

Al₁₃ 低温合成尖晶石和尖晶石-氧化锆复合材料

张志杰, 钟明峰

(华南理工大学 材料学院, 广州 510640)

摘要: 以 $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ (简称为 Al₁₃) 溶液为铝源, 采取湿化学的方法合成尖晶石及尖晶石-氧化锆复合粉体. 采用²⁷Al NMR、DSC-TG、XRD 和 FTIR 等研究前驱体结构、反应过程及微结构演变. 将氯化镁、氢氧化钠混合研磨后加入 Al₁₃ 溶液中, 得到由 $\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$ 组成的前驱体, 经过 600℃ 煅烧形成尖晶石, 更高温煅烧产物仍为尖晶石单相. 以 Al₁₃、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 为原料制备的前驱体经 600℃ 煅烧, 同样获得尖晶石和四方相氧化锆. Al₁₃ 粉末和尖晶石-氧化锆复合粉体的 FTIR 谱显示, 归属于 $[\text{AlO}_6]$ 的吸收谱带由 608cm^{-1} 移至 601cm^{-1} , 归属于 $[\text{AlO}_4]$ 的吸收谱带由 761cm^{-1} 移至 723cm^{-1} . 前驱体中形成的 Al—O—Mg 键合是以 Al₁₃ 为铝源合成尖晶石和尖晶石-氧化锆复合粉体具有低温合成的主要原因.

关键词: Al₁₃; 尖晶石; 尖晶石-氧化锆; 低温合成

中图分类号: TQ133

文献标识码: A

Spinel and Spinel-zirconia Composite Material Prepared at Low Temperature by Al₁₃ as Aluminium Source

ZHANG Zhi-Jie, ZHONG Ming-Feng

(The College of Material Science & Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Spinel and spinel-zirconia composite powder were synthesized by soft chemistry method using $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ (abbreviated Al₁₃) as aluminum source. Precursor structure, reaction progress and material micro-structure evolvement were characterized by ²⁷Al NMR, XRD, DSC-TG and FTIR. Spinel precursor was prepared by mixing Al₁₃ solution and magnesium slurry which was obtained by milling the mixture of $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and NaOH, and its component included $\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$. Spinel is formed from calcination of this spinel precursor at 600℃ for 1h, and only spinel is formed at even higher temperatures. Spinel-zirconia composite powder precursor is prepared by hydrolysis-precipitation process of Al₁₃, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ solution. Spinel-zirconia composite powder can also be obtained from calcination of the precursor at 600℃. FTIR spectra of the Al₁₃ powder and spinel-zirconia precursor show that the $[\text{AlO}_6]$ absorption band shifts from 608cm^{-1} to 601cm^{-1} and $[\text{AlO}_4]$ from 761cm^{-1} to 723cm^{-1} . The result shows that Al₁₃ has obvious advantage in synthesis of spinel and spinel-zirconia composite powders at low temperature because Al—O—Mg bond can be formed easily in precursors.

Key words: Al₁₃; spinel; spinel-zirconia; low temperature synthesize

铝的混合氧化物具有广泛的应用, 传统的合成方法需要高温, 如镁铝尖晶石传统的合成方法主要为固相反应法, 分别以镁砂和氧化铝为原料, 反应温度多在 1700℃ 以上. 为了降低合成温度, 人们往往

改变原料种类, 采用湿化学的方法进行合成, 如采用硝酸铝和硝酸镁为原料, 利用氨水为沉淀剂, 采用共沉淀法合成尖晶石, 合成温度降至 900℃. Bickmore 等^[1]用异丙酸铝 85℃ 热解得到的氢氧化铝溶胶为铝

源, 然后将化学计量的醋酸镁或硝酸镁溶解在溶胶中, 通过喷涂热解工艺, 于 900°C 煅烧得到尖晶石体. Laobuthee 等^[2] 用氧化物单点合成法 (oxide one pot synthesis), 将 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 MgO 混合, 并与三乙醇胺反应, 用乙二醇为溶剂, 制备双金属醇盐尖晶石前驱体, 前驱体经 1100°C 煅烧, 生成尖晶石.

