

文章编号: 1001-2486(2002)04-0025-04

溶胶—凝胶法合成氧化铝—氧化硅纳米粉<sup>\*</sup>

马青松, 简科, 陈朝辉, 郑文伟

(国防科技大学航天与材料工程学院, 湖南长沙 410073)

摘要: 以  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$  为原料, 用溶胶—凝胶法合成出比表面积为  $189.6 \text{ m}^2/\text{g}$  的  $\gamma$  相氧化铝粉, 平均粒径约为  $9 \text{ nm}$ 。以铝溶胶和硅溶胶为原料, 用溶胶—凝胶法合成出反应活性高的  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  复合粉体。该粉体在  $1300^\circ\text{C}$  煅烧后转变为莫来石。

关键词: 氧化铝; 莫来石; 纳米; 溶胶—凝胶

中图分类号: TQ174.1 文献标识码: A

## Synthesis of Alumina-silicon Dioxide Nanopowders via Sol-gel Process

MA Qing-song, JIAN Ke, CHEN Zhao-hui, ZHENG Wen-wei

(College of Aerospace and Materials Engineering, National Univ. of Defense Technology, Changsha 410073, China)

**Abstract:**  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  nanopowder whose specific surface area and average particle diameter is  $189.6 \text{ m}^2/\text{g}$  and about  $9 \text{ nm}$ , respectively, is synthesized via sol-gel process using  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$  as starting materials. Active  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  composite powder is synthesized via diphasic sol-gel process using  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sol. After having been calcined at  $1300^\circ\text{C}$  for an hour,  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  composite powders transforms to mullite.

**Key words:** alumina; mullite; nanometer; sol-gel

氧化铝 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 和莫来石 ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) 陶瓷不仅力学性能优秀, 而且具有独特的电学和光学性能, 在高温结构、电子、光学等领域有广阔的应用前景, 日益受到人们的重视<sup>[1]</sup>。

粉体原料质量对陶瓷的制备与性能有重要影响。溶胶—凝胶 (sol-gel) 工艺不但可制备粒径细、烧结活性高的粉体, 降低结构陶瓷的烧结温度, 而且所得粉体纯度高, 满足功能陶瓷对原料纯度的要求。另外, sol-gel 工艺也是制备两相粒子均匀分布复合粉体的有效手段。目前, 常用的制备  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体的 sol-gel 过程为<sup>[2,3]</sup>: 无机盐或醇盐溶液加入氨水使其沉淀, 然后加入硝酸使沉淀胶溶得到溶胶, 干燥后得到凝胶。此过程存在制备时间长、平均粒径较大等不足<sup>[2]</sup>。借鉴前人经验<sup>[4]</sup>, 本文以氯化铝、六次甲基四胺和硅溶胶为原料, 用 sol-gel 工艺制备纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  粉体。

## 1 实验

## 1.1 原料

氯化铝 ( $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ): 分析纯, 白色结晶, 溶于水。六次甲基四胺 ( $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ ): 分析纯, 白色结晶, 溶于水。硅溶胶: 乳白色半透明液体,  $\text{SiO}_2$  含量为  $20.04 \text{ wt}\%$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  含量为  $0.094 \text{ wt}\%$ , 胶体粒子的平均粒径为  $10 \text{ nm}$ 。

## 1.2 实验过程

用蒸馏水作溶剂, 分别将  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$  配成  $2 \text{ mol/L}$  的水溶液。量取  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶液倒于烧杯中, 在搅拌的同时缓慢滴加适量  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$  溶液。然后继续搅拌  $20 \text{ min}$  即得透明的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  溶胶。在此基础上, 按莫来石的化学组成再滴加适量硅溶胶, 然后继续搅拌  $20 \text{ min}$  即得  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  双相溶胶。这两种溶胶在  $50^\circ\text{C}$  水中加热  $30 \text{ min}$  即可凝胶。凝胶在  $120^\circ\text{C}$  干燥  $12 \text{ h}$  后, 在  $600^\circ\text{C}$  空气中处理  $3 \text{ h}$  得到粉体。 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  复合粉体在  $1000^\circ\text{C}$ 、 $1100^\circ\text{C}$ 、 $1200^\circ\text{C}$ 、 $1300^\circ\text{C}$  空气中处理  $1 \text{ h}$  后进行 XRD 测

\* 收稿日期: 2002-03-10  
基金项目: 国家部委预研基金资助项目  
作者简介: 马青松 (1975-), 男, 博士生。

试。

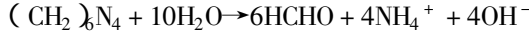
### 1.3 性能测试

利用 Monosorb 吸附仪测量粉体的比表面积。利用 Nicolet Avatar - 360 傅立叶红外光谱仪测定煅烧后粉体的红外光谱。采用 Siemens D - 500 全自动 X 射线衍射仪表征粉体的物相, Cu 靶, 步宽  $0.02^\circ$ , 扫描速度  $4^\circ/\text{min}$ 。采用 Rigaku Thermoflex 热分析仪测定凝胶在空气中的 TG 曲线, 升温速度  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉的制备与表征

