

# 水热盐溶液卸压法制备氧化物粉体\*

李汶军 施尔畏 郑燕青 王步国 殷之文

(中国科学院上海硅酸盐研究所 上海 200050)

## 摘 要

本文采用一种新的水热粉体制备方法-水热盐溶液卸压法,制得了 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉体、 $\text{AlO}(\text{OH})$ 纤维以及 $\text{ZrO}_2$ 和 $\text{AlO}(\text{OH})$ 复合氧化物粉体.发现以 $1\text{mol/L Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶液作为前驱物, $0.2\text{mol/L Fe}(\text{NO}_3)_3$ 为添加剂,在 $300^\circ\text{C}$ 可制得 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉体.以 $1\text{mol/L Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶液为前驱物, $1\text{mol/L KBr}$ 为添加剂,在 $350^\circ\text{C}$ 可制得长径比为13:1的 $\text{AlO}(\text{OH})$ 纤维.当采用 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{ZrOCl}_2$ 溶液为前驱物, $\text{Zr/Al}$ 的比例为1:3时,在 $240^\circ\text{C}$ 可制得纤维状 $\text{AlO}(\text{OH})$ 颗粒和球形 $\text{ZrO}_2$ 颗粒的复合氧化物粉体.

关键词 水热法,粉体,纤维

分类号 TF 123

## 1 引言

水热法<sup>[1]</sup>是一种材料制备和研究的湿化学方法.已在单晶、薄膜以及粉体的制备等领域得到了广泛的应用.水热法制备陶瓷粉末是近十年发展起来的,由于水热法制备的粉体具有晶粒发育完整、晶粒粒径小且分布均匀、无团聚、分散性好、不需煅烧处理等特点,常被用来制备氧化物超细粉末,如PZT、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 等.氧化铝是一种优质结构陶瓷材料,由于具有耐高温、抗腐蚀和高硬度等特性已在工业中得到广泛应用.但是 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉体的水热合成温度在 $400^\circ\text{C}$ 以上,对高压釜耐压要求比较高<sup>[2]</sup>. $\text{AlO}(\text{OH})$ 纤维是一种重要的化工原料,常被用作催化剂载体<sup>[3]</sup>.1959年Bugosh首次报道了从水热溶液中合成 $\text{AlO}(\text{OH})$ 纤维<sup>[4]</sup>,所用的前驱物是碱式氧化铝溶液,制得的纤维的长径比较大,但纤维之间团聚比较严重.为了解决上述存在的问题,本文作者提出了一种新的水热制备粉体的方法-水热盐溶液卸压法.由此方法已制得了纳米氧化锌粉体和氧化锌纤维<sup>[5]</sup>.本文报道采用水热盐溶液卸压法制备 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉体、 $\text{AlO}(\text{OH})$ 纤维以及 $\text{ZrO}_2$ 和 $\text{AlO}(\text{OH})$ 复合氧化物粉体的一些结果.

## 2 实验

水热反应在反应腔体尺寸为 $\phi 30\text{mm}\times 350\text{mm}$ ,内加贵金属内衬的管式高压釜中进行,上部装有一个压力表和一个减压阀,在反应过程中高压釜上下部分的温度保持一致.

将一定量的可溶性盐(如 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{ZrOCl}_2$ 、 $\text{AlCl}_3$ )和添加剂(如 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{KBr}$ 、 $\text{KCl}$ 和 $\text{KNO}_3$ )按一定的比例溶于水中,配制成不同浓度配比的混合溶液,将配制好的混合溶

\* 1998-06-29 收到初稿, 1998-09-12 收到修改稿  
国家自然科学基金资助项目(59832080, 59772002)

液按一定的充填度装入高压釜并密封, 按一定的升温速度加热高压釜到所需要的温度值, 恒温一定时间后, 在高压下打开阀门卸压, 同时切断电源使高压釜自然冷却. 本实验的反应温度在  $200\sim 450^{\circ}\text{C}$ , 升温速度为  $20^{\circ}\text{C}/\text{h}$ , 反应容器的充填度为 70%. 反应结束后, 产物经去离子水洗涤, 在常压  $120^{\circ}\text{C}$  下烘干, 分别作 X 射线衍射 (XRD, 日本理学, RAX-10)、透射电子显微镜 (TEM, 日本电子, JEM - 2010) 等检测.

