

# 不同化学制备工艺对 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉体形貌和团聚状态的影响\*

庄豪仁 李承恩 倪焕尧 赵梅瑜 殷之文  
(中国科学院上海硅酸盐研究所)

## 摘 要

本文描述了以氧化铝为出发原料, 有机铝盐为前驱体, 热分解前驱体制备  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体的化学液相制备方法. 通过改变制备前驱体工艺方法得到了四种较纯的  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体. 利用扫描电镜、透射电镜、比表面测试仪、颗粒沉降仪对四种粉体进行了全面观察与测试. 结果表明, 该粉体1次粒子的尺寸及形状主要取决于沉淀的最初产生过程. 干燥方式对团聚粒子的形态有较大的影响, 喷雾干燥有利于形成球形的团聚颗粒. 冷冻干燥得到的是高比表面积、多孔结构的团聚颗粒.

关键词: 1次颗粒; 团聚体; 形貌; 冷冻干燥; 喷雾干燥;  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体; 制备

## 一、引 言

近年来, 化学法制备陶瓷粉末的研究引人注目. 从表面能角度分析, 粉体的颗粒越细, 其烧结活性越高. 然而细度并不是陶瓷粉料的唯一指标, 颗粒的形状及尺寸分布也是重要的指标. 化学法制备粉体的1次颗粒尺寸很小, 容易产生团聚. 团聚颗粒的大小与强度对粉体的烧结行为产生很大的影响. 因此, 对化学法制备粉体的上述性质的全面测试、分析和控制是非常重要的.

化学制备粉体的各种性质, 受沉淀析出过程、干燥过程、热分解过程等诸工艺因素的控制. 但是不同的前驱体制备工艺对最终粉体的性质有很大的影响. 冷冻干燥、喷雾干燥作为最常用的化学制备工艺为人们所熟知. 酒精中有机酸盐共沉淀方法制备某些陶瓷粉末, 例如 PLZT 粉体<sup>[1]</sup> 具有优越性. 为了研究不同的前驱体制备工艺对粉体性质的影响, 我们选择了冷冻干燥<sup>[2]</sup>、喷雾干燥、酒精介质中沉淀、直接沉淀四种工艺作为制备有机酸盐前驱体的方法. 将所得前驱体在  $1100^\circ\text{C}$  下热分解成  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体. 然后利用扫描电镜、透射电镜、比表面仪、颗粒沉降仪对四种  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体进行观察与表征. 分析与讨论了各种粉体1次粒子形状特征与团聚颗粒特征, 及其前驱体制备过程的影响.

## 二、实验经过

以分析纯结晶氯化铝 ( $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 为出发原料, 有机酸盐前驱体通过冷冻干燥、沉淀等四种工艺制备.

冷冻干燥法: 加入蒸馏水 (250ml) 使结晶氯化铝 (13g) 溶解. 加入氨水 ( $\text{pH} = 7 \sim 8$ ), 使  $\text{Al}(\text{OH})_3$  沉淀产生. 洗涤沉淀物以除去氯根. 倒出沉淀, 加入甲酸使沉淀溶解后过滤, 得到透明的甲酸铝溶液. 将该溶液迅速喷入液氮中, 使之变成小冰粒. 开启冷冻干燥机.

\*1991年3月8日收到初稿, 6月1日修回.

将甲酸铝冰粒放入冷冻干燥机的真空容器内, 开启真空装置. 在最初阶段应降低容器的温度. 保持真空度在  $0.67\text{Pa}(5 \times 10^{-3}\text{mmHg})$ . 经长时间冷冻干燥得到白色甲酸铝盐前驱体.

沉淀法: 将氯化铝 (50g) 和柠檬酸 (40g) 溶于 50ml 和 40ml 氨水, 这时溶液的 pH 为 2 左右. 溶液的温度保持在  $40\text{ }^\circ\text{C}$ , 白色沉淀慢慢从溶液中析出. 然后将沉淀物抽滤, 真空干燥, 得到柠檬酸盐前驱体.

