

采用无机盐和表面活性剂的新型 溶胶-凝胶法制备氧化铝薄膜研究

于存贞^{1,2}, 魏德洲¹, 朱圣龙²

1. 东北大学 资源与土木工程学院, 沈阳 110004; 2. 中国科学院金属研究所 金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110016

摘要:以乙醇为溶剂,三氯化铝[$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]为前驱物,采用溶胶凝胶法,通过引入乙酰丙酮(AcAc)和表面活性剂十六烷基溴化铵(CTB),制备了氧化铝纳米薄膜,并对其性状、结构等进行了研究.结果表明,乙酰丙酮和 Al^{3+} 反应形成了络合物,XRD结果表明,在 550°C 以下,氧化铝膜为非晶态, 550°C 以上氧化铝膜为晶态 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$,在 1100°C 转化为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.SEM观察表明这种氧化铝膜不但平整、致密,而且晶粒很小.

关键词:氧化铝;溶胶凝胶法;乙酰丙酮;十六烷基溴化铵

中图分类号:TG174.44 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-6495(2007)02-0092-03

PREPARATION OF ALUMINA FILMS BY NOVEL SOL-GEL PROCESS USING INORGANIC SALT AND SURFACTANT

YU Cun-zhen^{1,2}, WEI De-zhou¹, ZHU Sheng-long²

1. School of Resource and Civil Engineering College, Northeastern University, Shenyang 110004;

2. State Key Lab. for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Abstract: A novel sol-gel technique was developed to make alumina film, by using alcohol as solvent, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as precursor, acetylacetone (AcAc) and cetyltrimethylammonium bromide (CTB) as chemical modification and surfactant. The results show that AcAc and aluminum form a complex compound in the sol solution, which makes the sol very stable. The as-fabricated film is amorphous. When calcining at temperature up to 550°C , film transformed to crystalline $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, and then transformed to $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ at 1100°C . SEM observation indicated that the film is smooth, dense, with fine grains.

Keywords: alumina; sol-gel; Acetylacetone; cetyltrimethylammonium bromide

采用有机物和表面活性剂作原料制备含表面活性剂载体薄膜材料^[1-2]是众多科研者争相研究的方向之一.通常情况下人们用有机醇盐和表面活性剂作原料合成含表面活性剂载体薄膜^[2-3].然而有机醇盐不但昂贵而且会对身体有害.因此探讨利用无机盐和表面活性剂合成含表面活性剂载体薄膜就具有很大的意义.最近几年人们用硅醇盐和表面活性剂成功地合成了含表面活性剂二氧化硅薄膜^[2-4].目前利用无机盐和表面活性剂合成含表面活性剂氧化铝膜的研究还未见报道.本文尝试用无机盐 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和表面活性剂CTB作原料,用成本极低的溶胶凝胶法在钛合金表面合成含表面活性剂纳米氧化铝薄膜.

1 实验方法

基体试样准备.基体材料为 $\alpha + \beta$ Ti6Al4V 铸态合金,加工成 $15\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 的片状试样.试样表面经水砂纸磨至 $600^\#$,喷砂后经丙酮超声清洗,酒精清洗吹干后备用.

溶胶及薄膜制备.用分析纯三氯化铝[$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$],分析纯乙酰丙酮为原料,无水乙醇为溶剂配制铝溶胶.先将三氯化铝和乙醇以10:1(摩尔比)的比例配制成一定浓度的溶液,在室温下不断搅拌的同时向三氯化铝溶液中加入适量的乙酰丙酮溶液,继续搅拌1 h.为了促进三氯化铝和乙酰丙酮发生络合反应,在 50°C 加热1 h可得到橘黄色的溶液,此溶液编号为I,在溶液I中加入一定比例的十六烷基溴化铵(CTB),继续搅拌,待CTB完全溶解分布均匀后便得到所需溶胶.另外不加乙酰丙酮的配制的溶液编号为II.

将试样浸入溶胶溶液中,以每分钟 $30\text{ cm} \sim 60\text{ cm}$ 的速度提起,在马弗炉中于 450°C 加热20 min.不同厚度的膜可以通过重复上述步骤得到.本试验重复上述过程5次制备薄膜.

收稿日期:2006-11-13 初稿;2006-12-25 修改稿

基金项目:中国高新技术(863)项目(FS01-0331).

作者简介:于存贞(1972-),男,博士研究生,研究方向为表面工程与功能薄膜.

