

γ -Al₂O₃ 高温相变的 XRD 和 Raman 光谱比较研究

方萍, 何迈, 谢云龙, 罗孟飞*

浙江师范大学物理化学研究所, 浙江省固体表面反应化学重点实验室, 浙江金华 321004

摘要 采用 XRD 和 Raman 光谱研究了 γ -Al₂O₃ 的高温相变。Raman 结果表明, 位于 1 175, 1 241 cm⁻¹ 和 1 370, 1 400 cm⁻¹ 的 2 组谱峰是杂质 Fe³⁺ 和(或)Cr³⁺ 在 θ -Al₂O₃ 和 α -Al₂O₃ 环境中产生的荧光光谱, 用这 2 组峰来指认 θ -Al₂O₃ 和 α -Al₂O₃ 物相比 XRD 更灵敏。因此, Raman 技术能高灵敏地表征 γ -Al₂O₃ 的高温相变过程。结果表明 γ -Al₂O₃ 从 800 °C 开始发生相变, γ -Al₂O₃ 同时向 θ -Al₂O₃ 和 α -Al₂O₃ 转变, 随着温度的升高最终完全转变成 α -Al₂O₃。相变温度与样品本身有关。

主题词 Al₂O₃; 高温相变; XRD; Raman 光谱

中图分类号: O644.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)11-2039-04

引言

由于 γ -Al₂O₃ 比表面积大、机械性能优良、并且价格低廉, 广泛用于石油化工、冶金化工、电子器件等领域。尤其在催化领域, 是催化剂、吸附剂和催化载体的重要材料。Al₂O₃ 具有多种物相形态, 性质差别很大。一直以来人们对其制备和性能进行大量的研究^[1, 2]。 γ -Al₂O₃ 的比表面和所含杂质是影响相变温度的主要因素。一般情况下^[3], 低于 850 °C 焙烧主要以 γ 相存在; 850~1 100 °C 焙烧转变成 θ -Al₂O₃; 焙烧温度高于 1 100 °C 时, 转变为 α 相。 γ -Al₂O₃ 高温焙烧后转变成稳定的低比表面 α -Al₂O₃, 限制了 γ -Al₂O₃ 在高温领域的使用。通过对 Al₂O₃ 相变的研究, 将有助于找出 γ -Al₂O₃ 相变的原因, 从而有利于找到阻止或减缓 Al₂O₃ 发生相变的方法。XRD 是鉴别物相的常用方法, 但存在灵敏度低的缺点。最近几年 Raman 技术越来越广泛地应用于材料物相的表征^[4, 5], 特别是 Raman 光谱中的荧光带也开始运用于材料相变的研究^[6], 如利用 Ce_zZr_{1-z}O₂ 中杂质的荧光光谱研究复合氧化物的物相结构^[7], 通过 Al₂O₃ 中杂质离子的荧光光谱表征 AlOOH 的高温相变^[8]。因此本文通过 XRD 和 Raman 光谱技术研究了 3 种工业 Al₂O₃ 的高温相变过程, 结果表明 Raman 光谱中杂质离子的荧光光谱能高灵敏地表征 γ -Al₂O₃ 的高温相变过程, 是表征 γ -Al₂O₃ 相变简便有效的方法。

1 实验部分

1.1 Al₂O₃ 预处理

实验所用的 3 种商品 γ -Al₂O₃ (40-60 目) 由温州氧化铝厂提供, 型号分别为 WYA-204, WHA-203 和 WHA-401, 在文中分别用 204[#], 203[#] 和 401[#] 表示。这 3 种 γ -Al₂O₃ 经 400 °C 焙烧 4 h 后的 BET 比表面积见表 1。为了考察 γ -Al₂O₃ 的相变, 样品分别经 600, 800, 1 000, 1 100, 1 200 和 1 250 °C 焙烧 4 h。

1.2 样品表征

1.2.1 BET 比表面测定

BET 比表面测定采用美国 Quantachrome 公司的 Autosorb-1 物理吸附分析仪, 以高纯 N₂ 作为样品的吸附气体, 样品于 300 °C 预处理 10 h 后进行分析, 由吸附数据求得 BET 比表面积。

