

## 碳酸铝铵热分解制备 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 超细粉\*

李继光 孙旭东 张 民 李晓东 茹红强

(东北大学材料与冶金学院 沈阳 110006)

### 摘 要

研究了以硫酸铝铵和碳酸氢铵为原料合成碳酸铝铵的工艺条件. 在实验条件范围内, 将硫酸铝铵溶液以低于  $1.2\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$  的速度加入到碳酸氢铵溶液中, 可合成碳酸铝铵; 在其它操作条件下, 获得的产物为  $\gamma$ - $\text{AlOOH}$ .  $\gamma$ - $\text{AlOOH}$  升温过程中的物相变化次序为:  $\gamma$ - $\text{AlOOH} \rightarrow \gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 而碳酸铝铵的相变次序为: 碳酸铝铵  $\rightarrow$  无定型  $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . 碳酸铝铵转变为  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的温度均比  $\gamma$ - $\text{AlOOH}$  低约  $100^\circ\text{C}$ .  $\gamma$ - $\text{AlOOH}$  在  $1200^\circ\text{C}$  煅烧 1h 方可完全转变为  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 其颗粒尺寸为  $150\text{nm}$ , 粉体经  $1450^\circ\text{C}$ 、2h 烧结相对密度为 84.46%; 而碳酸铝铵在  $1100^\circ\text{C}$  煅烧 1h 就可完全转变为  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 其颗粒尺寸为  $70\text{nm}$ , 粉体在相同的烧结条件下相对密度可达 97.80%.

关键词 碳酸铝铵,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 超细粉, 合成, 烧结

分类号 TF 123

## 1 引言

硫酸铝铵热分解是生产高纯  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉的传统方法<sup>[1]</sup>. 其不足之处是分解过程中产生大量  $\text{SO}_2$  有害气体, 造成污染环境, 而且硫酸铝铵加热时发生的自溶解现象, 会影响粉末的性能和生产效率. 利用碳酸铝铵 ( $\text{NH}_4\text{AlO}(\text{OH})\text{HCO}_3$ ) 热分解制备  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  可以避免上述问题. 采用硫酸铝铵为原料制备碳酸铝铵, 还可以通过工艺参数的调节, 控制碳酸铝铵的粒形、粒径及粒度分布, 使获得的  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉具有良好的烧结活性.

本文对碳酸铝铵的合成、加热过程中的物相变化, 以及碳酸铝铵热分解获得的  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末的烧结进行了研究.

## 2 实验方法

将分析纯的  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2\cdot 24\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  分别用去离子水配成溶液, 并过滤, 其浓度分别为  $0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $2.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , pH 值分别为 4.0 和 11. 采用了两种不同的滴定方式: 一种是将碳酸氢铵溶液滴入剧烈搅拌的硫酸铝铵溶液中 (方式 I); 另一种是将硫酸铝铵溶液滴入剧烈搅拌的碳酸氢铵溶液中 (方式 II). 滴定反应在室温进行, 采用 DZ-1 型磁力搅拌器进行搅拌. 采用聚乙二醇溶液 (PEG200, PEG1540, PEG10000 等量配成) 为分散剂<sup>[2]</sup>, 防止反应

\* 1997-11-20 收到初稿, 1998-01-19 收到修改稿

国家自然科学基金 (59502007) 和国家教委优秀青年教师基金资助项目

生成的超细颗粒的团聚. 滴定完成后, 将反应产物过滤, 并用去离子水和无水乙醇反复洗涤, 随后在烘箱中 110°C 的温度下干燥.

获得的碳酸铝铵样品在不同温度下煅烧 1h. 采用 D/MAX-RB 型 X 射线衍射仪分析物相组成. 采用 EM-420 型透射电子显微镜 (TEM) 观察粉末的颗粒尺寸及形状.

煅烧获得的  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末在钢模中以 200MPa 的压力双向压制成型, 获得直径为 10、厚度为 2mm 的圆片状生坯. 烧结在箱式炉中进行, 升温速度为 300°C/h, 保温时间为 2h. 采用 Archimedes 原理测定样品的密度.

