

薄水铝石粒度对煅烧形成 α - Al_2O_3 粉体的影响

黎少华, 袁方利, 胡鹏, 柯家骏

(中国科学院过程工程研究所, 北京 100080)

摘要: 研究了薄水铝石粒度对其煅烧形成 α - Al_2O_3 粉体的影响. 先用水热法制备出均匀分散的纳米、亚微米及几个微米的薄水铝石前驱体, 用 X 射线衍射仪和电子显微镜分析了薄水铝石在不同温度煅烧所得产物的相结构及形貌. 结果表明, 粒度 30~100 nm 的薄水铝石在 1200 °C 煅烧 1 h 转变为 α - Al_2O_3 , 为蠕虫状的烧结颗粒; 粒度 0.4~0.6 μm 的薄水铝石在 1250 °C 煅烧 1 h 可转变为 α - Al_2O_3 , 颗粒尺寸变化不大, 仍在 0.4~0.6 μm 范围内; 粒度 1 μm 左右的薄水铝石在 1350 °C 下煅烧 2 h 尚不能完全转变为 α 相, 并已出现明显烧结. 因此, 以水热法制备的亚微米级薄水铝石晶体作为前驱体, 经直接煅烧可以制备出分散性较好的亚微米级 α - Al_2O_3 粉体.

关键词: 水热法; 薄水铝石; α - Al_2O_3 ; 粉体; 粒度

中图分类号: TF123.72 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2006)04-0580-05

1 前言

α - Al_2O_3 粉体是一种重要的工业原料, 通常由铝盐或水合氧化铝作为前驱体, 经高温煅烧制得. 前驱体的制备方法很多^[1,2]. 水热条件下比较容易获得均匀分散的薄水铝石(γ - $\text{Al}(\text{OH})_3$)晶体颗粒^[3-5], 而且粉体的晶态结构和形貌可控. 薄水铝石加热到 450 °C 左右分解为 γ - Al_2O_3 , 温度再升高, 则经过一系列亚稳态的过渡相, 最终形成热力学稳定的 α - Al_2O_3 ^[6]. 前人研究^[7-9]表明, 纳米薄水铝石的热转化过程及形成的 α - Al_2O_3 粉体的特性主要与薄水铝石的形态(如结晶度、粒度)有关, 并发现 α - Al_2O_3 的形成温度随纳米薄水铝石粒径的增加而升高. 但由于氧化铝的 α 相变温度高, 纳米粒子表面能很大, 在煅烧转型过程中容易产生粘连与团聚, 至今在规模化生产中还没有一种合适的预防措施^[10]. 实际上, 单分散性好的亚微米和几个微米的 α - Al_2O_3 粉体仍然具有广泛的市场需求, 而目前国内工业生产的 α - Al_2O_3 粉体一般粒度分布尚达不到此要求. 当前, 针对亚微米及几个微米的氧化铝前驱体高温煅烧形成 α - Al_2O_3 粉体的研究报道尚少. 而与纳米级氧化铝前驱体相比, 亚微米及几个微米的前驱体进行 α 相变的温度和颗粒的表面活性等都可能发生变化, 各种因素对最终形成的 α - Al_2O_3 粉体的综合影响结果还难以预测.

本研究利用水热法分别制备出大小均匀的纳米、亚微米及几微米 3 种薄水铝石前驱体, 通过 X 射线衍射分析和电子显微镜对其煅烧形成 α - Al_2O_3 粉体的过程进行了比较与分析, 考察了在不同粒度的薄水铝石中掺入 α - Fe_2O_3 超细粉体后对其 α 相变温度的影响程度, 探讨了

薄水铝石前驱体粒度对产物 α - Al_2O_3 粉体形态的影响, 为选择 α - Al_2O_3 粉体前驱体的制备条件提供必要依据.

2 实验

首先用化学沉淀法制取氢氧化铝新鲜胶体. 将硝酸铝水溶液逐滴加入快速搅拌的氨水中, 直到 pH=9. 沉淀经离心分离后, 用去离子水反复洗涤.