1.2.2 γ -Al₂O₃ 中杂质的 X 荧光光谱测定

X 荧光光谱实验在荷兰 Philips 公司生产的 Magix 601X 荧光光谱仪上进行, 3 种 γ -Al₂O₃ 的杂质含量见表 1。

1.2.3 物相分析

Al₂O₃ 的 X 射线衍射 (XRD) 分析采用荷兰 Philips 公司生产的 PW3040/60 型全自动 X 射线衍射仪。Cu K α 射线, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描速度为 6 °·min⁻¹。所有 XRD 测试均在静态空气气氛下进行。

1.2.4 激光 Raman 光谱测定

拉曼光谱实验在英国 Renishaw 公司的 RM 1000 型激光

收稿日期: 2005-07-27, 修订日期: 2005-11-02

基金项目: 浙江省自然科学基金(RC00043)资助项目

作者简介: 方萍, 女, 1981 年生, 浙江师范大学物理化学研究所硕士研究生 * 通讯联系人

共焦显微拉曼光谱仪上进行, 激光波长 632.8 nm, 扫描范围 100~2 000 cm^{-1} 。

2 结果与讨论

2.1 XRD, BET 和 XRF 表征结果

图 1 为 203[#] Al_2O_3 经不同温度焙烧后的 XRD 图谱。从图中看出经 600 和 800 $^\circ\text{C}$ 焙烧, 样品物相为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。经 1 000 $^\circ\text{C}$ 焙烧, 除 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衍射峰外还观察到较弱的 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衍射峰。继续提高焙烧温度至 1 100 $^\circ\text{C}$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衍射峰逐渐减弱, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的衍射峰强度达到最强, 同时出现 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衍射峰。升温至 1 200 $^\circ\text{C}$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衍射峰消失, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的衍射峰强度减弱, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衍射峰增强。当焙烧温度升高至 1 250 $^\circ\text{C}$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的衍射峰完全消失, 只观察到尖锐的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衍射峰。说明随着焙烧温度的升高 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 转变成 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 后最终完全转变为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。401[#] 和 204[#] 两个样品的 XRD 衍射峰的变化规律和 203[#] 类似。物相组成与

焙烧温度的关系见表 2。

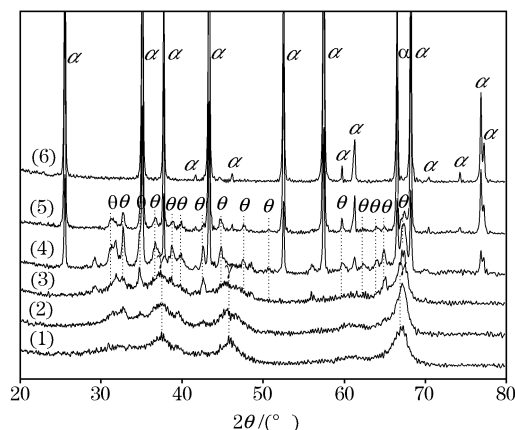


Fig. 1 XRD patterns of 203[#] Al_2O_3 calcined at different temperatures

(1): 600 $^\circ\text{C}$; (2): 800 $^\circ\text{C}$; (3): 1 000 $^\circ\text{C}$;
(4): 1 100 $^\circ\text{C}$; (5): 1 200 $^\circ\text{C}$; (6): 1 250 $^\circ\text{C}$

Table 1 S_{BET} and the content of impurities of 3 commercial Al_2O_3

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Content of impurities(wt%)							
		CaO	Fe_2O_3	Ga_2O_3	Na_2O	SiO_2	TiO_2	Tl_2O_3	ZrO_2
401 [#]	289.0	0.060	0.112	0.015	—	0.668	—	—	—
203 [#]	268.0	0.068	0.032	0.021	0.069	0.255	0.067	0.010	0.010
204 [#]	138.7	0.037	0.022	0.030	0.049	0.205	0.016	—	—