### 3 结果和讨论

由水热法制得的粉体的特性与所用的前驱物的活性有关. 由于溶液的活性比胶体的活性大, 因此本文直接选用一定量的可溶性盐溶液作为反应前驱物, 采用水热盐溶液卸压法进行水热实验, 结果如表 1.

#### 3.1 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的制备

从表 1 可以看出以  $1\text{mol/L Al}(\text{NO}_3)_3$  溶液为前驱物, 采用水热盐溶液卸压法在  $430^{\circ}\text{C}$  制得的粉体的物相为  $\text{AlO}(\text{OH})$ 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 这个结果与水热溶液中  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的相图基本一致. 为了降低  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的形成温度, 在  $1\text{mol/L Al}(\text{NO}_3)_3$  溶液中加入一定量的  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  进行实验, 结果如表 1. 当在  $1\text{mol/L Al}(\text{NO}_3)_3$  溶液中加入  $0.1\text{mol/L Fe}(\text{NO}_3)_3$  时, 在  $300^{\circ}\text{C}$  制得的粉体物相为  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{AlO}(\text{OH})$ 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlO}(\text{OH})$  没有完全转变为  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; 而当在  $1\text{mol/L Al}(\text{NO}_3)_3$  溶液中加入  $0.2\text{mol/L Fe}(\text{NO}_3)_3$  时, 在  $300^{\circ}\text{C}$  制得的粉体物相为  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 颗粒形貌为六方板状, 颗粒度为  $300\text{nm}$ , 其 XRD 谱如图 1(a), TEM 照片如图 1(b).

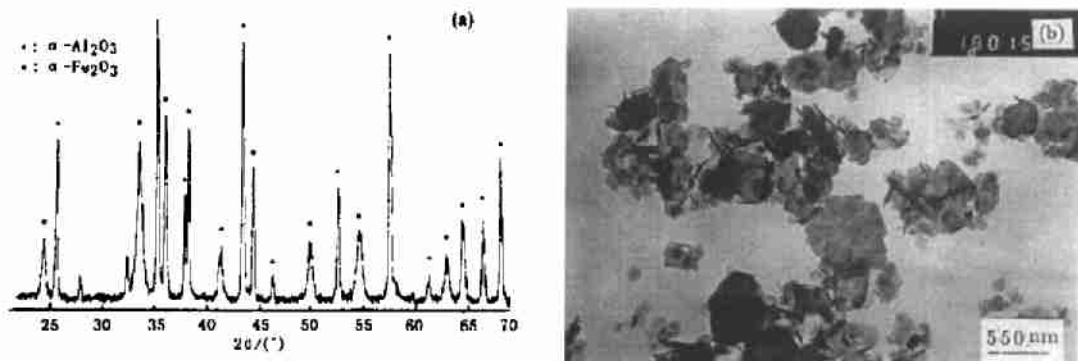


图 1 以  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  和  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  的混合溶液为前驱物采用水热盐溶液卸压法  $300^{\circ}\text{C}$  制得粉体的 XRD、TEM 图

Fig. 1 (a) XRD & (b) TEM of powders prepared at  $300^{\circ}\text{C}$  by hydrothermal salt solution relief-pressure with the solution of  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  and  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  as the precursor

此外从表 1 可以看出, 以  $1\text{mol/L Fe}(\text{NO}_3)_3$  溶液为前驱物在  $300^{\circ}\text{C}$  制得的粉体的物相为  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . 而当以  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  和  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  的混合溶液和氨水配成的胶体为前驱物采用水热晶化法在  $300^{\circ}\text{C}$  不卸压的条件下制得的粉体的物相为  $\text{FeO}(\text{OH})$  和  $\text{AlO}(\text{OH})$ , 没有出现  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  物相. 这是因为当在前驱物  $1\text{mol/L Al}(\text{NO}_3)_3$  溶液中加入  $0.2\text{mol/L Fe}(\text{NO}_3)_3$  时, 由于生成的  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的结构和  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的结构相似, 都是以铁氧八面体和铝氧八面体相连接, 两者的晶胞常数非常相近, 当卸压时随着  $\text{AlO}(\text{OH})$  的溶解,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  在  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  上异相成核, 降低了  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  成核所需的能量, 使  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  在  $300^{\circ}\text{C}$  形成. 而当采用水热晶化法时, 由于在

水热溶液中没有出现  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  晶核, 因此在  $300^\circ\text{C}$  时得不到  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  物相.