Tel:024-23904856 E-mail:czyu@imr.ac.cn

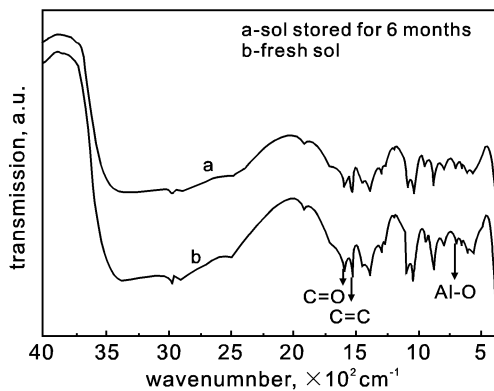


Fig. 1 Infrared spectra of the sol stored for 6 months (a) and of the fresh sol (b).

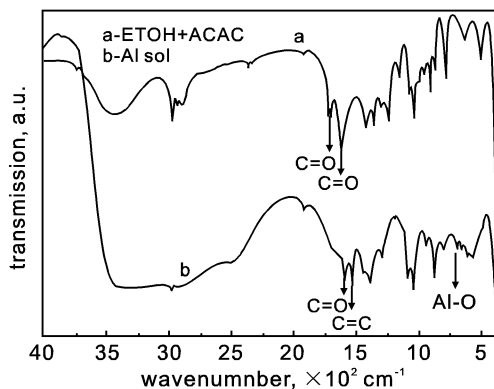


Fig. 2 Infrared spectra of AcAc/ETOH solution (a) and of aluminum sol (b).

测试方法. 采用红外分析仪对氧化铝溶胶及不同温度下制备的氧化铝膜进行光谱标定. 用配有单色器的理学 D/max-2500PC X 射线衍射仪 ($\text{Cu } K\alpha, \lambda = 0.1542 \text{ nm}$) 对不同温度下热处理的氧化铝凝胶粉末进行相分析; 用扫描电镜 (SEM) 观察分析膜的表面、截面形貌.

2 结果与讨论

2.1 溶胶的表征

图 1 为储存 6 个月的溶胶 I (a 线) 和新配制的溶胶 I (b 线) 的红外光谱表征. 从图可以看出, 两条谱线几乎完全相同. 溶胶 I 储存 6 个月后, 没有发生颜色、透明度等物理性质变化, 这表明该溶胶是稳定的. 不加乙酰丙酮的配制的溶胶 II 陈放数月后, 出现混浊现象, 是由于 AlCl_3 与空气中的水蒸气发生反应生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀使得溶液变浑浊.

乙酰丙酮 (AcAc) 在乙醇中的红外光谱如图 2 中曲线 a 所示, 其酮类和烯醇类的官能团分别位于 1718 cm^{-1} 和 1633 cm^{-1} 的位置. 而制备的铝溶胶的红外光谱如图 2 中曲线 b 所示, 与图 2 中曲线 a 相比和乙酰丙酮相应的酮类和烯醇类的两个官能团峰位完全消失, 但出现了 C-O 键与 Al 发生络合反应的 1606 cm^{-1} 峰以及 C-C 结合形成六原子环型联合体的 1538 cm^{-1} 两个新峰^[5-6]. 众所周知, Al^{3+} 易水解或醇

化, 当 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解在乙醇中时, Al^{3+} 会发生水解或者醇化. 如果将乙酰丙酮加入到 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的乙醇溶液中, Al^{3+} 会和乙酰丙酮发生络合反应形成乙酰丙酮铝, 从而得到稳定的溶胶.

2.2 不同温度下凝胶的反应

不同温度下热处理 0.5 h 的氧化铝膜的红外光谱如图 3 所示. 150°C 退火半小时的凝胶分别在 3400 cm^{-1} (波峰 1), 1590 cm^{-1} (波峰 5), 1476 cm^{-1} (波峰 6), 1393 cm^{-1} (波峰 7) 和 961 cm^{-1} (波峰 8) 呈现 5 个很强的吸收峰, 分别对应于 O-H 和 C-H, C-O 和 C=C, -CH₃ 以及 Al-O 几个官能团的振动或收缩^[7]. 2924 cm^{-1} (波峰 2) 和 2848 cm^{-1} (波峰 3) 对应 CTB 的红外光谱^[8], 表面活性剂 CTB 以微胶囊的形式存在于氧化铝膜中^[8]. 在 750°C 热处理半小时后上述特征峰不但存在而且仍然很强, 表明不仅乙酰丙酮铝 (C-C 六原子环型铝联合体) 非常稳定而且表面活性剂 CTB 也稳定存在于薄膜中. 波峰 4 是空气中的二氧化碳造成的吸收峰.

2.3 氧化铝膜的结构和形貌

不同温度下退火 1 h 制备的氧化铝凝胶粉末的 XRD 图谱见图 4. 图 4 表明在 550°C 以下, 氧化铝膜为非晶态, 550°C 以上 850°C 以下氧化铝膜为晶态 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, 在 1100°C 转化为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. 但文献[9]用相同方法制备的氧化铝膜在 1200°C 退火处理 3 h 才转化为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. 含 CTB 的溶胶制备的氧化铝膜的表面形貌如图 5 所示, 可以看出氧化铝膜不但平整、致密, 而且晶粒很小. 薄膜的厚度与浸涂次数有关.