Table 2 Phase compositions by XRD patterns of 3 commercial Al_2O_3 calcined at different temperatures

Sample	Phase compositions					
	600 $^\circ\text{C}$	800 $^\circ\text{C}$	1 000 $^\circ\text{C}$	1 100 $^\circ\text{C}$	1 200 $^\circ\text{C}$	1 250 $^\circ\text{C}$
401 [#]	γ	γ	γ	$\gamma+\theta+\alpha$	$\theta+\alpha$	α
203 [#]	γ	γ	$\gamma+\theta$	$\gamma+\theta+\alpha$	$\theta+\alpha$	α
204 [#]	γ	$\gamma+\theta$	$\gamma+\theta$	$\gamma+\theta+\alpha$	α	α

从表 2 可以看出 401[#] 样品发生相变生成 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的温度最高, 204[#] 的相变温度最低, 在 1 200 $^\circ\text{C}$ 已完全转变成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。比较样品的比表面数据(见表 1)可以看出, 样品的比表面越大, 相变的温度越高, 热稳定性也较好。因此, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的比表面积可能是影响相变温度的主要因素之一。

2.2 Raman 表征结果

图 2 为 203[#] Al_2O_3 经不同温度焙烧后用波长为 632.8 nm 的激发光测定的 Raman 谱图。从图中可以看出 600 $^\circ\text{C}$ 焙烧的 Al_2O_3 没有明显的 Raman 信号, 随着焙烧温度升高至 800 $^\circ\text{C}$, 在 1 175, 1 241 cm^{-1} 和 1 370, 1 400 cm^{-1} 分别出现 4 个峰, 其中位于 1 370, 1 400 cm^{-1} 的振动峰随着焙烧温度的升高峰强逐渐增加, 而位于 1 175, 1 241 cm^{-1} 的峰强度升温至 1 100~1 200 $^\circ\text{C}$ 时达到最大值, 温度升高到 1 250 $^\circ\text{C}$ 这 2 个峰消失。由于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 没有 Raman 活性^[9], 低于 800 cm^{-1} 范围的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 Raman 信号非常弱^[10], 并且高于 800 cm^{-1} 的 Raman 峰不能简单的归结为 Raman 振动峰, 可能由电子跃迁产生的荧光光谱^[7]。因此根据文献[8, 11]把

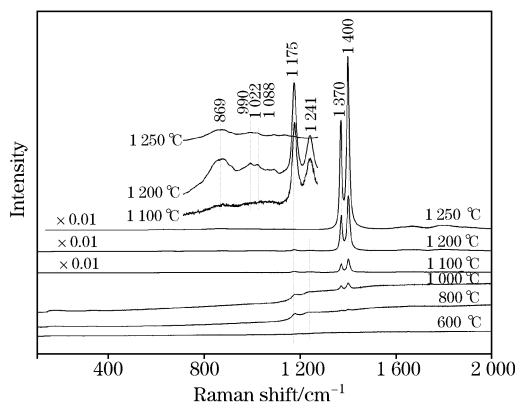


Fig. 2 Laser Raman spectra of 203[#] Al_2O_3 calcined at different temperatures ($\lambda_{\text{exc}} = 632.8 \text{ nm}$)

1 175, 1 241 cm^{-1} 这一组峰归属于 Fe^{3+} 和(或) Cr^{3+} 在 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 环境中产生的荧光光谱, 同时位于 1 370, 1 400 cm^{-1} 的高波数峰归属于 Fe^{3+} 和(或) Cr^{3+} 在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 环境中产生