采用水热法制备薄水铝石粉体前驱体, 不同薄水铝石样品的水热制备条件如表 1 所示. 将氢氧化铝新鲜胶体或氢氧化铝试剂置于高压釜中, 加入适量去离子水, 使 $[\text{Al}]=0.6 \text{ mol/L}$, 用稀硝酸调节 pH, 在磁力搅拌下加热到 200 °C, 保温一定时间后冷却, 浆料经离心分离后得到固相产物. 用去离子水和无水乙醇反复洗涤后, 放入 100 °C 的烘箱中干燥. 将烘干后的水热产物在不同温度下煅烧得到氧化铝粉体.

表 1 薄水铝石样品的制备条件

Table 1 Preparation conditions of boehmite samples at 200 °C

Sample	Hydrothermal precursor	pH	Time (h)
BG1	Wet gel of aluminum hydroxide	2.5	12
BR2	Aluminum hydroxide reagent	3.0	3
BR3	Aluminum hydroxide reagent	7.0	12

Note: $[\text{Al}]=0.6 \text{ mol/L}$.

为比较不同水热条件下制备的薄水铝石在煅烧时 α 相均匀成核的难易, 将 α - Fe_2O_3 超细粉体加入薄水铝石中作为 α 相非均匀成核的晶种, 考察外加晶种对不同薄水铝石 α 相变温度的影响, 可以间接反映出不同薄水铝石煅烧时 α 相均匀成核密度的差异. 实验所用 α - Fe_2O_3 粉体为粒度 50 nm 的类球形颗粒, 添加量为 5%(相对于 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 质量), 研磨混均后, 在不同温度下煅烧.

收稿日期: 2005-08-29, 修回日期: 2005-10-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 50274063)

作者简介: 黎少华(1963-), 女, 北京市人, 硕士, 副研究员, 应用化学专业, Tel: 010-82627058, E-mail: shhli@home.ipe.ac.cn.

实验所用试剂均为分析纯. 高压釜外筒材料为不锈钢, 内衬材料为聚四氟乙烯, 容积 100 mL.

用多功能 X 射线衍射仪(XRD, PANalytical, X'Pert Pro, 荷兰)分析粉体的晶相结构, 用透射电镜(TEM, HITACHI, H-600, 日本)或扫描电镜(SEM, JEOL, JSM-35CF, 日本)观察粉体的形貌.

3 结果与讨论

3.1 水热法制备的薄水铝石的特性

X 射线衍射分析结果表明, 用沉淀法制得的氢氧化铝新鲜胶体为无定形结构, 氢氧化铝试剂则为三水铝石晶体结构, 水热法制备出的产物均为单一的薄水铝石晶体, 如图 1 所示. 显然, 以氢氧化铝新鲜胶体为原料进行水热处理得到的薄水铝石样品 BG1, 其 XRD 衍射峰强度较弱, 且半峰宽较大; 由氢氧化铝试剂在弱酸性介质中水热处理得到的薄水铝石样品 BR2, 其 XRD 衍射峰强度和半峰宽变化不大; 而由氢氧化铝试剂在中性介质中水热处理得到的薄水铝石样品 BR3, 其 XRD 衍射峰强度显著加强, 峰也较尖锐, 表明这 3 种薄水铝石样品中以 BR3 的晶粒最大, 晶体结构最完整.

以氢氧化铝新鲜胶体为原料合成的纳米级薄水铝石粒子细小, 增加了固液分离的难度, 经乙醇脱水、烘干得到的是块状的干凝胶, 表明粒子间形成了桥接. 而

以氢氧化铝试剂为原料合成的薄水铝石水浆液容易分离, 经乙醇脱水、烘干得到的是疏松的粉体, 无需研磨.