$(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$  在室温下分解程度很小, 水溶液 pH 值约为 8。温度升高, 发生如下分解反应:



这是一个吸热反应, 其反应速度随温度升高迅速增加。所以, 可在室温下将适量  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$  水溶液与  $\text{AlCl}_3$  水溶液均匀混合得到透明溶胶而不发生沉淀。随着温度升高,  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$  分解加剧, 释放出大量  $\text{OH}^-$ , 使  $\text{AlCl}_3$  水解。水解形成的胶粒均匀长大到一定尺寸时即形成凝胶。从凝胶的 TG 曲线

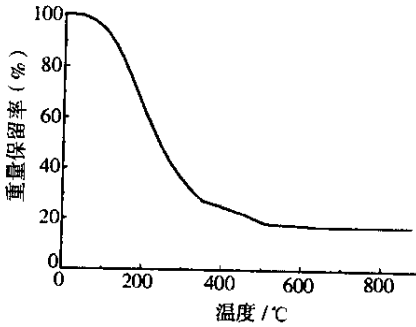


图1  $\text{Al}_2\text{O}_3$  凝胶的 TG 曲线

Fig.1 TG curve of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gel

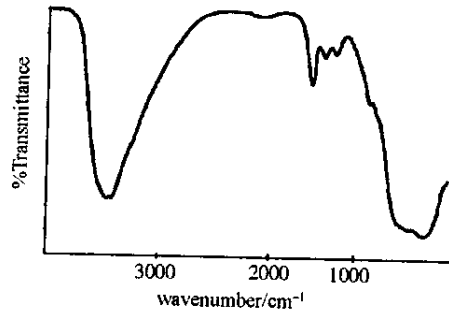


图2  $\text{Al}_2\text{O}_3$  凝胶 600°C 处理后的 IR 光谱

Fig.2 IR spectrum of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gel after calcination at  $600^\circ\text{C}$

(见图1) 可看出,  $600^\circ\text{C}$  以后基本没有失重。凝胶在  $600^\circ\text{C}$  处理 3h 后得到白色粉体, 其红外光谱如图2所示。  $3400\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为  $\text{H}_2\text{O}$  的特征峰,  $1630\text{cm}^{-1}$  处和  $600\text{cm}^{-1}$  左右的吸收峰属于  $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$  的特征峰<sup>[5]</sup>。除此之外没有其它明显的吸收峰, 表明此时已没有有机物残余。XRD 测试表明(图3), 所得粉体为  $\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ 。粉体的比表面积经测定为  $189.6\text{m}^2/\text{g}$ 。假设粉体粒子接近球形, 则有:

$$m = \frac{1}{6} \pi d^3 \rho N \quad s = \pi d^2 N$$

其中:  $m$  为粉体质量;  $d$  为粉体粒子直径;  $\rho$  为  $\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$  的密度;  $N$  为粉体粒子个数;  $s$  为质量为  $m$  的粉体的表面积。粉体比表面积为  $S_{\text{BET}} = \frac{s}{m} = \frac{6}{\rho d}$ , 由此, 可推导出粉体的平均粒径  $d = \frac{6}{\rho S_{\text{BET}}}$ 。  $\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$  的密度为  $3.42 \sim 3.62\text{g}/\text{cm}^3$ <sup>[11]</sup> 取其平均值  $3.52\text{g}/\text{cm}^3$ , 则所得  $\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体的平均粒径大约为  $9\text{nm}$ 。

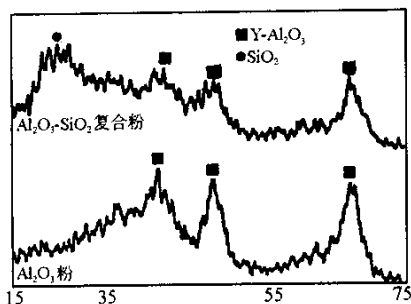
图3 Sol-gel法制得的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 粉的XRD图谱

Fig.3 XRD patterns of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  powders prepared by Sol-gel

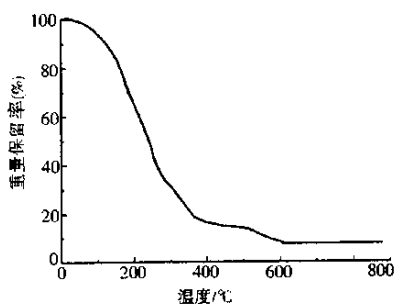
图4  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 双相凝胶的TG曲线

Fig.4 TG curve of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  diphasic gel

