

文章编号: 1000-324X(2005)03-0755-04

燃烧法合成的纳米  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶格热膨胀系数研究储刚<sup>1,2</sup>, 翟秀静<sup>2</sup>, 符岩<sup>2</sup>, 吕子剑<sup>2,3</sup>, 毕诗文<sup>2</sup>

(1. 辽宁石油化工大学分析测试研究中心, 抚顺 113001; 2. 东北大学材料与冶金学院, 沈阳 110004; 3. 中国铝业股份有限公司河南分公司, 郑州 450041)

**摘要:** 采用动态高温粉晶 X 射线衍射技术, 对燃烧法合成的纳米  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  从室温到 1100°C 之间的晶格热膨胀系数进行了测定. 实验结果表明: 在测试温度范围内, 纳米  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的晶胞参数与温度呈线性关系. 燃烧法合成的纳米  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的晶胞参数随温度的变化符合关系式:  $\Delta a/(a_0 \Delta T) = 7.27 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 、 $\Delta c/(c_0 \Delta T) = 7.50 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  和  $\Delta V/(V_0 \Delta T) = 21.92 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ .

**关键词:**  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 纳米粉; 燃烧合成; 晶格热膨胀系数; 动态高温粉晶 X 射线衍射

**中图分类号:** TQ 174, O 72 **文献标识码:** A

## 1 引言

纳米级  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  是重要的结构陶瓷、功能陶瓷和生物陶瓷材料<sup>[1~3]</sup>, 应用范围广. 目前, 制备纳米  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的方法很多, 主要有沉淀法, 电子束照射法, 溶胶-凝胶法和相转移法. 电子束照射等物理法可直接生成纳米  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 但设备投资大, 同时收率低, 造成成本高. 而沉淀法等湿法大部分都有一个明显的弱点, 即必须首先合成  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , 再在 1250°C 晶相转型制备成  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . 转型过程中会造成粒度发生变化, 往往由纳米级转变为微米级. 近年来的研究表明, 采用金属硝酸盐与某些有机物在一定条件下发生自蔓延反应 (也称燃烧合成), 在相对低的温度下直接合成目标产物<sup>[4,5]</sup>. 燃烧合成工艺简单、节能. 本文采用这种方法制备了纳米  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体. XRD 分析表明粉体为  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  相, TEM 分析证明粉体粒度为 60~80nm, 球形体和类球形. 但对其重要性质之一的晶格膨胀系数的研究却未见报道, 而目前通用的测量材料膨胀系数的方法为膨胀仪法<sup>[6]</sup>, 由于要求被测样品为固体型材, 而无法对粉体材料进行测定, 故本文采用动态高温 X 射线粉晶衍射技术, 遵循热膨胀系数的定义<sup>[7,8]</sup>, 对燃烧法合成的纳米  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体从室温到 1100°C 之间进行了 XRD 分析, 计算不同温度下  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  样品的晶胞参数, 在此基础上得到了  $a$  轴和  $c$  轴方向上的晶格膨胀系数和晶胞体积膨胀系数.

## 2 实验部分

## 2.1 实验原料及仪器

实验原料:  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  均为分析纯.

实验仪器: D/max-RB 型转靶 X 射线衍射仪 (日本理学电机公司), 动态高温衍射附件 (室温 ~1500°C).

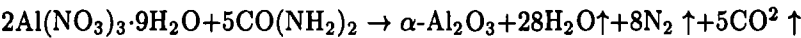
2.2 纳米  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  燃烧法合成

收稿日期: 2004-04-02, 收到修改稿日期: 2004-06-23

基金项目: 国家自然科学基金 (50174016)

作者简介: 储刚 (1963-), 男, 博士研究生, 高级工程师. E-mail: chugang@126.com.