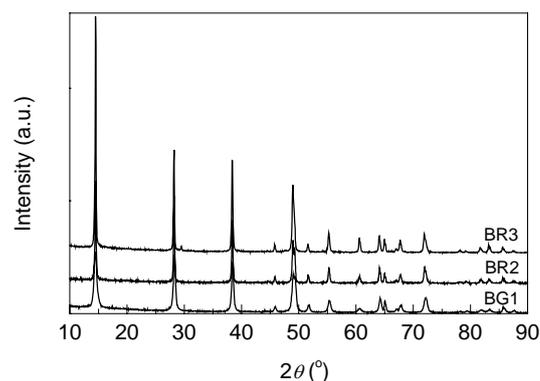


图 1 不同水热条件下所得样品的 XRD 谱图
Fig.1 XRD patterns of samples formed under different hydrothermal conditions

在不同条件下制备出的薄水铝石样品的形貌如图 2 所示. 可以看出, 薄水铝石的粒度大小与水热处理的原料和水热介质的 pH 值有关. 以氢氧化铝新鲜胶体为原料得到的薄水铝石粒度小于 100 nm[图 2(a)]; 以氢氧化铝试剂为原料得到的薄水铝石粒度大于 100 nm, 在弱酸性水热介质中产物为亚微米颗粒, 粒度在 0.4~0.6 μm [图 2(b)], 在中性水热介质中产物为菱形片状颗粒, 粒度 1 μm 左右[图 2(c)].

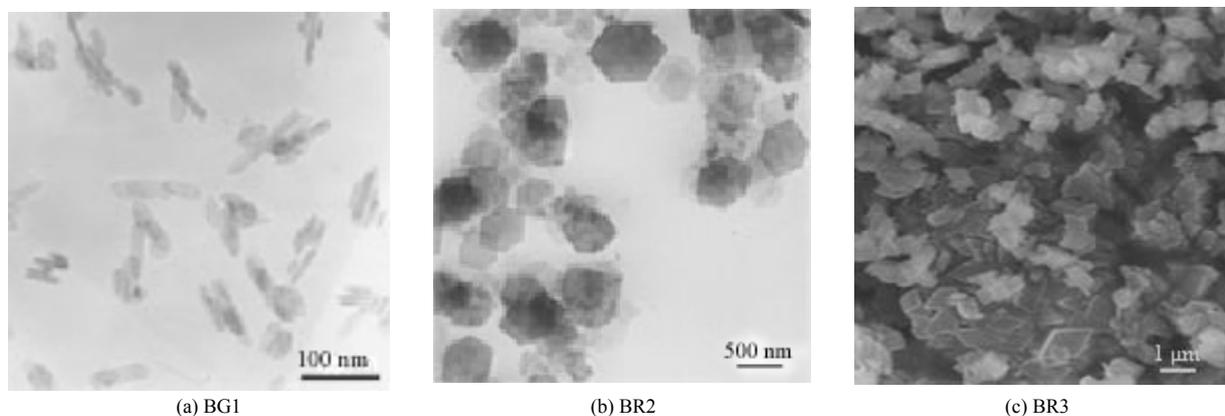


图 2 不同条件下制备的薄水铝石粉体的 SEM 照片
Fig.2 Morphologies of boehmite powders formed under different conditions

3.2 煅烧过程中粉体的物相变化

水热法制备的薄水铝石在不同温度煅烧后产物的 XRD 谱见图 3. 与标准卡片对比, 粒度小于 100 nm 的薄水铝石在 1200 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧 1 h 和粒度 0.4~0.6 μm 的薄水铝石在 1250 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧 1 h, 产物的 XRD 均只有 α - Al_2O_3 特征衍射峰. 粒度 1 μm 左右的薄水铝石在 1350 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧 2 h, 产物的 α - Al_2O_3 特征衍射峰强度明显增强, 表明晶粒已长大, 且除 α 相外, 还含少量的 θ 相特征峰.