酒精介质中沉淀、真空干燥 (称酒精脱水) 法: 将氯化铝 (50g) 和柠檬酸 (40g) 溶于 50ml 和 40ml 氨水, 这时溶液的 pH 值为 2 左右. 将溶液喷入工业酒精 (95%) 中, 迅速产生白色沉淀, 除去上层酒精废液. 抽滤, 真空干燥, 得到柠檬酸盐前驱体.

酒精脱水喷雾干燥 (称喷雾干燥) 法: 前道工序与酒精脱水法相同. 除去上层酒精废液后, 将余下的浆料利用喷雾干燥机进行喷雾干燥, 进口温度为  $112\text{ }^\circ\text{C}$ , 出口温度为  $60\text{ }^\circ\text{C}$ . 喷雾干燥后得到流动性很好的柠檬酸盐前驱体.

将四种方法制备的前驱体置于氧化铝坩埚内, 以  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  速率升温,  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  保温 2h 得到  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粉体.

利用 X 射线衍射仪对粉体进行物相分析. 然后利用扫描电镜、透射电镜、比表面积仪、颗粒沉降仪对四种  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粉体进行观察与表征.

### 三、结果与讨论

表 1 为在酒精介质和水溶液中用沉淀法制备的前驱体在不同温度下保持 2h 产物的物相分析结果. 结果表明: 二种前驱体  $800$ 、 $900$ 、 $1000\text{ }^\circ\text{C}$  保持 2h 的热分解产物结晶相为  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  和  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 而  $1100$ 、 $1200$ 、 $1300$  和  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  保持 2h 的热分解产物为纯  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  相. 从表 1 结果看, 在上述二法制备的有机酸铝热分解过程中,  $800\sim 1100\text{ }^\circ\text{C}$  发生  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  与  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的相转变. 有文献 [3] 报道,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  在  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  以下是稳定的, 转化为  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的温度在  $1050\sim 1500\text{ }^\circ\text{C}$  范围内, 一般工业氧化铝的煅烧温度为  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ , 为

表 1  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体的物相分析结果

Table 1. Phases identified by the X-ray diffraction for precursor-derived materials

Temperature ( $^\circ\text{C}$ )		800	900	1000	1100	1200	1300	1400
Phases	$\text{Al}_2\text{O}_3$ (II)	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$			$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$			
	$\text{Al}_2\text{O}_3$ (III)	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$			$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$			

( $\text{Al}_2\text{O}_3$  powders (II) and (III) were prepared by precipitated in an aqueous or alcoholic solution, respectively). Precursors were heated at a rate of  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  to various temperatures and kept there for 2h.

了强化相变过程, 需要添加硼酸等作为矿化剂. 由此可见, 用有机酸铝热分解方法制备的氧化铝粉体化学活性比较高.

对冷冻干燥法、沉淀法、酒精脱水法制备的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体进行发射光谱分析. 结果表明, 三种  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉的杂质种类与含量基本相同, 主要杂质为 Bi 和 Si, 其最高含量为 0.1%, 其它杂质为 Fe、Mg、Pb、Ti、Ca 和 Zr, 其最高含量为 0.01%.

图 1 和图 2 为四种前驱体  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  2h 热分解产物的透射电镜和扫描电镜照片. 由于透射电镜分辨能力比较高, 反映的是 1 次颗粒的形貌; 而扫描电镜照片反映的是团聚颗粒的形貌. 从图 1(a) 和 (b) 发现, 由冷冻干燥工艺制备的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体 1 次颗粒很小, 形成表面粗糙片状粒子, 沉淀工艺制备的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体的 1 次颗粒也为片状, 但是表面光滑. 从图 1(c) 和 (d) 发现, 酒精介质中沉淀、真空与喷雾干燥制备得到的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体 1 次颗粒的尺寸和形状是基本相同的, 尺寸为  $0.1\mu\text{m}$  左右, 倾向于形成哑铃状或链状的结构. 如图 2(a)

所示, 冷冻干燥工艺制备得到的粉体团聚颗粒的尺寸比较大, 为  $4\sim 5\mu\text{m}$ , 它们是由片状或块状小团聚粒子团聚而成. 沉淀法制得的粉体团聚颗粒尺寸较小、较均匀, 粉体处于较好的分散状态 (图 2(b)). 从图 2(c) 和 (d) 发现在酒精介质中沉淀后, 不同的干燥方法得到颗粒的团聚形貌是不同的, 喷雾干燥法有利于形成球形的团聚颗粒.

