

非晶态和晶态纳米氧化铝粉的相变与红外光谱*

古堂生 林光明
(中山大学物理系 广州 510275)

摘 要

以铝汞齐为前驱物,采用直接氧化法与室温水解法分别制备了非晶态与晶态纳米 Al_2O_3 粉. 由 XRD 及 DTA 测试结果可知,经 1470K 煅烧后非晶态纳米 Al_2O_3 仅发生 $\gamma \rightarrow \alpha$ 的单一相变,无中间过渡相;而晶态纳米 Al_2O_3 的相变过程为 $\gamma \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$,且相变过程不完全. 测定不同温度煅烧的试样的红外吸收光谱 (IR),给出非晶态纳米 Al_2O_3 、纳米 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和纳米 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的特征 IR 谱. 从非晶态纳米 Al_2O_3 粉低温弛豫与 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶格畸变观点讨论分析上述实验结果.

关键词 纳米 Al_2O_3 , 非晶态, 相变, 红外吸收光谱, 弛豫

1 引言

纳米氧化铝粉是有重要应用前景的陶瓷原料,但是 Al_2O_3 系统除 α (刚玉)相外,还具有多种亚稳同素异形型结构,例如: γ (立方尖晶石)、 δ (四方)、 θ (单斜)、 κ (正交)、 χ (立方)、 β (六方)等. 因此,研究纳米 Al_2O_3 的热稳定性、相变过程有重要的意义. 近年已有一些关于纳米 Al_2O_3 粉和薄膜的相变、热稳定性^[1~3]、红外吸收光谱^[4]和拉曼光谱^[5]等的研究报道,但很少有关于纳米非晶态 Al_2O_3 粉的研究结果. 本研究工作用直接氧化法与室温水解法分别制备了非晶态与晶态两种纳米 Al_2O_3 粉,采用 DTA、XRD、IR 等分析方法对比两种纳米 Al_2O_3 粉的热稳定性、相变过程与键振动特征,讨论非晶态 Al_2O_3 粉的弛豫过程对物理化学性质的影响.

2 实验方法

将 99.5% 的纯铝片放入 0.5% HgCl_2 水溶液中进行表面处理,使表面形成合格的铝汞齐. 再将这些铝片分为两份:一份放入蒸馏水中水解约 24h,生成白色胶状 $\text{Al}(\text{OH})_3$,经 380K 低温烘干后得到部分脱水的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉末;另一份则直接在空气中与氧反应生成疏松的 Al_2O_3 粉,略带兰色. 将水解法与氧化法的产物收集,于 773K 煅烧 0.5h,得到两种纳米 Al_2O_3 微粉(记为 H0 和 O0),随后分别在 800~1500K 范围内不同温度煅烧 2h,得到不同晶粒度和相成分的纳米 Al_2O_3 微粉,试样编号见表 1.

采用美国 PERKIN-ELMER 公司生产的 DTA1700 型分析仪对试样进行差热分析 (DTA),条件为大气气氛,升温速率为 10K/min;采用日本理学 D/max-3A 衍射仪 (Cu 靶) 测定粉末平均晶粒尺寸 d 和相成分,平均晶粒尺寸 d 由 Scherrer 公司^[6] 计算,并扣除仪器宽度;采用美国 Nicolet 公司生产的 FTIR-5DX 型分析仪测定试样的红外吸收光谱 (IR),扫描范围为 4000~400 cm^{-1} .

* 1996 年 11 月 18 日收到初稿, 12 月 30 日收到修改稿

表 1 两组 Al_2O_3 试样的晶粒度和相成分

Table 1 The crystalline diameter and phase of two groups of nano-alumina

Heat treatment	Oxidic method			Hydrolytic method		
	No.	Phase	d/nm	No.	Phase	d/nm
Original	O0	Amorphous		H0	γ	8
873K/2h	O1	Amorphous		H1	γ	10
973K/2h	O2	Amorphous		H2	γ	10
1073K/2h	O3	γ	10	H3	γ	12
1173K/2h	O4	γ	10	H4	$\gamma+\theta$	14
1273K/2h	O5	γ	12	H5	θ +a little α	16
1373K/2h	O6	α	31	H6	α +a little θ	31
1473K/2h	O7	α	100	H7	α	80