3.3 煅烧过程中粉体的形貌变化

不同粒度的薄水铝石煅烧后的粉体形貌如图 4 所示. 纳米级薄水铝石在 1200 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧 1 h 转变为 α - Al_2O_3 粉体, 为具有烧结颈的蠕虫状颗粒[图 4(a)]; 粒度 0.4~0.6 μm 的片状薄水铝石在 1250 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧 1 h 转变为 α - Al_2O_3 , 为多孔片状颗粒, 粒度仍在 0.4~0.6 μm 范围内[图 4(b)]; 粒度 1 μm 左右的薄水铝石在 1350 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧 2 h 后, 大部分颗粒出现烧结[图 4(c)].

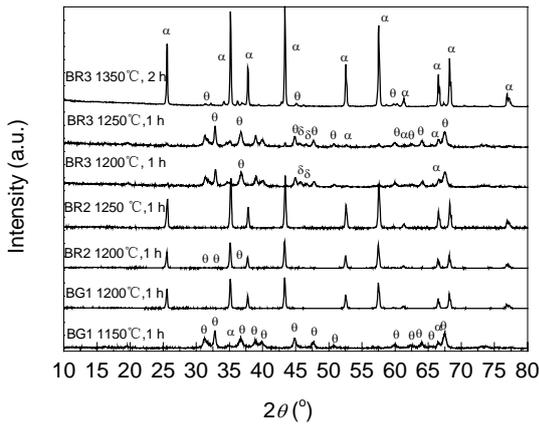


图3 薄水铝石样品在不同温度下煅烧后产物的 XRD 谱图
Fig.3 XRD patterns of products formed by calcination of boehmite samples at different temperatures

3.4 薄水铝石粒度对煅烧形成 α - Al_2O_3 粉体的影响

在高温煅烧过程中,薄水铝石 γ - AlOOH 经历脱水和多种晶型转变,即 γ - $\text{AlOOH} \rightarrow \gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - Al_2O_3 , 最终形成稳定的 α - Al_2O_3 . 由于 γ 、 δ 和 θ - Al_2O_3 的结构与薄水铝石相似,无需进行晶格重建,通过局部规整即可完成转型,所形成的一系列过渡态氧化铝保留有薄水铝石的晶体特征,因而过渡态氧化铝粉体的形貌通常与薄水铝石前驱体相似. 图5所示为六角长条板状的纳米薄水铝石在不同煅烧温度下粉体形貌的变化. 在 700°C 煅烧 1 h 后得到的 γ - Al_2O_3 , 粉体形貌没有明显变化,并保持良好的分散性;在 1150°C 煅烧 1 h 后,粉体主要为 θ - Al_2O_3 , 形貌变化不大,仍为长条板状,只是分散性不好,具有一定程度的团聚.

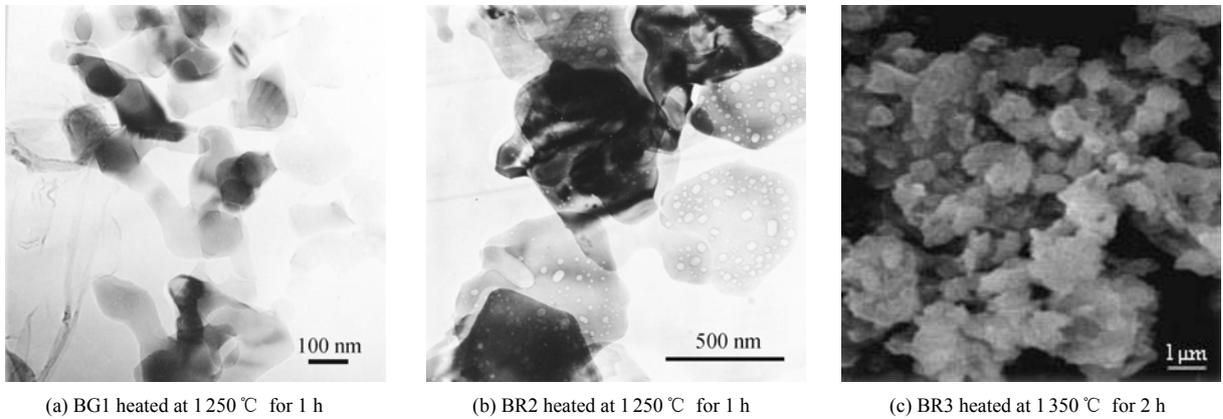


图4 不同粒度的薄水铝石煅烧形成的氧化铝粉体的电镜照片
Fig.4 Morphologies of alumina powders formed by calcination of boehmite samples with different particle sizes