尖晶石室温强度和高温强度低, 限制了其应用. 为了提高尖晶石的力学性能, 人们制备尖晶石基复相陶瓷, 其中最有效的是尖晶石-氧化锆体系^[3]. Fujita 等^[4] 用 ZrO_2 增强尖晶石, 所制备陶瓷材料的断裂韧性达 $6.3\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 抗压强度达 400MPa . 要制备尖晶石-氧化锆复相陶瓷, 必须制备性能优良, 成分分布均匀的尖晶石-氧化锆复合粉体.

$\text{Al}(\text{III})$ 盐极易水解, 溶液中铝离子以 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, 即水合铝络离子状态存在. $\text{pH} < 3$ 时, 在溶液中水合铝络离子是主要形态; 如果 pH 值升高, 水合铝络离子就会发生水解, 生成各种羟基铝离子, 如 $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$ 、 $[\text{Al}_3(\text{OH})_4]^{5+}$ 、 $[\text{Al}_7(\text{OH})_{17}]^{4+}$ 、 $[\text{Al}_{10}(\text{OH})_{22}]^{8+}$ 、 $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ 等, 其中 $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ (简称 Al_{13}) 由于其特殊的笼状结构和高反应活性, 最受关注^[5-6]. 研究显示, 以 Al_{13} 为起始原料合成纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 氧化铝、莫来石等含铝无机材料, 具有低温优势^[7-9]. 本工作以 Al_{13} 为铝源合成镁铝尖晶石及尖晶石-氧化锆复合材料.

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

碳酸钠 Na_2CO_3 (CP), 结晶氯化铝 $\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (CP), 氯化镁 $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (CP), 氢氧化钠 NaOH (CP), 氧氯化锆 $\text{ZrOCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (CP).

1.2 实验方法

1.2.1 氯化铝的强制水解制备 Al_{13} 溶液

在 70°C 水浴条件下, 用浓度为 1.0mol/L 的 Na_2CO_3 溶液缓慢滴入浓度为 0.5mol/L 的 AlCl_3 溶液中, 控制 pH 值为 $3\sim 4$, 并不断搅拌, Na_2CO_3 用量以 $n(\text{OH}):n(\text{Al})=2.4$ 确定, 滴定结束后, 继续在 70°C 水浴锅中恒温陈化 24h , 得到 Al_{13} 溶液.

1.2.2 镁铝尖晶石前驱体制备

根据 Al_{13} 溶液中 Al 含量, 按尖晶石化学组成 (MgAl_2O_4) 称取相应数量的结晶氯化镁 ($\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$); 将 $n(\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}):n(\text{NaOH})=1:2$ 比例混合, 在玛瑙研钵内研磨 10min , 得到研磨浆体; 将 Al_{13} 溶液加入研磨浆体中, 体系很快生成白色的凝胶体, 失去流动性; 将凝胶体烘干, 得到前驱

体粉末; 用水反复清洗前驱体粉末, 直至用硝酸银滴定清洗清液无沉淀生成; 将剩余的前驱体粉末烘干, 为尖晶石前驱体.

1.2.3 镁铝尖晶石-氧化锆复合材料前驱体制备

按尖晶石化学组成, 将 $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入 Al_{13} 溶液中; 按 $n(\text{Mg}):n(\text{Zr})=1:1$ 的比例, 称取 $\text{ZrOCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 并将其加入配制好的上述溶液中; 将上述溶液置于 60°C 水浴锅中, 并陈化 24h , 澄清的溶液慢慢变为淡蓝色, 并逐渐出现沉淀; 用离心机将固液两相分离; 用水反复清洗分离出的固相, 直至用硝酸银溶液滴定洗涤清液无沉淀生成; 将洗涤剩余的固相粉末烘干, 为镁铝尖晶石-氧化锆前驱体.

1.2.4 煅烧前驱体

分别在 400 、 600 和 1000°C 煅烧前驱体, 保温时间为 1h .

1.3 样品测试

(1) 采用 ^{27}Al NMR 手段对 Al_{13} 溶液进行表征, 所用仪器为 Bruker 公司 Digital NMR, 型号为 Avance 400, ^{27}Al 共振频率为 104.26MHz .

(2) 采用型号为 NETZSCH STA449C 的热分析仪对前驱体进行 DSC-TG 分析, 升温速度 $10\text{K}/\text{min}$.

(3) 采用理学 D/max-III 型全自动 X 射线衍射仪对样品进行 XRD 分析. 测试条件为 Cu 靶, 石墨单色器, 电压为 40kV , 电流 30mA .