3 实验结果与讨论

3.1 热稳定性与相变

图 1 给出了一些试样的 XRD 图谱, 可见水解法获得的是晶态纳米 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 而氧化法获得的是非晶态纳米 Al_2O_3 . 在透射电镜 (TEM) 下观察, 两种方法制得的粉体形貌是很不相同的, 水解法获得的粉体具有近似球状的形态, 而氧化法制得的粉体呈絮状 (纤维状), 与过去的一些报道很不相同^[1,3,7], 图 2 选择性地展示了两个试样的 TEM 照片.

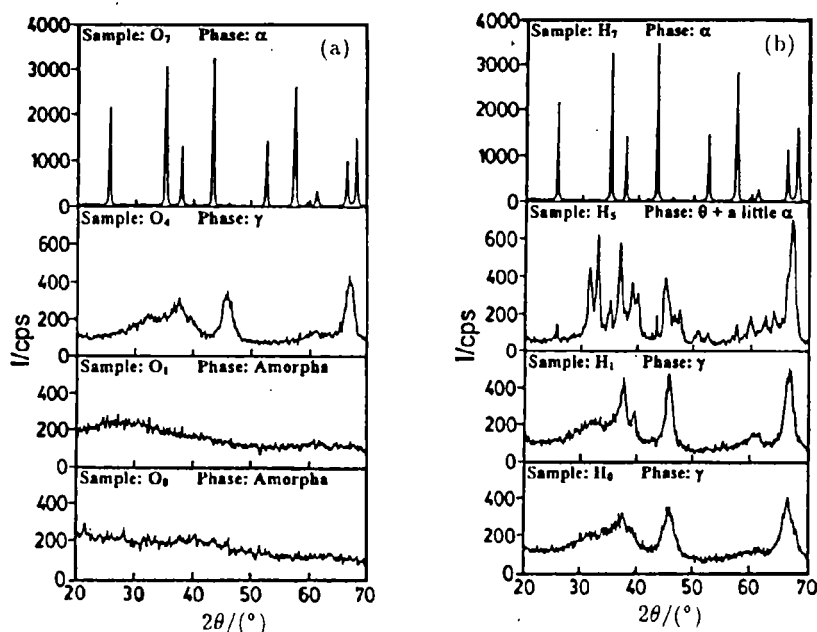
图 1 两种 Al_2O_3 在不同温度阶段的 XRD 图

Fig.1 Comparison of XRD patterns of two kinds of nano-alumina powder

(a) Amorphous Al_2O_3 ; (b) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

表 1 是两种纳米 Al_2O_3 粉在不同温度煅烧后, 由 XRD 确定的平均晶粒尺寸与相成分. 从表中数据可看出两点: (1) 两种试样的晶粒尺寸在温度低于 $T_g=1300\text{K}$ 基本上保持恒定,

但在 T_g 以上则急剧长大, 与一般纳米氧化物粉晶粒长大规律相似; (2) 在 $T \approx T_g$ 处, 氧化法 Al_2O_3 粉的晶粒的生长速率比水解法 Al_2O_3 粉要快, 这可能是因为氧化法 Al_2O_3 粉晶化前的弛豫过程使得晶粒的畸变能降低, 相应缺陷浓度较小, 界面原子迁移的阻力减小, 从而表现出晶粒生长速率较快。

图 3 是两种试样的 DTA 图, 可见两者之间有较大的差别. 结合表 1 分析可知: 对水解法试样, 380K 低温吸热峰 (AB 段) 对应水峰, 而 1150~1390K 的高温峰 (CD 段) 是由两个吸热峰重叠而成; 靠近 1200K 处对应 $\gamma \rightarrow \theta$ 相变, 而 1350K 处则对应 $\theta \rightarrow \alpha$ 相变, 大致在 1400K 完全转变为 α 相 (刚玉). 因此, 整个转变过程是 “ $\gamma \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$ ”. 氧化法试样在经过水峰 (EF 段) 后出现一个宽温区 (550~900K) 的放热峰 (FG 段), 该放热峰对应纳米非晶 Al_2O_3 的弛豫过程, 随后出现的两个峰, 分别对应非晶 $\rightarrow \gamma$ 相变 (HI 段) 与 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变 (IJ 段). 因此纳米非晶 Al_2O_3 的相变过程为 “非晶态 $\rightarrow \gamma \rightarrow \alpha$ ”, $\gamma \rightarrow \theta$ 相变过程受到抑制。