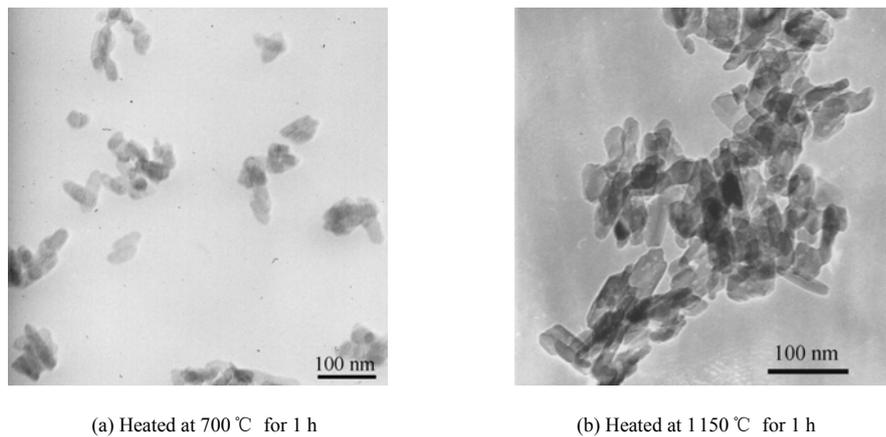


图5 BG1 在 700°C 和 1150°C 煅烧 1 h 后所得产物的 TEM 照片
Fig.5 TEM micrographs of BG1

然而, θ - Al_2O_3 是通过形核与生长过程转化成 α - Al_2O_3 的^[11]. 薄水铝石晶体由 $\text{Al}(\text{O},\text{OH})_6$ 八面体层组成,当晶粒较小时,由于堆叠的层数有限,层间吸附水较多,晶体结构缺陷也较多^[5]. 由此得到的过渡态氧化

铝的晶体结构缺陷也较多,晶核更容易在能量较高的缺陷点或晶界等处形成,所以粒度较小的薄水铝石晶体,其 α 相的均匀成核密度较大. 外加晶种对 α 相变温度的影响也可间接反映出由不同粒度的薄水铝石形成的过

渡态氧化铝 α 相均匀成核密度的差异. 当不同粒度的薄水铝石加入 5%(ω)的 α - Fe_2O_3 超细粉体晶种后, 再于不同温度下煅烧, 所得产物的 XRD 谱图如图 6 所示. 可以看出, 加入 5%(ω)的 α - Fe_2O_3 后, 显著降低了粒度 1 μm 左右的薄水铝石的 α 相变温度, 在 1250 $^\circ\text{C}$ 煅烧 1 h 就可以完成 α 相变; 而 α - Fe_2O_3 晶种对粒度小于 100 nm 的薄水铝石和粒度 0.4~0.6 μm 的薄水铝石的 α 相变温度的影响则较小. 根据 Kumagai 等^[12]的研究结果, 为了促进 α 相变, 在 γ - Al_2O_3 基体中晶种浓度(粒子数)不低于 $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 时就可达到最佳效果. 当在 γ 相中加入 2%平均粒径为 100 nm 的 α - Al_2O_3 籽晶, 若将籽晶看作球形、尺寸单一且均匀分布于 γ 相中, Dynys 等^[13]计算出 α 相的成核密度为 $3.6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. 本实验中加入的 α - Fe_2O_3 晶种如能均匀分散在薄水铝石样品中, 那么不同样品进行 α 相变时均将具有足够大的非均匀成核密度, 因而对于 α 相均匀成核密度较低的样品, 其 α 相变温度降低就会较大. 由此可以推测, BG1 和 BR2 样品的过渡态氧化铝具有较多的 α 相均匀成核位置点, 而 BR3 样品的过渡态氧化铝具有的 α 相均匀成核位置点则较少.