(4) 采用 Bruker VECTOR33 红外吸收光谱仪进行 FTIR 研究.

2 结果与讨论

2.1 氯化铝的强制水解产物

氯化铝的强制水解产物 ^{27}Al NMR 图谱如图 1. 众多研究者运用 ^{27}Al NMR 法研究不同浓度范围的 Al 的形态分布, 通常认为 Al_{13} 的共振峰是 $(63.0\pm 0.5)^{[10]}$. 从图 1 可见, 相对于 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, 化学位移为 63.308 , 是典型的 Al_{13} 的共振峰.

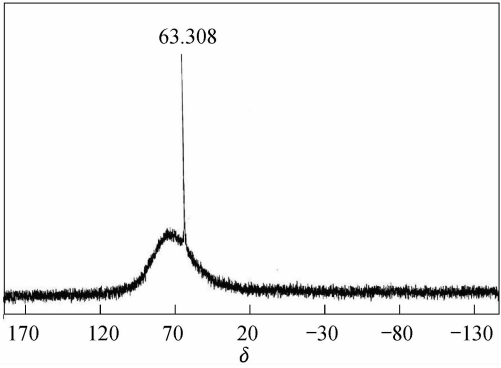


图 1 Al_{13} 溶液的 ^{27}Al NMR 图谱 (相对于 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$)
Fig. 1 ^{27}Al NMR spectrum of Al_{13} solution (from $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$)

2.2 前驱体物相分析

两种前驱体的 XRD 图谱如图 2. 尖晶石前驱体 (a) 主要物相为 $\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$. 尖晶石-氧化锆复合材料(b)前驱体为无定形态.

2.3 前驱体热分析

图 3(a) DSC 曲线有 3 个吸热峰, 分别是 111.6、234.3 和 407.7℃; TG 曲线 160℃ 以前的质量损失为 7.53%, 在 160 ~ 600℃ 之间的质量损失为 20.82%, 600℃ 以后的质量损失为 4.24%. 图 3(b) 为尖晶石-氧化锆复合粉体前驱体 DSC-TG 曲线. 图中可见, 存在 3 个吸热峰, 分别是 69.9、151.8 和 220.6℃. 其中 69.9℃ 应归属于吸附水的脱离.

考虑到氧氯化锆的分解序列^[11]:
$$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{150^\circ\text{C}} \text{ZrOCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{210^\circ\text{C}} \text{ZrOCl}_2$$
故 151℃ 的吸热峰对应于 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 向 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的转变.
考虑到尖晶石前驱体中存在的 234.3℃ 的吸热峰, 且 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 向 ZrOCl_2 的转变温度为 210℃, 可以

认为 220.6℃ 的吸热峰是两个过程的双重吸热反应的加和, 是尖晶石前驱体和 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 结晶水的排除. 与此对应, 此时 TG 曲线显示失重明显, 而 400℃ 以后质量损失很小.

2.4 前驱体的热转变

图 4 为前驱体在不同温度煅烧 1h 所得产物的 XRD 图谱. 图 4 中可见, 尖晶石前驱体经过 600℃ 煅烧后, 出现明显的镁铝尖晶石衍射峰, 经过 1000℃ 煅烧后, 尖晶石的衍射峰进一步加强, 所有衍射峰均可归属于镁铝尖晶石, 表明镁铝尖晶石晶体长大, 结晶程度变好.

尖晶石-氧化锆前驱体经过 600℃ 煅烧后, 出现明显的镁铝尖晶石和四方相氧化锆的特征峰, 说明此时镁铝尖晶石和四方相氧化锆已经全面生成. 经过 1000℃ 煅烧后, 各衍射峰进一步加强, 所有衍射峰均可归属于镁铝尖晶石和四方相氧化锆. 上述结果表明以 Al_{13} 为铝源体可以低温合成尖晶石和尖晶石-氧化锆的复合粉体.