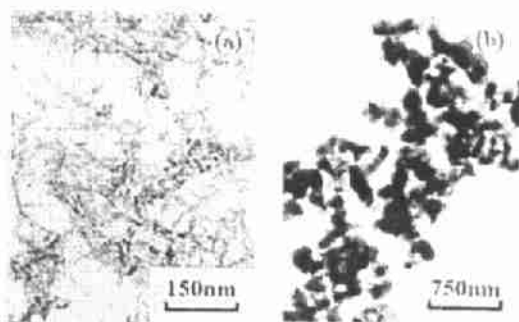


图 2 两种 Al_2O_3 粉的 TEM 照片

Fig.2 TEM photographs of two kinds of nano-alumina powders

(a) Sample O2; Sample H7

图 1 展示了非晶态 Al_2O_3 、 $\gamma-Al_2O_3$ (O3, H3)、 $\theta-Al_2O_3$ (+ 少量 $\alpha-Al_2O_3$) (H5) 和 $\alpha-Al_2O_3$ (O7, H7) 四种相随温度的转变过程. 通常由 $\gamma-Al_2O_3$ 向 $\alpha-Al_2O_3$ 的转变, 中间会出现不同类型的亚稳过渡相. 对于 Al_2O_3 薄膜, 文献 [1] 指出, 在一定制备条件下, $\alpha-Al_2O_3$ 相可以在 $\gamma-Al_2O_3$ 相的特定取向位置成核、长大, 出现简单的 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变. 本工作的实验结果表明, 对非晶态纳米 Al_2O_3 粉, 晶化后产生的 $\gamma-Al_2O_3$ 相, 亦可直接转变为稳定的 $\alpha-Al_2O_3$, 相信与低温弛豫过程键长与键角的调整有关. 对比 O4 与 H1 试样的 XRD 图 (图 1) 可见, 虽然两种试样有大致相同的晶粒尺寸, 但是经弛豫与晶化产生的 γ 相 (220)、(222) 和 (100) 衍射峰出现明显的宽化或分裂, 表明发生了某种畸变 (例如沿 $\langle 100 \rangle$ 方向的切变), 这现象是否有助于 $\alpha-Al_2O_3$ 相的成核值得进一步研究. 有关非晶态纳米 Al_2O_3 粉低温弛豫过程微结构的变化将另文发表.

3.2 红外吸收光谱 (IR)

图 3 是各试样 1200~400 cm^{-1} 波段范围的红外吸收光谱. 当 $T \leq T_g$ 时, 红外光谱表现为宽频带强吸收谱, 而且 Al_2O_3 的晶粒度越小时, 吸收带越宽, 这是由于纳米粉体中高的表面能和界面能造成的 [4]. O2 试样的谱是非晶纳米 Al_2O_3 的特征 IR 谱, 在 500~900 cm^{-1} 波段范围内具有宽散的吸收带, 没有精细结构; 相反颗粒尺寸大致相同的 $\gamma-Al_2O_3$ 相 (O4 和 H2) 与 $\theta-Al_2O_3$ 相 (H5) 的 IR 谱, 虽然也是宽散, 但具有不同程度的精细结构. $\gamma-Al_2O_3$ 具有双峰吸收谱, 而 $\theta-Al_2O_3$ 则是三峰吸收谱. 这可能是由于退火温度还没有达到 T_g 以前, 纳米颗粒中表面态的原子占了大多数, 表面结构在起主导作用, 相成分的改变 (体结构的变化)