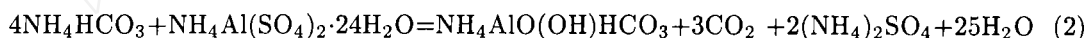
### 3 实验结果与讨论

#### 3.1 碳酸铝铵的合成

滴定方式对反应产物具有显著影响. 如果采用方式 I, 无论使用何种滴定速度, 所得产物均为  $\gamma$ - $\text{AlOOH}$  (勃姆石, Boehmite) 凝胶 (图 1). 反应过程为:



如果采用滴定方式 II, 则反应产物与滴定速度密切相关. 滴定速度大于或等于  $1.2\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$  时, 产物为  $\gamma$ - $\text{AlOOH}$ ; 滴定速度  $<1.2\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$  时, 反应产物为  $\text{NH}_4\text{AlO}(\text{OH})\text{HCO}_3$  (碳酸铝铵) (图 2), 化学反应过程为:



可见, 滴加方式和速度对碳酸铝铵的合成是非常关键的.  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  只有在酸性水溶液中才能稳定存在, 提高溶液的 pH 值会促进水解反应的进行. 向  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  水溶液中滴加  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , 溶液的 pH 值将逐渐提高, 当 pH 值达到一定程度 ( $\text{pH} \approx 6$ ) 后,  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  发生水解而生成  $\gamma$ - $\text{AlOOH}$  凝胶. 反之, 把  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  溶液滴入  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  溶液时,  $\text{Al}^{3+}$  周围的 pH 值亦会提高, 因而也有发生水解生成  $\gamma$ - $\text{AlOOH}$  凝胶的倾向, 但是只要滴入速度较慢,  $\text{Al}^{3+}$  周围便会存在大量的  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , 此时  $\text{Al}^{3+}$  首先与  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  作用生成  $\text{NH}_4\text{AlO}(\text{OH})\text{HCO}_3$ , 而不是水解生成  $\gamma$ - $\text{AlOOH}$ . 如果  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  溶液的滴加速度较快, 相当于增加了  $\text{Al}^{3+}$  的浓度, 而降低了  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  的浓度; 当滴加速度大到一定程度,  $\text{Al}^{3+}$  周围的  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  浓度会低于某一临界值, 此时则生成  $\gamma$ - $\text{AlOOH}$ , 而不会生成  $\text{NH}_4\text{AlO}(\text{OH})\text{HCO}_3$ .

#### 3.2 反应产物加热过程中的物相变化及形貌观察

由图 1 可知,  $\gamma$ - $\text{AlOOH}$  升温过程中的物相变化次序为:  $\gamma$ - $\text{AlOOH} \rightarrow \gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . 其中  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的形成温度为 500°C,  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  出现的温度为 800°C,  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  出现的温度为 900°C,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  开始形成的温度为 1150°C. 经 1200°C, 1h 煅烧后  $\gamma$ - $\text{AlOOH}$  完全转变为  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 这与文献报道相一致<sup>[3,4]</sup>. 碳酸铝铵升温过程中的相变过程为: 碳酸铝铵  $\rightarrow$  无定型  $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (图 2); 与  $\gamma$ - $\text{AlOOH}$  不同的是  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的形成未经过  $\gamma$ -及  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的形成温度为 800°C,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  开始形成的温度为 1050°C, 经 1100°C, 1h 煅烧, 碳酸铝铵可完全转化为  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . 可见, 碳酸铝铵转变为  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的温度均比  $\gamma$ - $\text{AlOOH}$  低约 100°C.

图 3 为获得的  $\gamma$ - $\text{AlOOH}$  和碳酸铝铵的 TEM 照片, 可见二者的颗粒尺寸均  $<5\text{nm}$ . 图 4(a) 和 4(b) 分别为  $\gamma$ - $\text{AlOOH}$  经 1200°C 煅烧获得的  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末 (P1) 和碳酸铝铵经 1100°C 煅烧获得的  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末 (P1) 的 TEM 照片. P2 粉末颗粒较分散, 一次颗粒的平均粒径约

为 70nm; 而 P1 粉末颗粒间团聚较严重, 平均粒径约为 150nm.

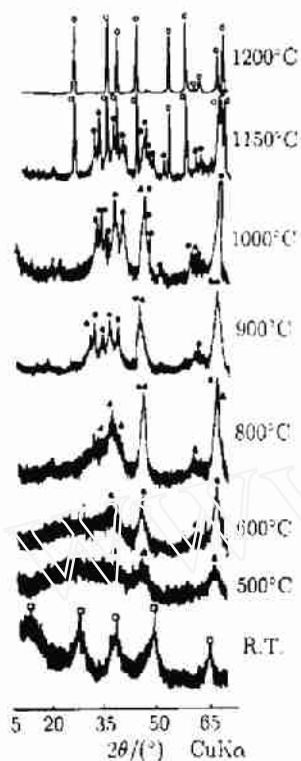


图 1  $\gamma$ - $\text{AlOOH}$  及其不同温度下煅烧 1h 得到的产物的 X 射线衍射图.