的荧光光谱, 所以可以根据这 2 组峰有效的判断是否存在 θ - Al_2O_3 和 α - Al_2O_3 。通过 X 荧光(XRF)实验表明, 实验所用的 203[#] Al_2O_3 含有 0.032% 的 Fe^{3+} (以 Fe_2O_3 计), 其他 2 种 Al_2O_3 含有 0.112% 和 0.022% 的 Fe^{3+} 。尽管 X 荧光实验没有检测到 Cr^{3+} 的存在, 但由于低于 1×10^{-6} 含量的 Cr^{3+} 也能产生较强的荧光峰^[12], 因此不能排除 Cr^{3+} 的影响, 所以两组 Raman 峰可以归属为 Fe^{3+} 和(或) Cr^{3+} 在 θ - Al_2O_3 和 α - Al_2O_3 环境中产生的荧光光谱。此外在 869, 990, 1 022 和 1 088 cm^{-1} 处观察到 4 个未知归属的谱峰, 这些谱峰强度很弱, 可能与 Al_2O_3 中其他杂质(见表 1)的荧光光谱有关。

由于 γ - Al_2O_3 没有 Raman 活性, 在 Raman 光谱中不能观察到 γ - Al_2O_3 的信号, 因此可以根据 1 175, 1 241 cm^{-1} 和 1 370, 1 400 cm^{-1} 这 2 组峰来判断 γ - Al_2O_3 向 θ -和 α - Al_2O_3 相变的过程。从 Raman 谱图中可以看出当焙烧温度为 600

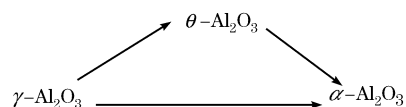
°C 时, 样品的物相为 γ - Al_2O_3 。当焙烧温度升高至 800 °C, 检测到与 θ - Al_2O_3 和 α - Al_2O_3 有关的荧光峰, 但是 800 °C 焙烧后的 XRD 图谱中没有观察到 θ 相和 α 相 Al_2O_3 的衍射峰, 说明此时部分 γ - Al_2O_3 已开始向 θ - Al_2O_3 和 α - Al_2O_3 转变。随着温度的进一步升高, 对应于 θ - Al_2O_3 和 α - Al_2O_3 的谱峰峰强逐渐增加, 在 1 100~1 200 °C, θ - Al_2O_3 的谱峰强度达到最高值, 升温至 1 250 °C, θ - Al_2O_3 全部转变成 α - Al_2O_3 。204[#] 和 401[#] Al_2O_3 样品荧光光谱峰的变化情况和 203[#] 样品类似。表 3 是根据 Raman 光谱表征得到焙烧温度与物相结果关系表, 由于没有观察到 γ - Al_2O_3 的 Raman 信号, 因此表 3 中只列入了 θ - Al_2O_3 和 α - Al_2O_3 。可以看出 204[#] Al_2O_3 升温至 1 200 °C 已完全转变成 α - Al_2O_3 物相。401[#] Al_2O_3 从 800 至 1 250 °C 都并存 θ - Al_2O_3 和 α - Al_2O_3 两种物相, 但在 1 250 °C 时除主相 α - Al_2O_3 外只存在少量 θ - Al_2O_3 。

Table 3 Phase compositions by Raman spectra of 3 commercial Al_2O_3 calcined at different temperatures

Sample	Phase compositions					
	600 °C	800 °C	1 000 °C	1 100 °C	1 200 °C	1 250 °C
401 [#]	—	$\theta + \alpha$	$\theta + \alpha$	$\theta + \alpha$	$\theta + \alpha$	$\theta + \alpha$
203 [#]	—	$\theta + \alpha$	$\theta + \alpha$	$\theta + \alpha$	$\theta + \alpha$	α
204 [#]	—	$\theta + \alpha$	$\theta + \alpha$	$\theta + \alpha$	α	α

比较 XRD 和 Raman 结果发现, 1 100 和 1 200 °C 焙烧时的样品用 2 种表征手段得到的物相结果一致, 而当焙烧温度较低(800 和 1 000 °C)和 1 250 °C 焙烧时用 XRD 和 Raman 表征得到的结果不同: 800 和 1 000 °C 焙烧的样品用 XRD 表征只能检测到 γ - Al_2O_3 , 而用 Raman 表征则检测到 θ - Al_2O_3 和 α - Al_2O_3 的信号; 同时 Raman 光谱检测到高温 1 250 °C 焙烧后的 401[#] 样品除主相 α - Al_2O_3 外还存在少量 θ - Al_2O_3 , 而 XRD 却不能检测到 θ - Al_2O_3 的信息, 这些结果表明利用 Raman 光谱中的荧光光谱表征 θ -和 α - Al_2O_3 比 XRD 更灵敏。