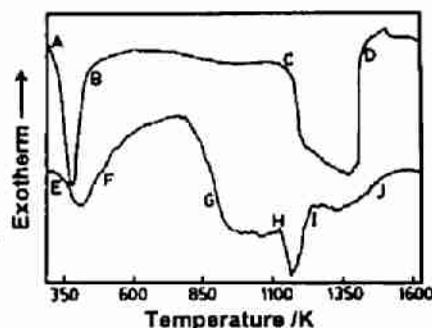


图 3 两种 Al_2O_3 粉的 DTA 图

Fig.3 DTA curves of nano-alumina powders of oxidic method (curve ABCD) and hydrolytic method (curve EFGHIJ)

只使得红外吸收带上的精细结构发生了变化；而非晶态 Al_2O_3 的吸收带上没有精细结构，是由于其体结构（非晶态）是一种亚稳态结构，更加不可能存在单一的、择优的键振动模。

表 2 纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末的红外吸收带的频率

Table 2 Frequencies of infrared absorption bands of nano $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ powders

Producing method	Oxidic method						Hydrolytic method						
Sample No.	O6			O7			H6				H7		
Frequency of band/cm ⁻¹	639	596	449	639	589	442	821	716	639	582	449	589	449
Forbidden mode		f	f		f		f	f			f	f	f

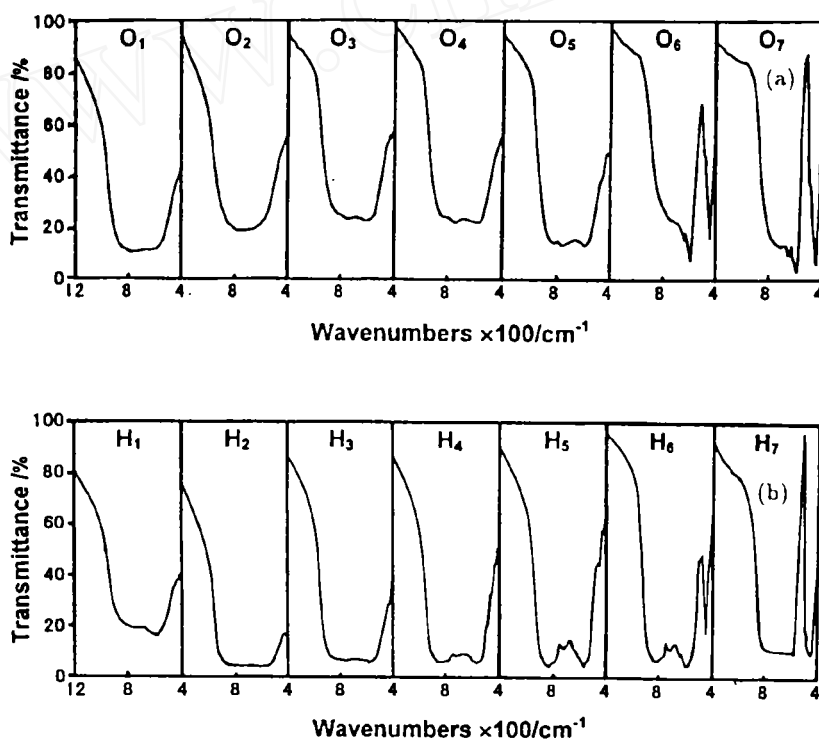


图 4 (a) 氧化法和 (b) 水解法两组试样的红外吸收光谱

Fig.4 Infrared absorption spectra of nano- Al_2O_3 prepared by oxidic (a) and hydrolytic (b) methods

对比 O7 与 H7 的 IR 谱可看到：即使经过 1400K 以上的高温处理，水解法得到的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的吸收谱还是表现为一个比较宽的分布，而氧化法得到的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的吸收谱却明显窄得多、尖锐得多。这个结果同样表明氧化法 Al_2O_3 在经过相同的高温处理后，其晶粒生长速度较快，晶粒尺寸较大，晶粒内的畸变能较低（即缺陷浓度相对较低），这与 X 射线衍射谱测试的结果是相一致的。O7 试样的谱是典型的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 IR 谱，说明非晶态纳米 Al_2O_3 粉在加热至 1400K 时已完全转变为单相的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ；相反，由水解法制备的晶态纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在同样温度下，可能还含有少量的 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (H7)，少量的 θ 相虽然在 XRD 图上未能反映，但其 IR 图则与单相 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 明显不同。