Fig. 1 XRD patterns of  $\gamma$ - $\text{AlOOH}$  and its products of calcination at different temperatures for 1h

□:  $\gamma$ - $\text{AlOOH}$ ,  $\Delta$ :  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\blacktriangle$ :  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\bullet$ :  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\circ$ :  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

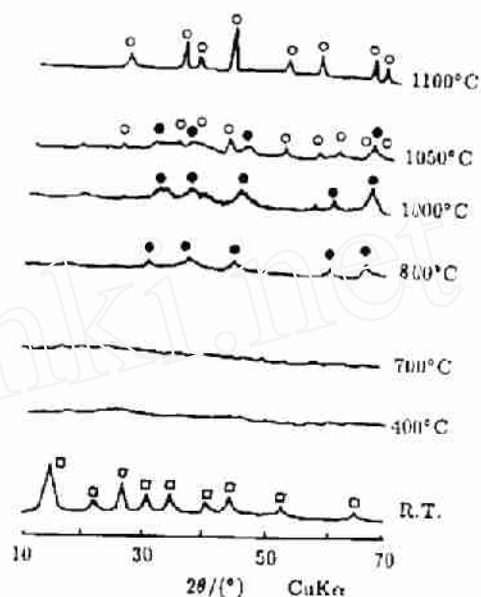


图 2 碳酸铝铵及其不同温度下煅烧 1h 得到的产物的 X 射线衍射图

Fig. 2 XRD patterns of  $\text{NH}_4\text{AlO}(\text{OH})\text{HCO}_3$  and its products of calcination at different temperatures for 1h

□: AACH,  $\circ$ :  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\bullet$ :  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

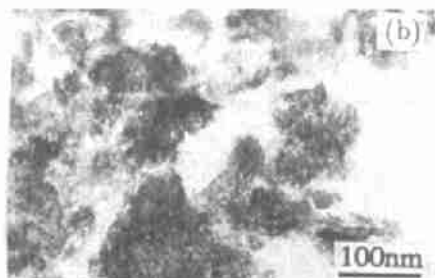
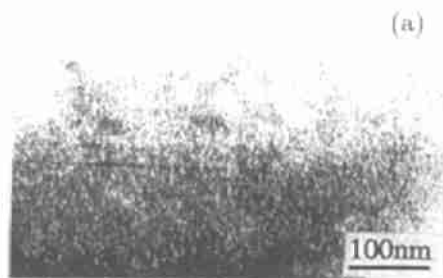


图 3  $\gamma$ - $\text{AlOOH}$ (a) 和碳酸铝铵 (b) 的透射电镜照片

Fig. 3 TEM morphologies of  $\gamma$ - $\text{AlOOH}$  (a) and  $\text{NH}_4\text{AlO}(\text{OH})\text{HCO}_3$ (b)

### 3.3 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末的烧结

图 5 为 P1 粉末和 P2 粉末的坯体在不同温度下烧结 2h 后的相对密度随烧结温度的变化规律. 尽管在相同条件下成型时, P2 粉末的相对生坯密度 (46.2%) 低于 P1 粉末 (55.1%), 但经  $1450^\circ\text{C}$  烧结 2h 后, P2 粉的相对密度可达到 97.80%, 而 P1 粉的相对密度仅为 84.46%. 两种粉体烧结密度上的差异是由粉体本身的特性决定的, 与 P1 粉相比, 颗粒细小、且团聚程度较轻是 P2 粉末具有较高烧结活性的主要原因<sup>[4]</sup>.



图 4 煅烧获得的  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的透射电镜照片

Fig. 4 TEM morphologies of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  powders obtained from (a) calcining of  $\gamma$ - $\text{AlOOH}$  at  $1200^\circ\text{C}$ ; (b) calcining of  $\text{NH}_4\text{AlO}(\text{OH})\text{HCO}_3$  at  $1100^\circ\text{C}$