表 1 水热盐溶液卸压法制得的粉体的特性  
Table 1 Characteristics of powder prepared by hydrothermal salt solution relief-pressure method

Precursor	Additive	Temperature/ $^\circ\text{C}$	Time/h	Phase	Morphology	Particle size/nm
1mol/L $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	-	430	1	$\text{AlO}(\text{OH})$	Thin slice in shape	1200
1mol/L $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	0.2mol/L $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	300	1	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Hexagonal plate-like, acicular	300
1mol/L $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	0.1mol/L $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	300	1	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\text{AlO}(\text{OH})$	Hexagonal plate-like, acicular	300
1mol/L $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	-	300	1	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Hexagonal plate-like	200
1mol/L $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	-	350	1	$\text{AlO}(\text{OH})$	Elongated plate-like	200
1mol/L $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	1mol/L KBr	350	1	$\text{AlO}(\text{OH})$	Fibrous	Length/diameter =13:1
1mol/L $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	1mol/L KBr	300	1	$\text{AlO}(\text{OH})$	Thin slice	150
1mol/L $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	1mol/L KBr	200	1	$\text{AlO}(\text{OH})$	Elongated plate-like	120
1mol/L $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	1mol/L KCl	350	1	$\text{AlO}(\text{OH})$	Fibrous Elongated plate-like	Leongth/diameter =40:1, 250
1mol/L $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	1mol/L $\text{KNO}_3$	350	1	$\text{AlO}(\text{OH})$	Elongated plate-like	200
0.25 mol/L $\text{ZrOCl}_2$ , 0.75 mol/L $\text{AlCl}_3$	-	240	1	$\text{ZrO}_2$ , $\text{AlO}(\text{OH})$	Ellipsoid, fibrous	8nm( $\text{ZrO}_2$ ), length/diameter =12:1 ( $\text{AlO}(\text{OH})$ )
0.75 mol/L $\text{ZrOCl}_2$ , 0.25 mol/L $\text{AlCl}_3$	-	240	1	$\text{ZrO}_2$ , $\text{AlO}(\text{OH})$	Ellipsoid	8, 200

### 3.2 $\text{AlO}(\text{OH})$ 纤维的制备

从表 1 可以看出, 当以 1mol/L  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  为前驱物时, 采用水热盐溶液卸压法, 在  $350^\circ\text{C}$  得到的  $\text{AlO}(\text{OH})$  粉体的形貌为长条板状, 这与水热晶化制得的粉体的结果是一致的. 为了制得  $\text{AlO}(\text{OH})$  纤维, 在 1mol/L  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  溶液中加入一定量的添加剂进行水热实验, 结果如表 1. 当在 1mol/L  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  溶液中加入 1mol/L KBr 时, 在  $350^\circ\text{C}$  恒温 1h, 卸压得到的粉体的形貌为纤维状, 纤维的平均长度为  $800\sim 3100\text{nm}$ , 直径为  $50\sim 100\text{nm}$ , 平均长径比为 13:1, 其 TEM 照片如图 2(a); 当在 1mol/L  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  溶液中加入 1mol/L KCl 溶液时, 制得的  $\text{AlO}(\text{OH})$  粉体的形貌一部分呈纤维状, 一部分长条板状, 其中纤维状  $\text{AlO}(\text{OH})$  的长径