实验中用硝酸铝和尿素合成  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的化学反应方程式为：



实验结果表明燃烧合成制备纳米  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  合适的原料摩尔比为： $n(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) : n(\text{CO}(\text{NH}_2)_2) = 1 : 2.5$ ，溶液的 pH 值为 3.5，燃烧合成的点火温度为  $750^\circ\text{C}$  时，可得到结晶比较完整的纳米  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粉体。其 XRD 谱图见图 1，谱峰与 JCPDS 的 10-173 标准数据一致。用于高分辨电镜观察的透射电镜为 Philips Em400T，加速电压为 300kV，图 2 为纳米  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的透射电镜照片，粒度为 60~80nm，形貌为球形。

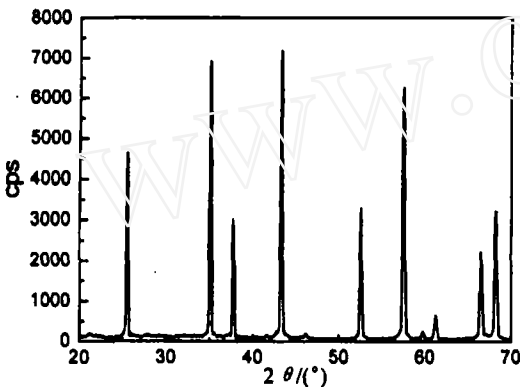


图 1 燃烧法合成的纳米  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的 XRD 图谱  
Fig. 1 X-ray diffraction patterns of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  nanoparticles synthesized by combustion methods

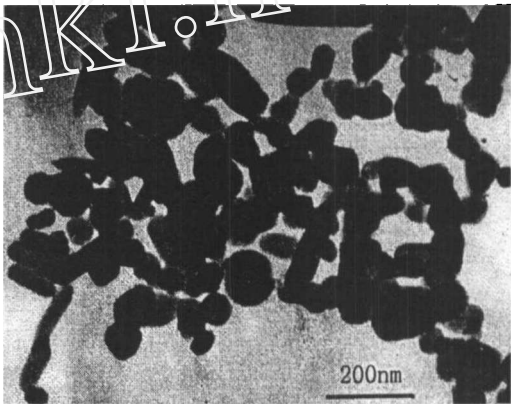


图 2 燃烧法合成的纳米  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的透射电镜照片  
Fig. 2 TEM micrographs of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  nanoparticles synthesized by combustion methods

2.3 晶格热膨胀系数的测定

2.3.1 测定条件

用日本理学 D/max-RB 型 12kW 转靶 X 射线衍射仪测定衍射数据，CuK $\alpha$  辐射，闪烁

表 1 部分衍射峰的  $d$  值 (nm) 随温度的变化数据

Table 1 Experimental results of  $d$  values of part diffraction peaks at different temperatures

$hkl$	$d/\text{nm}$						
	$15^\circ\text{C}$	$100^\circ\text{C}$	$300^\circ\text{C}$	$500^\circ\text{C}$	$700^\circ\text{C}$	$900^\circ\text{C}$	$1100^\circ\text{C}$
012	0.34813	0.34838	0.34862	0.34946	0.34968	0.35095	0.35163
104	0.25501	0.25509	0.25537	0.25544	0.25616	0.25646	0.25708
110	0.23779	0.23810	0.23822	0.23858	0.23873	0.23983	0.24001
113	0.20845	0.20860	0.20905	0.20908	0.20951	0.20981	0.21034
116	0.16015	0.16023	0.16047	0.16066	0.16101	0.16123	0.16153
214	0.14050	0.14051	0.14072	0.14086	0.14112	0.14143	0.14165
300	0.13742	0.13743	0.13776	0.13781	0.13798	0.13836	0.13852

计数器前加石墨弯晶单色器，管压：40kV，管流：100mA，测角仪半径=185mm，光阑系统为 DS=SS=1 $^\circ$ ，RS=0.15mm。每个样品填入高温炉试样架中，表面用光滑的平板玻璃压实。采用  $\theta$ - $2\theta$  步进扫描方式，步长 0.01 $^\circ$ ，扫描速度为 1 $^\circ(2\theta)/\text{min}$ ，为了得到较为精确的  $d$  值，在程序升温前在待测样品中混入 20% 的 Si 粉内标相进行 XRD 测定，取得对待测物相的谱线误差修正值。纯待测样测定的升温速度为  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ ，测定样品在室温、100、300、500、

700、900 和 1100°C 条件下保温 0.5h 后  $2\theta$  值位于 20~70° 之间的 XRD 谱. 得到的谱图经计算机处理并对谱线进行误差修正, 得到各衍射峰的角度 ( $2\theta$ ) 和晶面间距数据 ( $d_{hkl}$ ), 表 1 为部分衍射峰的  $d$  值随温度的变化数据.