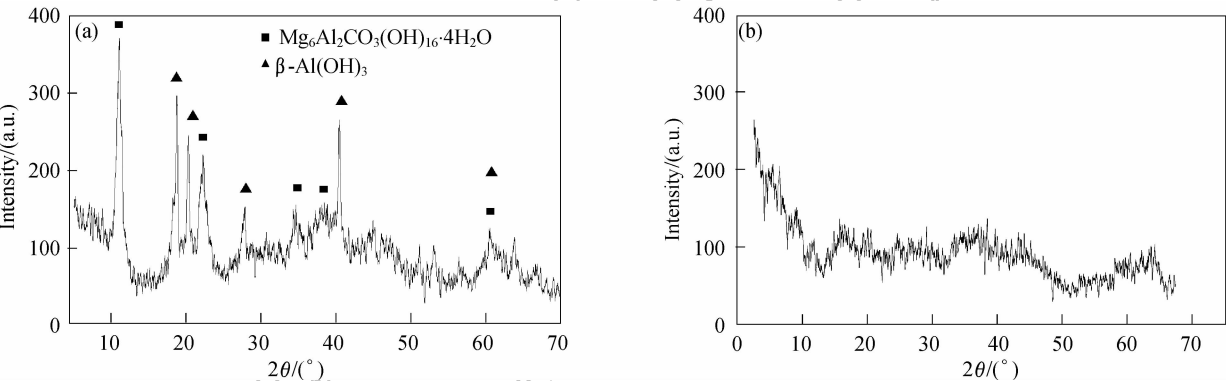


图 2 前驱体的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of the precursor
(a) Spinel; (b) Spinel-zirconia

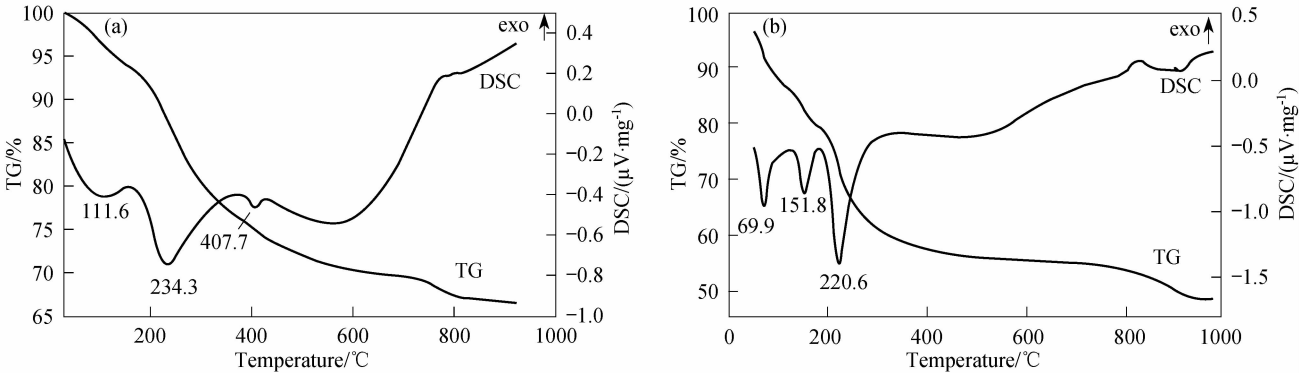


图 3 前驱体的 DSC-TG 曲线
Fig. 3 DSC-TG curves of the precursor
(a) Spinel; (b) Spinel-zirconia

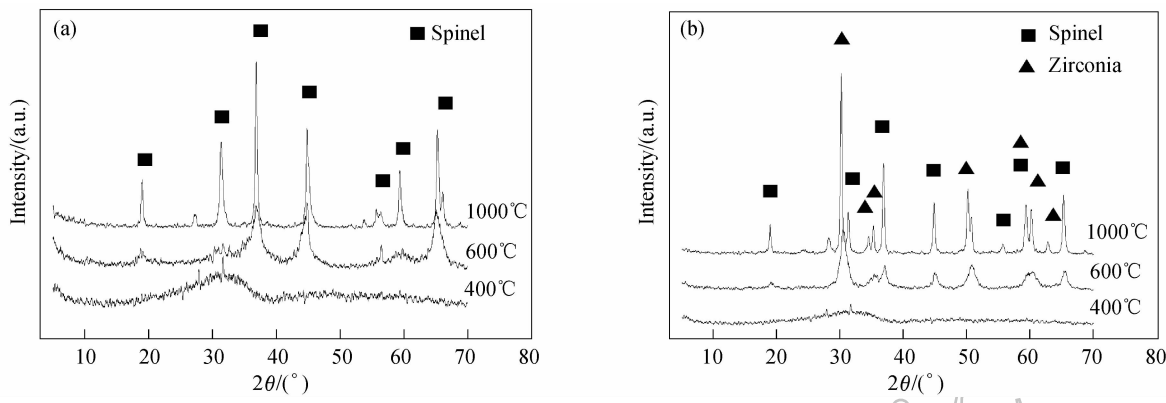


图 4 前驱体经不同温度煅烧 1h 所得产物的 XRD 图谱
Fig. 4 XRD patterns for the products obtained from the precursor sintered at different temperatures for 1.0h
(a) Spinel; (b) Spinel-zirconia

