Soc., 2000, 83(11): 2845-2851.
- [4] HILL R F, DANZER R. Synthesis of aluminum oxide platelets[J]. J. Am. Ceram. Soc., 2001, 84(3): 514-520.
- [5] WU Y Q, ZHANG Y F, Pezzotti G. Influence of AlF_3 and ZnF_2 on the phase transformation of gamma to alpha alumina[J]. Mater. Lett., 2002, 52(2): 366-369.
- [6] HSIANG H I. Synthesis of α -alumina hexagonal platelets using a mixture of boehmite and potassium sulfate[J]. Commun Am Ceram Soc, 2007, 90(12): 4070-4072.
- [7] 张倩影, 朱丽慧, 刘伟, 等. 添加剂在熔盐法合成片状 α - Al_2O_3 中的作用[J]. 材料研究学报, 2008, 22(2): 205-207.
- ZHANG Qian-ying, ZHU Li-hui, LIU Wei, et al. Influence of additives on the morphology control of α - Al_2O_3 platelets synthesized in molten salt[J]. Chinese Journal of Material Research, 2008, 22(2): 205-207.
- [8] HE J, LIU W, ZHU L H, et al. Phase transformation behaviors of aluminum hydroxides to alpha alumina in air and molten salt[J]. Mater Sci., 2005, 40(12): 3259-3261.
- [9] 沈仰云, 沈毅. 超高温还原气氛下几种掺杂物对氧化铝晶体形貌的影响[J]. 硅酸盐通报, 1997(2): 32-34.
- SHEN Yang-yun, SHEN Yi. Effects of Several Dopants on the Morphology of Alumina Crystallites at Ultra High Sintering Temperature within a Reducing Atmosphere[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 1997(2): 32-34.
- [10] 沈毅, 张庆军, 桑晓明. 超高温烧结条件下氧化铝板状晶体的形貌[J]. 河北理工学院学报, 2000, 22(1): 36-38.
- SHEN Yi, ZHANG Qing-jun, SANG Xiao-ming. The alumina sintered at super-High temperatures[J]. Journal of Hebei Institute of Technology, 2000, 22(1): 36-38.

Controlled synthesis and characterization of flaky alumina powder

JIANG Yuan-ru¹, LI Zhao¹, JIA Cai-xia¹, ZHAO Bin¹, LIU De-yao²

(1. School of Science, Xi'an Univ. of Arch. And Tech., Xi'an 710055, China;

2. School of Mater. Eng., Xi'an Univ. of Arch. And Tech., Xi'an 710055, China)

Abstract: The thesis discusses the formation of flaky alumina powder and concludes a precipitation method of synthesizing flaky alumina powder, using aluminum nitrate and ammonium bicarbonate, with small-amount of ammonium fluoride as additive. The morphology, particle size and phase composition of aluminium oxide powder were analyzed by SEM and XRD. It is found that the size and morphology of Al_2O_3 particles can be effectively controlled by ammonium fluoride. The crystallization of plate-like α - Al_2O_3 is improved by the additives. With ammonium fluoride, hexagonal lamellate α - Al_2O_3 powder with perfect morphology, smooth surface, good dispersion property, and particle size of $3 \sim 8 \mu\text{m}$, thickness of about $0.2 \sim 0.3 \mu\text{m}$ can be prepared.

Key words: flaky alumina; controlled synthesis; characterization