### 2.3.2 测定原理

X 射线分析表明,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  属六方晶体结构. 对于六方晶体系, 面间距与晶胞参数的关系为 [9]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{h^2 + h \cdot k + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (1)$$

其中  $d_{hkl}$  为某衍射谱线对应衍射晶面 ( $hkl$ ) 的晶面间距,  $hkl$  为晶面指数,  $a$ 、 $c$  为晶胞参数. 晶胞参数的测定采用 X 射线衍射外推法 [10]. 根据热膨胀系数的定义,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  晶胞的  $a$ 、 $c$  轴方向上的线膨胀系数  $\alpha_T^a$ 、 $\alpha_T^c$  为:

$$\alpha_T^a = \frac{a - a_0}{a_0(T - T_0)} = \frac{\Delta a}{a_0 \Delta T} \quad (2)$$

$$\alpha_T^c = \frac{c - c_0}{c_0(T - T_0)} = \frac{\Delta c}{c_0 \Delta T} \quad (3)$$

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  晶胞体积为  $V = \frac{\sqrt{3}a^2c}{2}$ , 其晶胞体积的膨胀系数为:

$$\alpha_T^V = \frac{V - V_0}{V_0(T - T_0)} = \frac{\Delta V}{V_0 \Delta T} \quad (4)$$

式 (2)、(3) 和 (4) 中的  $a_0$ 、 $c_0$  和  $V_0$  分别为室温  $T_0$  时的晶胞参数和晶胞体积,  $a$ 、 $c$  和  $V$  分别为对应温度  $T$  时的晶胞参数和晶胞体积.

## 3 结果和讨论

从本质上讲, 晶体材料的体积和线性尺寸随温度的变化与晶体的结构密切相关, 任何给定晶体的比容随温度的升高而增加, 并且晶体趋于变得更加对称. 体积和线性尺寸随温

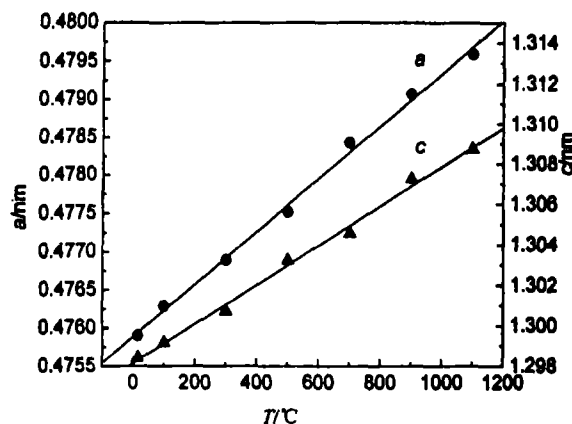


图 3 晶胞常数计算值与温度之间的关系

Fig. 3 Relating curve of lattice parameter with temperature

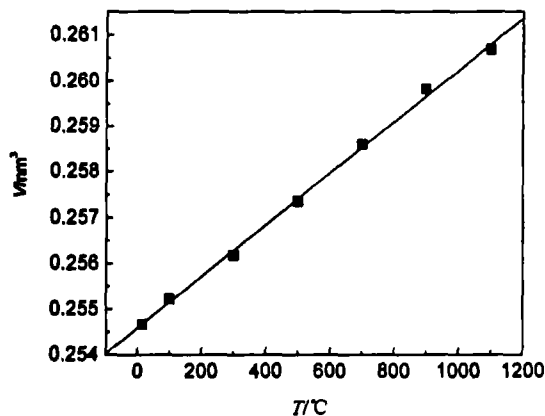


图 4 晶胞体积计算值与温度之间的关系

Fig. 4 Relating curve of lattice volume with temperature

度的升高, 主要由原子围绕某一平衡位置振动时振幅加大而引起. 温度升高, 原子点阵能增加, 在平衡能量位置之间振动的振幅加大, 导致原子间距加大, 从而产生了相应的点阵膨胀.