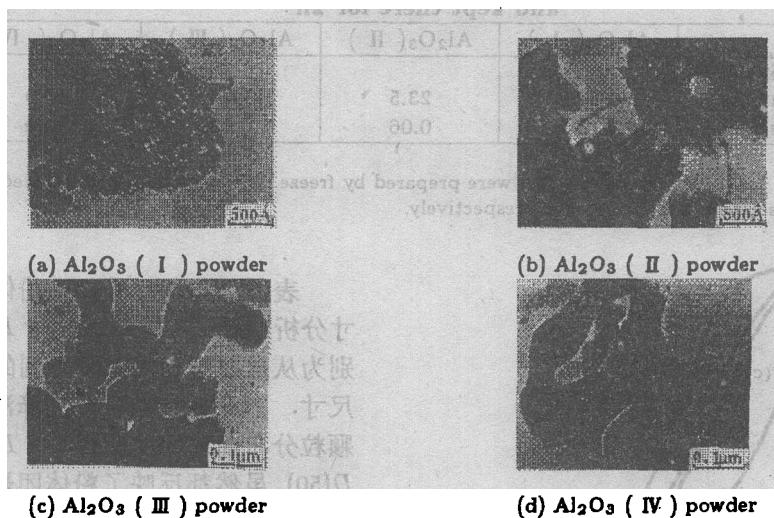


图 1  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体的透射电镜照片

Fig.1. The TEM photographs of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder heated at  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  for 2h at a rate of  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . The  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powders were prepared by freeze drying method precipitated in an aqueous or alcoholic solution and spray dryer, respectively.

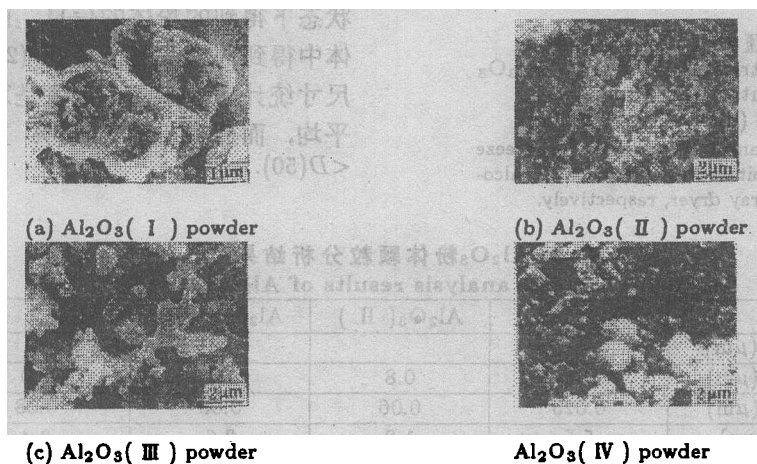


图 2  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体的透射电镜照片

Fig.2. The TEM photographs of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder heated at  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  for 2h at a rate of  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . The  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powders were prepared by freeze drying method precipitated in an aqueous or alcoholic solution and spray dryer, respectively.

表 2 为用四种不同方法制备的有机酸盐  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  2h 热分解产物的比表面积数据. 表中的  $D(\text{BET})$  为根据比表面积数据推算的粉体 1 次颗粒的平均直径, 其假设条件为粉体尺寸均匀、且为球形. 计算得到四种工艺方法制得粉体的  $D(\text{BET})$  分别为  $0.025$ 、 $0.06$ 、 $0.08$ 、 $0.08\mu\text{m}$ . 图 3 为四种  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体颗粒分布曲线. 这种通过颗粒沉降技术测试得到的曲线反映了粉体在液体介质中颗粒的大小, 在粉体有团聚存在时, 它往往反映团聚颗粒的

尺寸分布<sup>[4]</sup>。从曲线可以发现冷冻干燥法制得的粉体颗粒尺寸最大。沉淀法制得的粉体颗粒尺寸小，分布狭窄。

表 2  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体的比表面积

Table 2. Specific surface area of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder heated to  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  at a rate of  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  and kept there for 2h