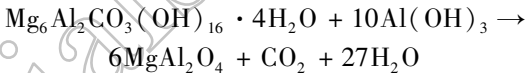
2.5 相关机理探讨
2.5.1 镁铝尖晶石低温合成机理

以 Al_{13} 为铝源制备的尖晶石前驱体在 600°C 煅烧, 即形成镁铝尖晶石, 且各温度下煅烧均只形成单一的尖晶石相, 具有明显的低温优势和可操作性. 其机理可分析如下: 结晶氯化镁在与氢氧化钠一起研磨, 由于镁离子与氯离子之间弱的结合力, 氢氧化钠中的 OH 基团与镁离子产生键合, 形成水合镁离子, 它们含有大量的 OH 基团, Al_{13} 具有较高的正电荷, 容易与水合镁离子的 OH 基团相吸引, 进而形成配位. 这样在前驱体中形成了 Al—O—Mg 的键合, 这或许是前驱体中 $\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 生成和 Al_{13} 作为铝源在合成铝酸盐时具有低温优势的内在原因. 另外, 由于研磨浆体中含有大量的游离 OH 基团, 它们的加入使得 Al_{13} 溶液的碱度大大增大, 导致部分 Al_{13} 转化为 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 所以在前驱体中存在不溶于水的 $\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$.

另外, 前驱体在煅烧前经过反复的水洗, 而最终的产物只有尖晶石一个晶相, 说明在水洗过程中 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 两种离子均没有损失, 这也从另一个方面说明了 Al_{13} 的高反应活性, 其高电价也许具有将其它

阴离子全部捕捉的能力. 这与 Al_{13} 作为优质水处理絮凝剂也是相符合的.

前驱体中存在的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 在煅烧过程中并未见由相应的 Al_2O_3 生成, 说明在 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 分解的同时即与 $\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 或其分解产物发生反应, 生成尖晶石相, 反应温度低于 600°C . 反应方程式可表示如下:



2.5.2 镁铝尖晶石-氧化锆复合粉体低温合成机理

在以 Al_{13} 为铝源制备的镁铝尖晶石-氧化锆前驱体中并未发现镁铝通过一定方式结合的物质出现, 而同样具有低温优势. 为研究其机理, 蒸发 Al_{13} 溶液水分, 使 Al_{13} 结晶, 对 Al_{13} 粉体和镁铝尖晶石-氧化锆前驱体作红外光谱分析, 结果如图 5.

在 Al_{13} 粉体的 FTIR 图谱中, 共有 7 个吸收谱带, 其中 3456cm^{-1} 是羟基的伸缩振动吸收谱带; 2361cm^{-1} 是 CO_2 的吸收谱带, 可能来自于空气; 1638cm^{-1} 对应于结晶水的振动, 1074 、 948cm^{-1} 可归属于羟基的弯曲振动; 761cm^{-1} 是 $[\text{AlO}_4]$ 四面体的吸收谱带, 608cm^{-1} 是聚合的 $[\text{AlO}_6]$ 八面体的吸收谱