从表 1 的 X 射线衍射结果可以发现: 随着温度的上升, 各衍射峰的位置 ( $2\theta$ ) 逐渐向低角方向移动, 并在此基础上, 计算了样品在不同温度下的晶胞常数, 从计算结果可以发现, 随着温度的上升, 晶胞参数值逐步增加, 样品的  $a$ 、 $c$  以及  $V$  与温度 ( $T$ ) 之间呈较明显的线性关系, 如图 3、4.

根据晶胞参数与温度之间的关系和式 (2)、(3) 和 (4), 经曲线拟合, 可以得到  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的晶格热膨胀系数:  $\Delta a/(a_0\Delta T)=7.27\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 、 $\Delta c/(c_0\Delta T)=7.50\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  和  $\Delta V/(V_0\Delta T)=21.92\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ . 由于纳米级  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  是重要的结构陶瓷、功能陶瓷和生物陶瓷材料, 相应地要求与其复合的功能材料的热膨胀性能与之匹配, 以免使用过程中由于材料之间的热膨胀性能差异而导致相互剥离, 影响器件的性能. 从测定结果可以看出, 忽略粉末样品的择优取向的影响,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的  $a$  和  $c$  轴方向的平均线热膨胀系数相近, 说明其无取向性膨胀.  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的晶胞常数  $a$ 、 $c$  以及晶胞体积  $V$  与温度之间明显的线性关系, 可以认为在上述试验温度区间样品未发生明显的相变或结构转变.

#### 4 结论

在测试温度范围内,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的晶胞参数的变化与温度呈线性关系. 在室温至  $1100^\circ\text{C}$  范围内未发现样品有明显的相变或结构转变. 得到的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的晶格热膨胀系数分别为  $\Delta a/(a_0\Delta T)=7.27\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 、 $\Delta c/(c_0\Delta T)=7.50\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  和  $\Delta V/(V_0\Delta T)=21.92\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ .

#### 参考文献

- [1] 张立德. 材料导报, 2001, 15 (7): 2-5.
- [2] 钟盛文, 焦永斌, 叶雪均, 等 (ZHONG Sheng-Wen, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2001, 16 (3): 572-576.
- [3] 李继先, 孙旭东等. 材料研究学报, 1998, 12 (1): 105-107.
- [4] 王志强, 马铁成. 硅酸盐通报, 2000, 19 (5): 28-31.
- [5] 张剑光, 张明福, 韩杰才. 材料工程, 2001, (7): 40-42.
- [6] Lyon K G, Salinger G L, Swenson C A, et al. J. Appl. Phys., 1977, 48 (3): 865-868.
- [7] Lager G A, Jorgensen J D, Rotella F J. J. Appl. Phys., 1982, 53 (10): 6751-6756.
- [8] 储刚, 翟秀静, 毕诗文, 等. <<化学通报>> 网络版 (Chemistry Online), 2004, 67 (3): w22.
- [9] 南京大学地质学系矿物岩石教研室. 粉晶 X 射线物相分析. 北京: 地质出版社, 1980. 103-110.
- [10] 储刚, 黄继亮. 计算机与应用化学, 1995, 12 (1): 72-76.

### Lattice Thermal Expansion Coefficients of Combustion Synthesized $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Nanoparticles

CHU Gang<sup>1,2</sup>, ZHAI Xiu-Jing<sup>2</sup>, FU Yan<sup>2</sup>, LÜ Zi-Jian<sup>2,3</sup>, BI Shi-Wen<sup>2</sup>

(1. Research Centre of Analysis and Test, Liaoning University of Petroleum & Chemical Technology, Fushun 113001, China; 2. School of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China; 3. Henan Branch China Aluminium, Zhengzhou 450041, China)

**Abstract:** The  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  nanoparticles were prepared by the combustion synthesis method, The lattice parameters of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  were determined by XRD at temperatures ranging from room-temperature to  $1100^\circ\text{C}$ , the thermal expansion coefficients of  $\Delta a/a_0$ ,  $\Delta c/c_0$  and  $\Delta V/V_0$  per  $^\circ\text{C}$  of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  lattice were  $7.27\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ,  $7.50\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  and  $21.92\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  respectively.

**Key words**  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; nanoparticles; combustion synthesis; lattice thermal expansion coefficients; dynamic high temperature powder XRD