因此, 结合 XRD 和 Raman 光谱的实验结果及文献[8]可以发现 γ - Al_2O_3 转变成 θ - Al_2O_3 和 α - Al_2O_3 是同时发生的, θ - Al_2O_3 高温下进一步转变成 α - Al_2O_3 , 即:



3 结 论

用 Raman 光谱中的荧光光谱可以更精细地表征 γ - Al_2O_3 的高温相变过程, 比常规的 XRD 技术更灵敏。高温焙烧时 γ - Al_2O_3 转变成 θ - Al_2O_3 和 α - Al_2O_3 是同时发生的, θ - Al_2O_3 高温下进一步转变成 α - Al_2O_3 。

参 考 文 献

- [1] YAO Nan, XIONG Guo-xing, ZHANG Yu-hong, et al. Catal. Today, 2001, 68: 97.
- [2] ZHANG Li-yan, ZHANG Peng-yuan, CHEN Jian-feng(张立岩, 张鹏远, 陈建峰). Petrochemical Technology(石油化工), 2004, 33(3): 240.
- [3] Aminzadeh A. Appl. Spectrosc., 1997, 51(6): 817.
- [4] JIANG Guo-chang, YOU Jing-lin, YU Bing-kun, et al(蒋国昌, 尤静林, 余丙鲲, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2000, 20(2): 206.
- [5] ZHU Yong-fa, LI Wei(朱永法, 李 巍). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(3): 494.
- [6] XUE Li-hui, LIN Yi(薛理解, 林 益). Chinese Journal of Light Scattering(光散射学报), 1999, 11(3): 274.
- [7] Fornasiero P, Speghini A, Monte R D, et al. Chem. Mater., 2004, 16: 1938.
- [8] Kákoš J, Běca L', Veis P, et al J. Sol-Gel. Sci. Techn., 2001, 21: 167.
- [9] Mortensen A, Christensen D H, Faurskov Nielsen O, et al. J. Raman Spectrosc., 1991, 22: 47.
- [10] Krishnan R, Kesavamoorthy R, Dash S, et al. Scripta Mater, 2003, 48: 1099.
- [11] Bulyarskii S V, Kozhevnikov A E, Mikov S N, et al. Phys. Status Solidi A, 2000, 180: 555.
- [12] Lapraz D, Iacconi P, Daviller D, et al. Phys. Status Solidi A, 1991, 126: 521.

XRD and Raman Spectroscopic Comparative Study on Phase Transformation of γ -Al₂O₃ at High Temperature

FANG Ping, HE Mai, XIE Yun-long, LUO Meng-fei*

Institute of Physical Chemistry, Zhejiang Key Laboratory for Reactive Chemistry on Solid Surfaces, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China

Abstract The phase transformation of γ -Al₂O₃ at high temperature was characterized by XRD and Raman techniques. Raman results show that under the excitation at 632.8 nm, the Raman shift bands at 1 175 and 1 241 cm⁻¹ and the other two bands at 1 370 and 1 400 cm⁻¹ are attributed to the Cr³⁺ and (or) Fe³⁺ fluorescence bands in θ -Al₂O₃ and α -Al₂O₃ environments respectively. Compared with XRD measurements, it is more sensitive to use these two groups of Raman bands to estimate the phase formation and transformation of θ -Al₂O₃ and α -Al₂O₃. Therefore, Raman spectroscopy can deduce the high temperature phase transformation effectively. Experiments results show that γ -Al₂O₃ starts to transform to θ -Al₂O₃ and α -Al₂O₃ synchronously at 800 °C, but the nature of the sample determines the final temperature of transforming to α -Al₂O₃.

Keywords Al₂O₃; Phase transformation; XRD; Raman spectroscopy

(Received Jul. 27, 2005; accepted Nov. 2, 2005)

* Corresponding author