

# 无机盐制备氧化铝纳米粉及其物理化学的研究\*

曾文明<sup>†</sup> 陈念贻 归林华 王浚 高濂 郭景坤  
(中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室 上海 200050)

<sup>†</sup>(中国科学院上海冶金研究所 上海 200050)

## 摘 要

本文以廉价的分析纯  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  为原料,采用溶胶-冷冻干燥法制备出  $\gamma\text{-AlOOH}$ (Boehmite) 粉料. 经 500 和 1100°C 下煅烧, 分别制得平均粒径 6 和 30nm 的  $\gamma$ -和  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  纳米粉. 同时, 作出了  $\text{Al-H}_2\text{O}$  系 25 和 90°C 时的电位  $\sim\text{pH}$  图, 并采用 Temkin-Schwarzman 方法和回归分析手段, 对  $\text{Al}(\text{OH})_3$  热分解过程进行了热力学分析.  $\text{Al-H}_2\text{O}$  系的电位  $\sim\text{pH}$  图和  $\text{Al}(\text{OH})_3$  热分解的热力学分析, 为  $\gamma\text{-AlOOH}$  溶胶的形成和  $\gamma\text{-AlOOH}$  粉料的热处理提供了一定的指导作用.

关 键 词 无机盐, 制备, 氧化铝纳米粉, 物理化学

分 类 号 TF 123

## 1 前言

$\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米粉是一种极为重要的纳米陶瓷粉体, 具有许多优异性能, 可广泛应用于电子、冶金、精细陶瓷、复合材料等诸多领域.

纳米陶瓷粉体的制备, 现在已经发展了多种方法, 如共沉淀法、共沸蒸馏法、水热法、热喷射法、热等离子法、激光诱导化学蒸气沉积法和溶胶-凝胶法等<sup>[1]</sup>. Varma 等<sup>[2]</sup>以  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  为原料, 采用溶胶-喷雾干燥方法制备出平均粒径为 2 $\mu\text{m}$  的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  球型微粉. 迄今, 大多数研究人员以价格昂贵的醇盐作为原料, 采用溶胶-凝胶法制备氧化铝纳米粉<sup>[3]</sup>. 本研究以廉价的分析纯  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  为原料, 采用溶胶-冷冻干燥法制备了  $\text{AlOOH}$  粉料, 经 500 和 1100°C 下煅烧, 分别制得了平均粒径为 6 和 30nm 的  $\gamma$ -和  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  纳米粉, 并对其制备过程的有关物理化学问题进行了研究.

## 2 $\text{Al-H}_2\text{O}$ 系的电位 $\sim\text{pH}$ 图

利用无机盐水解制备氧化物超细粉、纳米粉, 需要严格控制其水解条件. 金属-水系的电位  $\sim\text{pH}$  图对无机盐水解条件的确定是很有指导意义的.  $\text{Al-H}_2\text{O}$  系常温下的电位  $\sim\text{pH}$  图比较少见, 特别由于缺乏一些物质的高温热力学数据, 迄今尚未见到  $\text{Al-H}_2\text{O}$  系的高温电位  $\sim\text{pH}$  图, 为此, 我们利用已有文献的热力学数据, 分别作出了 25 和 90°C 时  $\text{Al-H}_2\text{O}$  系的电位  $\sim\text{pH}$  图<sup>[4]</sup>, 如图 1 所示.

\* 1997-12-31 收到初稿, 1998-02-26 收到修改稿  
上海市博士后科学基金资助

图 1 各线所标的数字分别对应于表 1 中的各平衡反应式.

从图 1 可以看出, 25°C, 2.46<pH<15.23 时,  $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$  离子水解生成  $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{gibbsite})$ ; 2.62<pH<15.28 时,  $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$  离子水解也可以生成  $\text{AlOOH}(\text{boehmite})$ ; 90°C, 1.59<pH<12.95 时,  $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$  离子水解生成  $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{gibbsite})$ ; 1.48<pH<12.55 时,  $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$  离子水解也可以生成  $\text{AlOOH}(\text{boehmite})$ .