比可达 40:1, 但颗粒之间有一定的团聚, 如图 2(b); 当加入 1mol/L  $\text{KNO}_3$  溶液时, 制得的  $\text{AlO}(\text{OH})$  粉体的形貌呈长条板状, 没有出现  $\text{AlO}(\text{OH})$  纤维. 这是因为在  $350^\circ\text{C}$  卸压时, 由于  $\text{KCl}$  和  $\text{KBr}$  的水解使溶液的碱性增强, 使薄片状的  $\text{AlO}(\text{OH})$  溶解转变为纤维状  $\text{AlO}(\text{OH})$ , 而在  $350^\circ\text{C}$  时,  $\text{KNO}_3$  溶液水解程度很小, 因此得不到纤维状  $\text{AlO}(\text{OH})$ . 此外当在前驱物 1mol/L  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  溶液中加入 1mol/L  $\text{KBr}$ , 在  $200^\circ\text{C}$  恒温 1h 卸压时, 制得  $\text{AlO}(\text{OH})$  粉体的形貌为长条板状; 在  $300^\circ\text{C}$  恒温 1h 卸压时, 制得的  $\text{AlO}(\text{OH})$  粉体的形貌为薄片状且严重团聚. 这是因为在 200、 $300^\circ\text{C}$  卸压时, 由于  $\text{KCl}$  和  $\text{KBr}$  的水解程度较小, 且薄片状  $\text{AlO}(\text{OH})$  的溶解度较小, 在卸压时  $\text{AlO}(\text{OH})$  在溶液中能稳定存在, 因此得不到纤维状  $\text{AlO}(\text{OH})$  粉体.

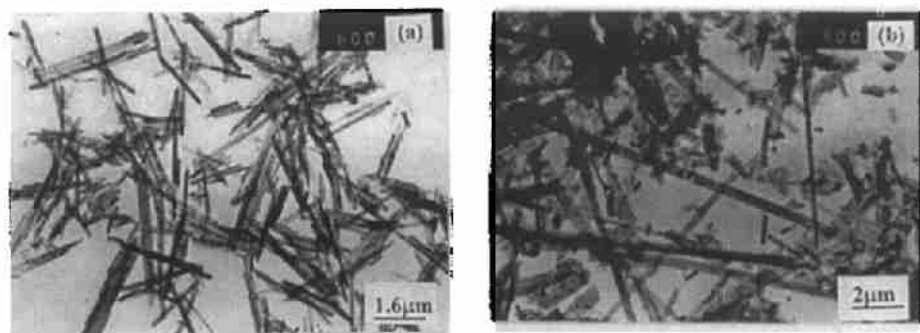


图 2 以 1mol/L 的  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  溶液为前驱物选用不同的添加剂采用水热盐溶液卸压法在  $350^\circ\text{C}$  制得的粉体的 TEM 照片

Fig. 2 TEM photographs of powders prepared at  $350^\circ\text{C}$  by hydrothermal salt solution relief pressure with the solution of  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  as the precursor and different additives used  
Additive: (a) 1mol/L  $\text{KBr}$ ; (b) 1mol/L  $\text{KCl}$

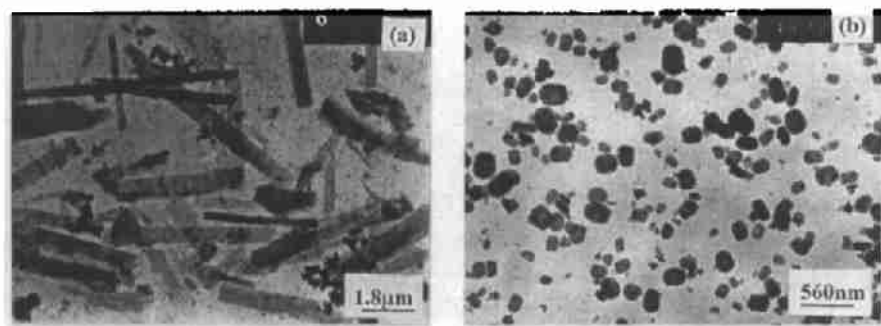


图 3  $\text{ZrOCl}_2$ 、 $\text{AlCl}_3$  混合溶液为前驱物, 其中  $\text{ZrOCl}_2:\text{AlCl}_3$  为 1:3, 采用不同的水热法在  $240^\circ\text{C}$  制得的复合氧化物粉体的 TEM 照片

Fig. 3 TEM photographs of powders prepared at  $240^\circ\text{C}$  with 0.25mol/L  $\text{ZrOCl}_2$  and 0.75mol/L  $\text{AlCl}_3$  mixed solution as the precursor  
(a) Under relief-pressure condition; (b) Under no relief- pressure condition