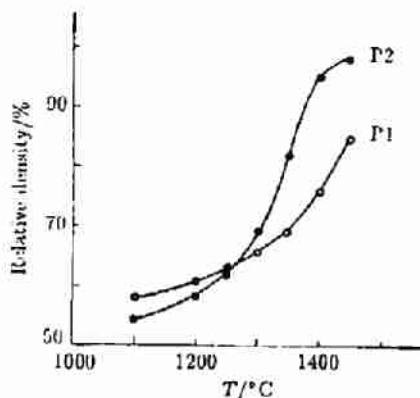


图 5 P1、P2 两种粉体的相对烧结密度与烧结温度的关系

Fig. 5 Relationship between relative sintered density and sintering temperature for powder P1 and P2

## 4 结论

1. 实验条件下, 将硫酸铝铵溶液以  $<1.2\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$  的速度加入碳酸氢铵溶液, 可获得碳酸铝铵, 在其它条件下获得  $\gamma$ - $\text{AlOOH}$ .

2. 煅烧过程中碳酸铝铵的相变次序为: 碳酸铝铵  $\rightarrow$  无定型  $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 而  $\gamma$ - $\text{AlOOH}$  的相变次序为:  $\gamma$ - $\text{AlOOH} \rightarrow \gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

3.  $\gamma$ - $\text{AlOOH}$  在  $1200^\circ\text{C}$  煅烧 1h 方可完全转变为  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 其颗粒尺寸为 150nm; 而碳酸铝铵在  $1100^\circ\text{C}$  煅烧 1h 就可完全转变为  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 其颗粒尺寸为 70nm.

4. 碳酸铝铵煅烧获得的  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  经  $1450^\circ\text{C}$ 、2h 烧结, 相对密度为 97.80%, 而  $\gamma$ - $\text{AlOOH}$  煅烧获得的  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  在相同烧结条件下相对密度仅为 84.46%.

## 参 考 文 献

- 1 李世普. 特种陶瓷工艺学, 武汉: 武汉工业大学出版社, 1990. 20-21
- 2 朱宣惠, 许迪春. 硅酸盐学报. 1992, **20** (1): 48-54
- 3 Iler R K. *Fibrillar Colloidal Boehmite: J. Am. Ceram. Soc.*, 1961, **44** (12): 618-24
- 4 Wilson S J. *Mineral Mag.*, 1979, (**43**): 301-308
- 5 Dynys FW, Halloran J W. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1984, **67** (9): 598-601

## Synthesis of Ultrafine $\alpha$ -Alumina Powder by Pyrolysis of Ammonium Aluminium Carbonate Hydroxide

LI Ji-Guang SUN Xu-Dong ZHANG Min LI Xiao-Dong RU Hong-Qiang  
(School of Materials Science and Metallurgy, Northeastern University Shenyang 110006 China)

### Abstract

By using ammonium aluminium sulfate and ammonium hydro-carbonate as the starting materials, the synthesis of ammonium aluminium carbonate hydroxide ( $\text{NH}_4\text{AlO}(\text{OH})\text{HCO}_3$ ) was studied. It was found that  $\text{NH}_4\text{AlO}(\text{OH})\text{HCO}_3$  can be synthesized by adding ammonium aluminium sulfate solution to ammonium hydro-carbonate solution with a adding rate less than  $1.2\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ . Under other conditions the precipitate was  $\gamma$ - $\text{AlOOH}$  in the experimental range. The sequence of phase transformation of  $\gamma$ - $\text{AlOOH}$  during heating was found to be  $\gamma$ - $\text{AlOOH} \rightarrow \gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; while that of  $\text{NH}_4\text{AlO}(\text{OH})\text{HCO}_3$  was found to be  $\text{NH}_4\text{AlO}(\text{OH})\text{HCO}_3 \rightarrow \text{amorphous Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . The transformation temperatures of  $\text{NH}_4\text{AlO}(\text{OH})\text{HCO}_3$  to  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  were both about  $100^\circ\text{C}$  lower than those of  $\gamma$ - $\text{AlOOH}$ .  $\gamma$ - $\text{AlOOH}$  can transform to  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  completely by calcining at  $1200^\circ\text{C}$  for 1h, and the obtained powder, with a particle size of 150nm, can be sintered to 84.46% relative density at  $1450^\circ\text{C}$  for 2h.  $\text{NH}_4\text{AlO}(\text{OH})\text{HCO}_3$  can transform to  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  completely by calcining at  $1100^\circ\text{C}$  for 1h, and the obtained powder, with a particle size of 70nm, can be sintered to 97.80% relative density under the same sintering condition.

**Key words**  $\text{NH}_4\text{AlO}(\text{OH})\text{HCO}_3$ ,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ultrafine powder, synthesis, sintering