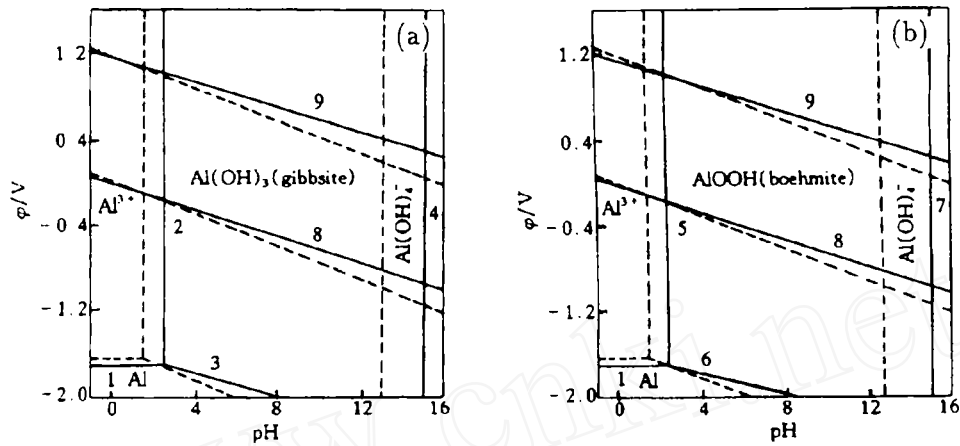


图 1 Al-H<sub>2</sub>O 系的电位 ~pH 图

Fig. 1 Potential~pH diagram of Al-H<sub>2</sub>O system

(a) Responding to reactions 1, 2, 3, 4, 8, 9; (b) Responding to reactions 1, 5, 6, 7, 8, 9  
Solid line — 25°C; Dashed line — 90°C

表 1 Al-H<sub>2</sub>O 系物种之间的主要反应

Table 1 Main reactions between the species of Al-H<sub>2</sub>O system

No.	Reaction
1	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e} = \text{Al}$
2	$\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ = \text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$
3	$\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{Al} + 3\text{H}_2\text{O}$
4	$\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_4^- + \text{H}^+$
5	$\text{AlOOH} + 3\text{H}^+ = \text{Al}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$
6	$\text{AlOOH} + 3\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{Al} + 2\text{H}_2\text{O}$
7	$\text{AlOOH} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_4^- + \text{H}^+$
8	$2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$
9	$1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2\text{O}$

3 Al(OH)<sub>3</sub> 热分解的热力学分析

Al(OH)<sub>3</sub> 热分解很复杂, 涉及许多热分解和转变反应, Al(OH)<sub>3</sub> 热分解的热力学分析对

铝无机盐制备出的粉料的热处理具有一定的指导意义。为此, 利用已有的热力学数据, 采用 Temkin-Schwarzman 方法, 首先得到  $\text{Al}(\text{OH})_3$  热分解过程主要反应的摩尔吉布斯能与温度之间的多项式, 然后采用回归分析法将多项式转换为二项式, 其结果如表 2 所示 [5]。

表 2  $\text{Al}(\text{OH})_3$  热分解过程五个反应的标准吉布斯自由能

Table 2 Standard molar Gibbs energies of five reactions in the process of thermal decomposition of  $\text{Al}(\text{OH})_3$

Reaction	$\Delta G_m^0(T)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
(1) $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) = \gamma\text{-AlOOH}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$48.52 - 0.1535T$ (298~480K)
(2) $2\gamma\text{-AlOOH}(\text{s}) = \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$93.68 - 0.1684T$ (298~600K)
(3) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{s}) = \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{s})$	$-19.31 + 0.0049T$ (298~1000K)
(4) $2/3\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) = 1/3\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$63.57 - 0.1585T$ (298~480K)
(5) $2/3\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) = 1/3\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$57.14 - 0.1568T$ (298~480K)

据表 2 作出  $\text{Al}(\text{OH})_3$  热分解过程主要反应的标准吉布斯自由能图, 如图 2 所示。

由图 2 可知,  $\gamma\text{-AlOOH}$  在  $283.15^\circ\text{C}$  就能发生分解反应,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  在较低温度下就能转变为  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