### 3.3 $\text{ZrO}_2$ 和 $\text{AlO}(\text{OH})$ 复合氧化物粉体的制备

从表 1 可以看出, 以  $\text{ZrOCl}_2$ 、 $\text{AlCl}_3$  溶液为前驱物由水热盐溶液卸压法制得的  $\text{ZrO}_2$  和  $\text{AlO}(\text{OH})$  复合氧化物粉体的形态特征与前驱物中  $\text{Zr}/\text{Al}$  摩尔比有关. 如当  $\text{Zr}/\text{Al}$  的比例为 3:1, 即  $\text{ZrOCl}_2$ 、 $\text{AlCl}_3$  溶液的浓度分别为 0.75mol/L 和 0.25 mol/L 时, 在  $240^\circ\text{C}$  得到的粉

体的粒度均一, 其形貌为椭球形. 这与和水热晶化法得到的结果非常相近, 当 Zr/Al 的比例为 1:3, 即  $ZrOCl_2$ 、 $AlCl_3$  溶液的浓度分别为 0.25mol/L 和 0.75 mol/L 时, 在 240°C 得到的粉体中不同晶粒的形貌和晶粒粒度差别很大, 其中小颗粒为氧化锆, 其形貌为椭球形, 晶粒粒度为 5~10nm. 而大颗粒为  $AlO(OH)$ , 其形貌为纤维状, 纤维的长度为 3~8 $\mu m$ , 直径为 200~900nm, 长径比为 12:1, 其 TEM 照片如图 3(a), 这一结果与水热晶化法制得的粉体的形貌并不一致, 当前驱物中 Zr/Al 的比例为 1:3 时, 由水热晶化法制得的粉体中  $AlO(OH)$  的形貌为短柱状.

为了研究  $AlO(OH)$  纤维的形成原因, 当在不卸压的条件下重复图 3(a) 实验, 结果发现, 在制得的粉体中不同晶粒的形貌和晶粒粒度差别也很大, 但没出现纤维状颗粒, 从其 XRD 谱中看不到  $AlO(OH)$  的衍射峰, 其 TEM 照片如图 3(b). 上述结果说明卸压前,  $AlCl_3$  溶液水解不完全, 当卸压时  $AlCl_3$  完全水解. 由于大部分  $AlCl_3$  溶液的水解反应是在卸压条件下进行的, 使  $AlO(OH)$  易形成纤维状颗粒.

#### 4 结论

由上述分析可知由水热盐溶液卸压法可制得分散性好的  $AlO(OH)$  纤维以及  $AlO(OH)$  纤维和  $ZrO_2$  颗粒的复合粉体. 此外在成核剂存在的条件下, 可使  $\alpha-Al_2O_3$  粉体在 300°C 下合成.

#### 参 考 文 献

- 1 Albrecht Rabenau. *J. Mater. Educ.*, 1988, **10**: 543-591
- 2 劳迪斯 R. A. 著, 刘光照译, 单晶生长, 科学出版社, 北京, 1979. 340
- 3 Sterte J P, Otterstedt J E, et al. *Mat. Res. Bull.*, 1989, **21**: 1159-1164
- 4 Brusasco R, Gnassi J, et al. *Mat. Res. Bull.*, 1984, **19** (11): 1489-1496
- 5 李汶军, 施尔畏, 田明原等. 中国科学 (E 辑), 1998, **28** (3): 212-219

### Preparation of Oxide Powders by Hydrothermal Salt Solution Pressure-relief

LI Wen-Jun SHI Er-Wei ZHENG Yan-Qing WANG Bu-Guo YIN Zhi-Wen  
(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences Shanghai 200050 China)

#### Abstract

$\alpha-Al_2O_3$  powder,  $AlO(OH)$  fibers and complex oxides made up of  $ZrO_2$  and  $AlO(OH)$  were prepared by a new hydrothermal method-hydrothermal salt solution pressure-relief.  $\alpha-Al_2O_3$  powders were prepared at 300°C by using 1mol/L  $Al(NO_3)_3$  solution as precursor, 0.2mol/L  $Fe(NO_3)_3$  as additive;  $AlO(OH)$  fiber with the ratio of length with diameter 13:1 were prepared at 350°C by using 1mol/L  $Al(NO_3)_3$  as precursor, 1 mol/L KBr as additive; complex oxides made up of  $ZrO_2$  and  $AlO(OH)$  were prepared at 240°C by using 0.75mol/L  $AlCl_3$  and 0.25mol/L  $ZrOCl_2$  mixed solutions as precursor.

**Key words** hydrothermal method, powder, fiber