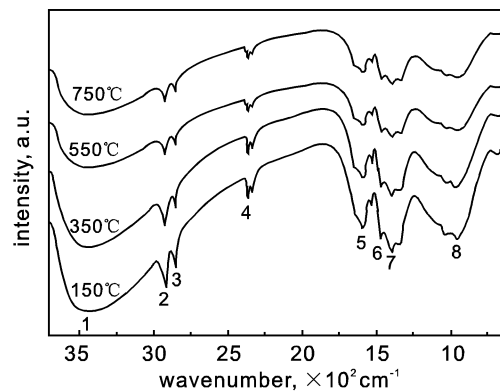


Fig. 3 Infrared spectra of alumina film calcined at various temperatures

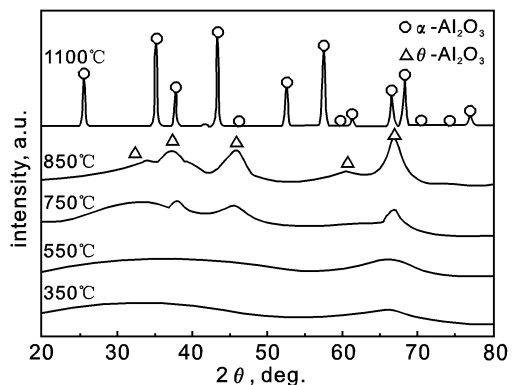


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of alumina gel powder calcined at different temperatures

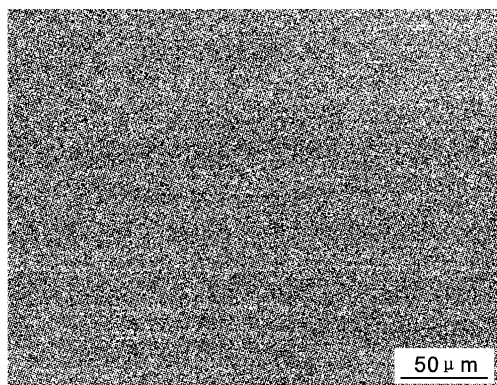


Fig. 5 Surface morphologies of alumina calcined at 500°C.

3 结论

1. 用乙酰丙酮作络合剂, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 作铝源, 并加入表面活性剂 CTB 成功制备了含表面活性剂的氧化铝载体薄膜. SEM 观察分析表明, 这种氧化铝膜不但平整、致密, 而且晶粒很小.

2. 乙酰丙酮和 Al^{3+} 反应形成了络合物, 从而得到了稳定的溶胶.

3. 在 550°C 以下, 氧化铝膜为非晶态, 550°C 以上 850°C 以下氧化铝膜为晶态 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, 在 1100°C 转化为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

参考文献:

- [1] Nakato T, Sakamoto D, Kuroda K. Synthesis of 2 types of intercalation compounds of $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ with tris (2,2-bipyridyl) metal-complex ions [J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1992, 65(2):322.
- [2] Tanev P T, Chibwe M, Pinnavaia T J. Titanium-containing mesoporous molecular-sieves for catalytic-oxidation of aromatic-compounds [J]. Nature, 1994, 368(6469):321.
- [3] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, et al. Ordered mesoporous molecular-sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism [J]. Nature, 1992, 359(6397):710.
- [4] Beck J S, Vartuli J C, Roth W J, et al. A New Family of Mesoporous Molecular-Sieves Prepared with Liquid-Crystal Templates [J]. Journal of the American Chemical Society, 1994, 114(27):10834.
- [5] Tadanaga K, Katata N, Minami T. Formation process of super-water-repellent Al_2O_3 coating films with high transparency by the sol-gel method [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1994, 80(12):3213.
- [6] Jain R., Rai A K, Mehrotra R C. Synthesis and spectral studies of β -diketone and β -ketoester derivatives of aluminium zirconium isopropoxide [J]. Polyhedron, 1986, 5(4):1017.
- [7] Póez T L, Bosch P, Asomoza M., Gómez R, Ramos E. DTA-TGA and FTIR spectroscopies of sol-gel hydrotalcites: aluminum source effect on physicochemical properties [J]. Materials Letters, 1997, 31(3-6):311.
- [8] Innocenzi P, Martucci A, Guglielmi M, Bearzotti A, Traversa E., Pivin J C. Mesoporous silica thin films for alcohol sensors [J]. Journal of European Ceramic Society, 2001, 21(10-11), 1985.
- [9] Fu Q, Cao C B, Zhu H S. Preparation of alumina films from a new sol-gel route [J]. Thin Solids Films, 1999, 348(1-2):99.