#### 4 氧化铝纳米粉的制备与表征

以分析纯  $\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  为原料, 加入氨水, 得到絮状沉淀  $\text{AlOOH}$  (Boehmite), 此沉淀经陈化 24h 后, 用蒸馏水多次洗涤、抽滤, 以除去  $\text{Cl}^-$  离子。用水浴恒温槽  $70\sim 90^\circ\text{C}$  恒温, 并用搅拌器搅拌保持温度均一, 加入少量醋酸, 将  $\text{AlOOH}$  分散成半透明的溶胶。将该溶胶用乙醇冷冻, 然后放入冷冻干燥机的真空容器内, 开启真空装置。经 72h 冷冻干燥, 得到白色  $\text{AlOOH}$  粉料。将其在  $500$ 、 $1100^\circ\text{C}$  煅烧 2h, 分别得到  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  和  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。以 TGA、DTA 和 XRD 研究粉料的物相, 用 BET 和 TEM 测定粉料的粒度, 并采用 JL Disc Centrifuge 测定粉料的粒度分布。

图 3(a) 为  $\text{AlOOH}$  粉料的 TGA 曲线。从此曲线可看出, 样品从  $240^\circ\text{C}$  开始失重, 直至  $500^\circ\text{C}$  恒定。图 3(b) 为  $\text{AlOOH}$  粉料的 DTA 曲线。从 DTA 曲线可知, 样品从室温到  $500^\circ\text{C}$  只有一个吸热峰 ( $285.2^\circ\text{C}$ )。分析图 3 可判定,  $\text{AlOOH}$  粉料热分解生成  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。从 DTA 曲线还可得知,  $\text{AlOOH}$  粉料在  $268.7^\circ\text{C}$  开始失水转化为  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 这与前面热力学分析的结果

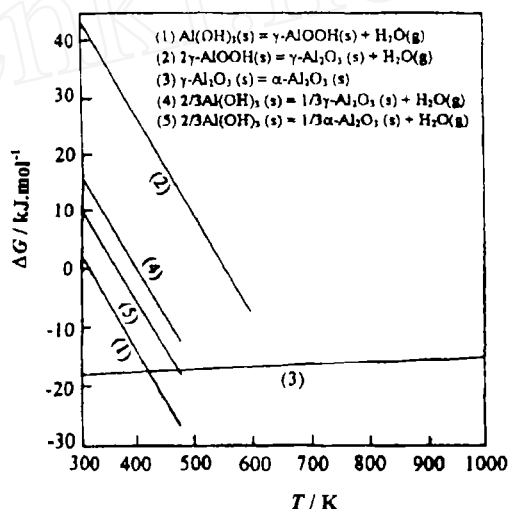


图 2  $\text{Al}(\text{OH})_3$  热分解过程主要反应的标准吉布斯自由能图

Fig. 2 Standard Gibbs energy diagram of main reactions in the process of thermal decomposition of  $\text{Al}(\text{OH})_3$

果 ( 283.15℃ ) 甚为一致. 由于 AlOOH 颗粒甚小, 致使其分解温度比水热法制取的 AlOOH 分解温度提前约 250℃<sup>[6]</sup>.

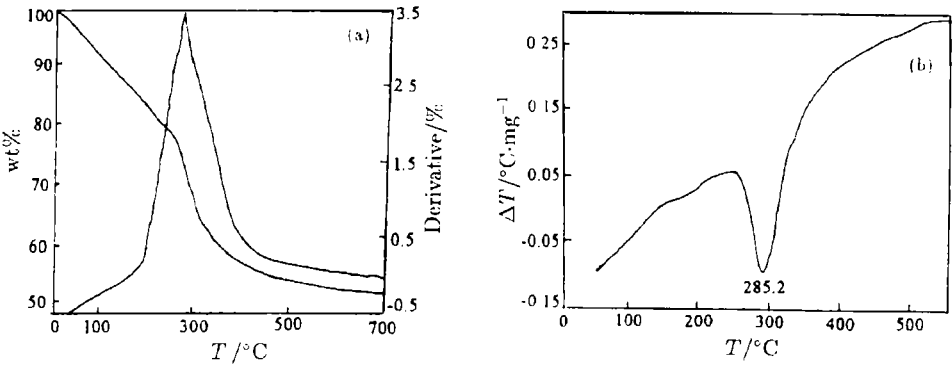


图 3  $\gamma$ -AlOOH 粉体的 TGA(a)、DTA(b) 曲线  
Fig. 3 TGA (a), DTA (b) curves of  $\gamma$ -AlOOH powder