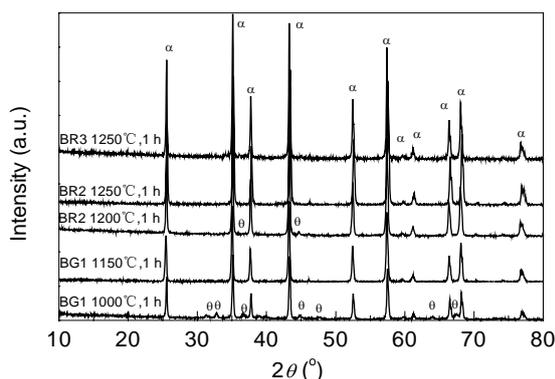


图 6 掺入 5%(ω) α - Fe_2O_3 的薄水铝石在不同温度下煅烧后产物的 XRD 谱图

Fig.6 XRD patterns of products formed by calcination of boehmites mixed with α - Fe_2O_3 at different temperatures

根据上述实验现象和测试结果进行如下分析: 粒度小于 100 nm 的薄水铝石, 由于粒径小和晶界及缺陷较多, 所形成的过渡态氧化铝具有较高的成核密度, 使其在较低的温度下就能发生 α 相变; 另一方面, 由于纳米颗粒表面能大, 随着晶粒的长大和相互碰撞, 晶粒很容易结合在一起, 所以得到的 α - Al_2O_3 粉体是烧结的蠕虫状颗粒. 由试剂氢氧化铝粉在中性介质中水热处理得到的薄水铝石晶体, 由于颗粒大和晶界及缺陷较少, 所以转化后的过渡态氧化铝的 α - Al_2O_3 形核能垒较高, 需要在较高的温度下才能发生 α 相变, 并随着温度升高, 物质扩散加剧, 也会出现颗粒烧结现象. 水热法制备的粒度 0.4~0.6 μm 的薄水铝石晶体结构中含有相当数量的

缺陷, 为转化后的过渡态氧化铝粉体提供了充分的 α - Al_2O_3 形核位置点, 使其与纳米颗粒一样, 在较低的温度即可发生 α 相变. 与纳米薄水铝石相比, 亚微米薄水铝石不仅表面活性较低, 而且由于在烘干前用乙醇脱水较完全, 表面吸附的羟基或水分子基本被乙醇分子取代, 使颗粒团聚降低到最轻^[14]. 这样就抑制了煅烧过程中颗粒之间的表面扩散, α - Al_2O_3 主要是通过两相界面在同一颗粒内部的移动而长大, 因而使 α - Al_2O_3 粉体产物仍保持薄水铝石前驱体的片状形貌.

4 结论

采用水热法制备薄水铝石样品, 通过改变水热前驱物和水热料浆 pH 值, 可以分别得到粒度为 30~100 nm 和 0.4~0.6 及 1 μm 左右的分散的薄水铝石晶体粉末. 粒度为 30~100 nm 的片状薄水铝石在 1200 $^\circ\text{C}$ 煅烧 1 h 转化为 α - Al_2O_3 , 产物为蠕虫状的烧结颗粒. 粒度为 0.4~0.6 μm 的片状薄水铝石在 1250 $^\circ\text{C}$ 煅烧 1 h 可以转化为 α - Al_2O_3 , 产物粒度仍处在 0.4~0.6 μm 范围内. 粒度为 1 μm 左右的薄水铝石在 1350 $^\circ\text{C}$ 煅烧 2 h 后尚不能完全转化为 α - Al_2O_3 , 颗粒出现明显烧结. 因此, 由水热法制备的亚微米薄水铝石晶体颗粒经乙醇脱水、烘干后直接煅烧, 可以得到分散性较好的亚微米级 α - Al_2O_3 粉体.