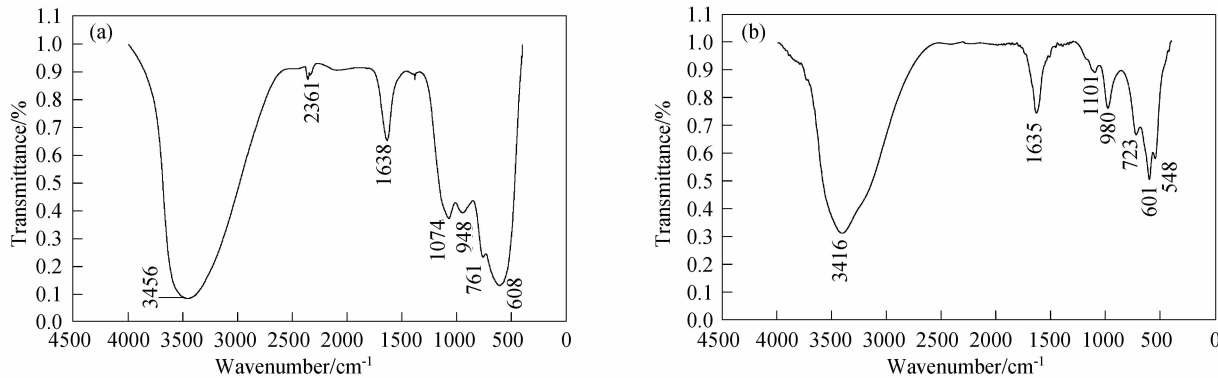


图 5 Al_{13} 粉体(a)和尖晶石-氧化锆前驱体(b)的 FTIR 图谱
Fig. 5 FTIR spectra of Al_{13} powder (a) and spinel-zirconia precursor (b)

带. 在尖晶石-氧化锆前驱体的 FTIR 图谱中, 723cm^{-1} 归属于 $[\text{AlO}_4]$ 四面体, 601cm^{-1} 归属于聚合的 $[\text{AlO}_6]$ 八面体, 548cm^{-1} 归属于 $\text{Zr}-\text{O}$ 的振动模式^[12]. 对比两图, $[\text{AlO}_4]$ 四面体和 $[\text{AlO}_6]$ 八面体的吸收谱带均向小波数方向迁移, 这也许是 $\text{Al}-\text{O}-\text{Mg}$ 键合形成的间接证据.

3 结论

1) 以 Al_{13} 为铝源合成镁铝尖晶石时, 前驱体中形成了 $\text{Al}-\text{O}-\text{Mg}$ 的键合, 经 600°C 煅烧, 形成镁铝尖晶石.

2) 以 Al_{13} 为铝源合成镁铝尖晶石时, 由于高电价的 Al_{13} 具有很强的阴离子捕捉能力, 前驱体在各温度下煅烧均只形成单一的尖晶石相.

3) 以 Al_{13} 为铝源合成镁铝尖晶石-氧化锆复合粉体时, 前驱体中形成了 $\text{Al}-\text{O}-\text{Mg}$ 的键合, 前驱体经过 600°C 煅烧后, 形成镁铝尖晶石和四方相氧化锆, 经更高温的煅烧同样也只有镁铝尖晶石和四方相氧化锆两相.

参考文献:

[1] Bickmore C R, Waldner K F, Treadwell D R, *et al.* *J. Am. Ceram.*

Soc., 1996, **79**(5): 1419-1423.

[2] Laobuthee A, Wongkasemjit S, Traversa E, *et al.* *J. Euro. Ceram. Soc.*, 2000, **20**(2): 91-97.

[3] Kim B-N, Hiraga K, Morita K, *et al.* *Nature*, 2001, **413**(6853): 288-291.

[4] Fujita Motonari, Yoshimatsu Hideyuki, Osaka Akiyoshi, *et al.* *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 1995, **103**(1): 81-84.

[5] Bi Shuping, Wang Chenyi, Cao Qing, *et al.* *Coordination Chemistry Reviews*, 2004, **248**(5/6): 441-455.

[6] Vicente M A, Belver C, Trujillano R, *et al.* *Catalysis Today*, 2003, **78**(1-4): 181-190.

[7] Megat Harun Al Rashid Megat Ahmad, Abdul Aziz Mohamed, Azmi Ibrahim, *et al.* *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2007, **68**(12): 2349-2352.

[8] Muñoz M, Cabello C I, Botto I L, *et al.* *Journal of Molecular Structure*, 2007, **841**(1/2/3): 96-103.

[9] 张志杰, 苏达根. 材料科学与工程学报, 2004, **22**(3): 73-75.

[10] Furrer G, Ludwig C, Schindler P W. *J. Coll. & Interf. Sci.*, 1992, **149**(1): 56-67.

[11] Takayuki Suzuki, Kiyoshi Itatani, Mamoru Aizawa, *et al.* *J. Euro. Ceram. Soc.*, 1996, **16**(11): 1171-1178.

[12] 杨南如, 岳文海. 无机非金属材料图谱手册. 武汉: 武汉工业大学出版社, 2000: 365.