在测得的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 红外吸收谱上，我们观察到了禁止模式的出现。表 2 列出了两种纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末的红外吸收带的频率，表中用“f”标示的频率为禁止模式（forbidden mode）。对 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 单晶或微米级多晶体，通常的红外激活振动模有六个，分别为 637、568、442、385、

585 和 400cm^{-1} , 此外由于晶格畸变还可能出现一些禁止振动模 (例如: 448 、 598cm^{-1})^[4,8]. Barker^[8] 等人指出, 这些模式可能是 Al 晶格产生的, 由于纳米颗粒中存在很高的畸变能, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结构中氧三角的畸变导致在红外吸收谱上出现了与这些禁止模式相对应的吸收带. 表 2 的数据表明, 对氧化法制得的试样其 IR 谱以正常振动模为主, 而对水解法试样, 则以禁止模式为主 (例如 H7). 这与试样制备方法, 特别是相变经历有密切关系, 说明低温弛豫过程有助于获得单一的畸变程度较少的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相.

4 结论

以铝汞齐为前驱物, 采用室温水解法和直接氧化法分别获得晶态和非晶态纳米 Al_2O_3 粉. 经 1470K 退火后, 晶态纳米 Al_2O_3 粉发生 $\gamma \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$ 相变, θ 相为 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变的过渡相; 非晶态纳米 Al_2O_3 的相变过程为单一的 $\gamma \rightarrow \alpha$ 转变, $\gamma \rightarrow \theta$ 相变被抑制, 即由低温弛豫后形成的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 可以直接转变为稳定的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相. 和水解法制备的晶态纳米 Al_2O_3 粉不同, 氧化法制备的非晶态纳米 Al_2O_3 粉的 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变阻力较小, 相变过程较完全, 而且相变最终产物 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 具有较少的畸变, 其红外吸收光谱中较少出现禁止振动模.

参 考 文 献

- 1 Chou T C, Adamson D, Mardinly J, et al. *Thin Solid Films*, 1991, 205: 131.
- 2 夏长荣, 王大志, 彭志坤, 孟广耀. 无机材料学报, 1994, 9 (4): 437.
- 3 施尔畏, 仲维卓, 怀 顺, 王爱民, 冯楚德. 无机材料学报, 1992, 7 (3): 300.
- 4 Mo C, Yuan Z, Zhang L, Xie C. *NanoStructured Mater.*, 1993, 2: 47.
- 5 Doss J, Zallen R. *Phys. Rev.*, 1993, 48 (21): 15626.
- 6 李树棠. 晶体 X 射线衍射学基础, 冶金工业出版社, 1990.
- 7 Paul A, Buining, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1990, 73 (8): 2385.
- 8 Barker S. Jr. *Phys. Rev.*, 1963, 32: 1474.

Phase Transformation and Infrared Absorption Spectra of Amorphous and Crystalline Nano- Al_2O_3 Powder

GU Tangsheng LIN Guangning

(Department of Physics, Zhongshan University Guangzhou 510275 China)

Abstract

Amorphous and crystalline nano- Al_2O_3 powders prepared by directly oxidic method and room-temperature hydrolytic method, using aluminium amalgam as precursors, were characterized by XRD, TEM and DTA. It was found that the amorphous nano- Al_2O_3 powder only underwent $\gamma \rightarrow \alpha$ transformation having no transition phase, and the transformation process of crystalline nano- Al_2O_3 powder is $\gamma \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$ and incomplete. The IR measurements were performed and the characteristic IR spectra of amorphous nano- Al_2O_3 nano $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and nano $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ were obtained. The above results were analyzed and discussed from viewpoints of low-temperature relaxation of amorphous nano- Al_2O_3 powder and lattice distortion of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Key words nano- Al_2O_3 powder, amorphous, phase transformation, IR spectra, relaxation