## 2.2 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 复合粉体制备及莫来石合成

图4是 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 双相凝胶的TG曲线,可看出在 $600^\circ\text{C}$ 以后没有失重。 $600^\circ\text{C}$ 处理3h后所得粉体的红外光谱见图5,它比图2只多出 $1120\text{cm}^{-1}$ 处的Si-O吸收峰。在XRD图谱(图3)中,存在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{SiO}_2$ 的衍射峰。 $\gamma$ 形态的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 属于不稳定态,其峰形也不尖锐,说明它的结晶度较低。 $\text{SiO}_2$ 衍射峰很微弱,表明 $\text{SiO}_2$ 的结晶度也很低,再加上两者的粒径都很小,所以 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 复合粉体具有较高的反应活性。图6是不同温度煅烧后复合粉体的XRD图谱。可以看出,  $1200^\circ\text{C}$ 时出现了明显的莫来石衍射峰,半定量分析测得此时莫来石相的相对含量已达到47.5%。温度升高到 $1300^\circ\text{C}$ 时, XRD图谱中全部为莫来石的衍射峰,而且峰形很尖锐,表明此时 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 复合粉体全部转化生成了结晶程度很高的莫来石。相比于用 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作原料时的莫来石化温度( $\sim 1600^\circ\text{C}$ )<sup>[6]</sup>,本文合成的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 复合粉体由于具有较高的反应活性,从而大大降低了莫来石化温度( $1300^\circ\text{C}$ )。

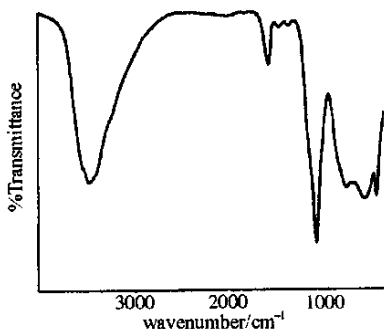
图5  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 双相凝胶 $600^\circ\text{C}$ 处理后的IR光谱

Fig.5 IR spectrum of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  diphasic gel after calcination at  $600^\circ\text{C}$

## 3 结论

(1)以 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ 为原料,采用sol-gel工艺制备出比表面积为 $189.6\text{m}^2/\text{g}$ 的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉,平均粒径约 $9\text{nm}$ 。

(2)以铝溶胶和硅溶胶为原料,采用sol-gel工艺制备出反应活性较高的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 复合粉体。该粉体在 $1300^\circ\text{C}$ 煅烧后可获得结晶程度很高的莫来石粉。

## 参考文献：

- [1] 江东亮. 精细陶瓷材料[M]. 北京:中国物资出版社, 2000.  
 [2] 夏长荣, 唐晔, 杨萍华等. PVA修饰的溶胶凝胶法制备 $\gamma$ 氧化铝超滤膜[J]. 材料研究学报, 1999; 13(3): 279-283.

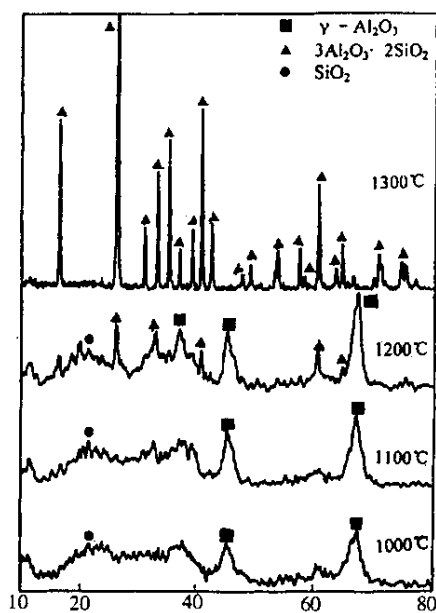


图 6  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  粉在不同温度煅烧后的 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  powders after calcination at different temperatures

- [ 3 ] Kurokawa Y, Suga T, Nakata S et al. Transparent alumina films derived from two source of  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and aluminium iso-propoxide by sol-gel method [ J ]. J Mater Sci Lett, 1998; 17 ( 4 ): 275 - 278.
- [ 4 ] 张大海, 杨辉, 余瑞莲等. 无机盐先驱体溶胶-凝胶法制备 50%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 50%  $\text{ZrO}_2$  细晶复相陶瓷 [ J ]. 硅酸盐学报, 1997; 25 ( 5 ): 594 - 597.
- [ 5 ] Colomban Ph. Structure of oxide gels and glasses by infrared and raman scattering [ J ]. J Mater Sci, 1989; 24 ( 8 ): 3002 - 3010.
- [ 6 ] Sacks M D, Bozkurt N, Scheiffele G W. Fabrication of mullite and mullite - matrix composites by transient viscous sintering of composite powders [ J ]. J Am Ceram Soc, 1991; 74 ( 10 ): 2428 - 2437.