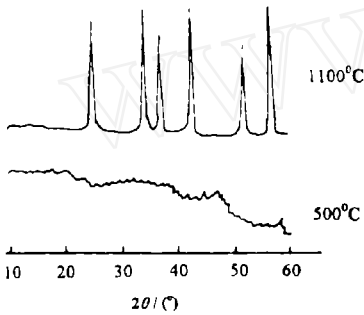


图 4 500 和 1100℃ 下煅烧后  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体的 XRD 图谱  
Fig. 4 X-ray diffraction patterns of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powders after calcination at 500 and 1100℃

图 4 为溶胶 - 冷冻干燥方法制备的 AlOOH 粉料经 500、1100℃ 煅烧后的物相变化. 图中可见, 500℃ 煅烧后无明显晶体峰, 粉料仍为无定形体; 1100℃ 煅烧后为单一的  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的尖锐衍射峰. 有文献报道<sup>[7]</sup>,  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  在 1050℃ 以下是稳定的, 转化为  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的温度在 1050~1500℃ 范围内, 一般工业氧化铝煅烧温度为 1400℃. 与工业氧化铝煅烧温度相比, 由溶胶 - 冷冻干燥方法制备的粉料转变为  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的温度降低约 300℃, 这说明颗粒愈小, 愈容易转变为  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . 这完全符合前面的热力学分析结果 (图 2):  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  在较低温度下就能够转变为  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

表 3  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体的表征  
Table 3 Characterization of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powders

Powder	Specific surface area/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	$d_{\text{BET}}$ /nm	$d_{50}$ /nm	$d_{\text{TEM}}$ /nm	$d_{50}/d_{\text{BET}}$
$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	291.95	6	537	4	89.5
$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	51.21	29	755	25	26.0

图 5 为 AlOOH 粉料 500、1100℃ 煅烧后的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉料的 TEM 照片. 500℃ 煅烧粉料仍为无定形体, 颗粒之间相互团聚, 粒度较小, 平均粒径为 4nm; 1100℃ 煅烧后, 形成了

$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 颗粒之间团聚较少, 颗粒均匀, 粒度较粗, 平均粒径为 25nm.

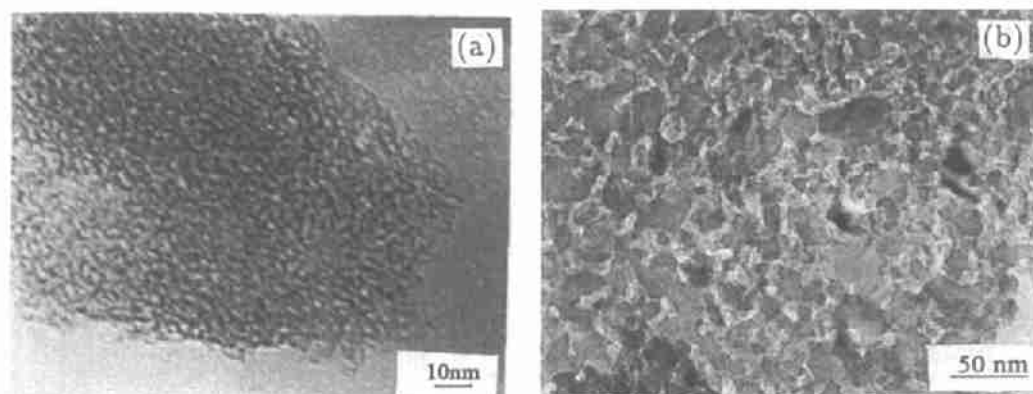


图 5  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (a)、 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (b) 粉体的 TEM 照片

Fig. 5 TEM photographs of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powders (a)  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; (b)  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

图 6 为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体颗粒尺寸分布曲线. 从图中可获得  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  中粒径 ( $d_{50}$ ) 分别为 537 和 755nm.

用 BET 测定  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体的比表面积分别为 291.95 和 51.21  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ . 最后, 把  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体表征结果总结于表 3 中.