参考文献:

- [1] 王修慧, 高宏, 张文福, 等. 氧化铝粉体制备技术的进展与应用 [J]. 大连铁道学院学报, 1998, 19(3): 60-67.
- [2] 宋晓岚. 高纯超细氧化铝粉体制备技术进展 [J]. 陶瓷工程, 2001, 35(6): 43-45.
- [3] Mishra D, Anand S, Panda R K, et al. Hydrothermal Preparation and Characterization of Boehmites [J]. Mater. Lett., 2000, 42: 38-45.
- [4] Music S, Dragevic D, Popovic S. Hydrothermal Crystallization of Boehmite from Freshly Precipitated Aluminium Hydroxide [J]. Mater. Lett., 1999, 40: 269-274.
- [5] Okada K, Nagashima T, Kameshima Y, et al. Relationship between Formation Condition, Properties, and Crystallite Size of Boehmite [J]. J. Colloid Interface Sci., 2002, 253: 308-314.
- [6] 朱洪法. 催化剂载体 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1980. 279.
- [7] Tsukada T, Segawa H, Yasumori A, et al. Crystallinity of Boehmite and Its Effect on the Phase Transition Temperature of Alumina [J]. J. Mater. Chem., 1999, 9: 549-553.
- [8] Okada K, Nagashima T, Kameshima Y, et al. Effect of Crystallite Size of Boehmite on Sinterability of Alumina Ceramics [J]. Ceram. Int., 2003, 29: 533-537.
- [9] Okada K, Nagashima T, Kameshima Y, et al. Effect of Crystallite Size on the Thermal Phase Change and Porous Properties of Boehmite [J]. J. Colloid Interface Sci., 2002, 248: 111-115.
- [10] 黎少华, 柯家骏, 袁方利, 等. 液相法间接制备 α - Al_2O_3 粉体的形貌控制 [J]. 稀有金属, 28(4): 731-734.
- [11] Schaper H, Van Reijen L L. A Quantitative Investigation of the Phase Transformation of Gamma to Alpha Alumina with High Temperature DTA [J]. Thermochim. Acta, 1984, 77: 383-393.
- [12] Kumagai M, Messing G L. Controlling Transformation and Sintering

- of a Boehmite Sol-Gel by α -Alumina Seeding [J]. *J. Am. Ceram.*, 1985, 68(9): 500-505.
- [13] Dynys F W, Halloran J W. Alpha Alumina Formation in Alum-derived Gamma Alumina [J]. *J. Am. Ceram.*, 1982, 65(9): 442-448.
- [14] 李国栋. 纳米粉体表面结构与分散机理研究 [J]. *襄樊学院学报*, 2002, 23(5): 50-54.

Influence of Boehmite Particle Size on the Formation of α -Alumina Powder by Calcination

LI Shao-hua, YUAN Fang-li, HU Peng, KE Jia-jun

(Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: The influence of particle size of boehmite powder on the formation of α -Al₂O₃ powder during the subsequent calcination process was studied. Three kinds of dispersive boehmite precursor particles with nano, submicron and micron-scaled grain sizes were prepared by hydrothermal method. Crystalline phases and morphologies of the powders produced by calcination of boehmite at different temperatures were analyzed with XRD and the electron microscopy. The experimental results showed that calcination of 30~100 nm boehmite particles at 1200 °C for 1 h resulted in the formation of single-phase α -Al₂O₃, and the product powder consisted of vermicular particles. 0.4~0.6 μ m boehmite particles were fully converted to α -Al₂O₃ by calcination at 1250 °C for 1 h, and the product powder consisted of porous plate-like particles in the same range of 0.4~0.6 μ m in size. The product powder was still composed of a little proportion of transition alumina besides α -Al₂O₃ by calcination of 1 μ m boehmite particles at 1350 °C for 2 h, and the particles were sintered severely. Therefore α -Al₂O₃ powder in the sub-micron size range with good dispersivity could be obtained by calcination of submicron-scaled boehmite powder prepared by hydrothermal method.

Key words: hydrothermal synthesis; boehmite; α -Al₂O₃; powder; particle size