从表 3 可以看出, BET 和 TEM 测得 1 次颗粒的平均粒径基本一致, 说明结果可靠.  $d_{50}/d_{\text{BET}}$  为团聚颗粒平均尺寸与 1 次颗粒尺寸的比值, 反应粉体的团聚体尺寸大小<sup>[8]</sup>. 表 3 清楚地表明  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体的团聚体尺寸比  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体的小 3.4 倍.

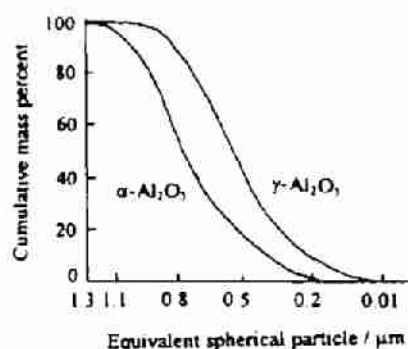


图 6  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体颗粒尺寸分布曲线

Fig. 6 Size distribution curves of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powders by sedimentation technique

## 5 结论

1. 以分析纯  $\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  为原料, 采用溶胶-冷冻干燥法制得了  $\gamma$ - $\text{AlOOH}$  粉料.
2. 在 500、1100 $^{\circ}\text{C}$  下煅烧  $\gamma$ - $\text{AlOOH}$  粉料, 分别得到平均粒径为 6、30 nm 的  $\gamma$ -和  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米粉.
3.  $\text{Al-H}_2\text{O}$  系电位  $\sim\text{pH}$  图和  $\text{Al}(\text{OH})_3$  热分解的热力学分析, 为  $\text{AlOOH}$  溶胶的形成和  $\text{AlOOH}$  粉料的热处理提供了一定的指导作用.

## 参 考 文 献

- 1 Guo J K, Feng C D. *Fabrication and Characterization of Advanced Materials, The Materials Research Society of Korea*, 1995, 1: 227-236
- 2 Varma H K, et al, *J. Am. Ceram. Soc.* 1994, **77** (6): 1597-1600
- 3 余忠清等 (YU Zhong-Qing, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1994, **9** (4): 475-479
- 4 Zeng W M, Chen N Y. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 1997, **7** (2): 34
- 5 Zeng W M, Chen N Y. *J. Materials Sci. Tech.*, 1997, **13** (5): 446
- 6 曾文明. 博士学位论文, 中南工业大学, 1994 年
- 7 史荫庭. 电子陶瓷工艺基. 上海人民出版社, 1975 年
- 8 施剑林. 现代无机非金属材料工艺学. 吉林科学技术出版社, 1993 年

## Synthesis of $\text{Al}_2\text{O}_3$ Nanopowders Using Inorganic Salt and Its Physical Chemistry

ZENG Wen-Ming   CHEN Nian-Yi<sup>†</sup>   GUI Lin-Hua   WANG Jun<sup>\*</sup>  
GAO Lian   GUO Jing-Kun

(State Key Lab of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of  
Ceramics, Chinese Academy of Sciences   Shanghai 200050 China)

<sup>†</sup>(Shanghai Institute of Metallurgy, Chinese Academy of Sciences   Shanghai 200050 China)

### Abstract

Boehmite ( $\gamma\text{-AlOOH}$ ) powder was first prepared by Sol-Freeze Drying method using cheap  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  as raw materials, and then  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  nanopowder with the average diameter of 6nm and  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  nanopowder with the mean diameter of 30nm were obtained by the calcination of the above  $\gamma\text{-AlOOH}$  powder at 500 and 1100°C, respectively. The potential~pH diagrams of Al- $\text{H}_2\text{O}$  system at 25 and 90°C were presented, separately. Thermodynamic analysis of the main reactions in the process of thermal decomposition of  $\text{Al}(\text{OH})_3$  was also made using Temkin-Schwarzman's method and by means of regression analysis. Investigations of the potential-pH diagrams of Al- $\text{H}_2\text{O}$  system and thermodynamic analysis of the thermal decomposition of  $\text{Al}(\text{OH})_3$  provide a certain guide for the formation of boehmite sol and the heat treatment of boehmite powder, respectively.

**Key words** inorganic salt, synthesis,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanopowders, physicochemistry