	$\text{Al}_2\text{O}_3$ ( I )	$\text{Al}_2\text{O}_3$ ( II )	$\text{Al}_2\text{O}_3$ ( III )	$\text{Al}_2\text{O}_3$ ( IV )
Specific Surface area ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	59	23.5	17.6	16.9
$D=6/(p\cdot s)(\mu\text{m})$	0.015	0.06	0.08	0.08

$\text{Al}_2\text{O}_3$  powders ( I ), ( II ), ( III ) and ( IV ) were prepared by freeze drying method precipitated in an aqueous or alcoholic solution and spray dryer, respectively.

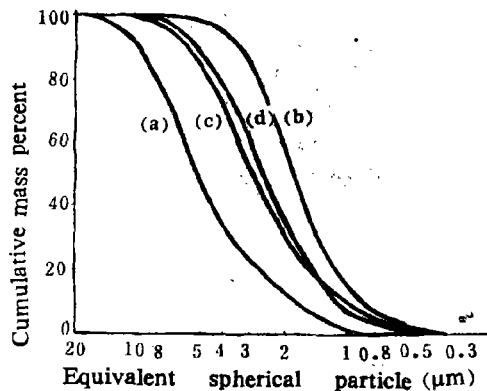


图 3  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体颗粒尺寸分布曲线  
Fig.3. The size distributions curves of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powders by sedimentation technique  
Curve (a),(b),(c) and (d) for  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powders ( I ), ( II ), ( III ) and ( IV ) prepared by freeze drying method precipitated in an aqueous or alcoholic solution and spray dryer, respectively.

表 3 为四种  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体的颗粒尺寸分析结果。  $D(\text{TEM})$  与  $D(\text{SEM})$  分别为从透射与扫描电镜得到的平均颗粒尺寸。  $D(50)$  是颗粒沉降法测定得到颗粒分布曲线的中位径。  $D(\text{SEM})$  与  $D(50)$  虽然都反映了粉体团聚颗粒的大小，但是从表 3 的结果看，上述四种粉体  $D(\text{SEM})$  与  $D(50)$  有一定差别。这是由以下两个原因引起的：(1) 样品被测试时所处的状态不同，前者是在真空状态下得到的粉体的信息，而后者在液体中得到的粉体的信息。(2) 平均颗粒尺寸统计方法不同。前者是对颗粒数的平均，而后者表示有 50% 重量的颗粒  $<D(50)$ 。

表 3  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体颗粒分析结果

Table 3. The size analysis results of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powders

	$\text{Al}_2\text{O}_3$ ( I )	$\text{Al}_2\text{O}_3$ ( II )	$\text{Al}_2\text{O}_3$ ( III )	$\text{Al}_2\text{O}_3$ ( IV )
$D(\text{TEM})(\mu\text{m})$			0.1	0.1
$D(\text{SEM})(\mu\text{m})$	4.5	0.8	1.0	1.0
$D(\text{BET})(\mu\text{m})$	0.025	0.06	0.08	0.08
$D(50)(\mu\text{m})$	5.5	1.8	2.6	2.4
$D(50)/D(\text{BET})$	220	30	32.5	30

$\text{Al}_2\text{O}_3$  powders ( I ), ( II ), ( III ) and ( IV ) were prepared by freeze drying method, precipitated in an aqueous or alcoholic solution and spray dryer, respectively.

冷冻干燥法制备  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体的透射电镜照片为表面粗糙的片状结构，扫描电镜照片为  $4\sim 5\mu\text{m}$  左右的大团聚颗粒，这些颗粒是由一些形状规则的小颗粒团聚而成的。冷冻干燥是一个升华过程，  $4\sim 5\mu\text{m}$  反映了盐水溶液喷入液氮时的液滴大小，小的有规则颗粒反映了盐水结冰的结晶习性，以后的升华过程是一个从固相到气相的过程，不出现液相，所以保持了这种结晶形态。该粉体的  $D(\text{BET})$ 、  $D(50)$ 、  $D(50)/D(\text{BET})$  分别为  $0.025\mu\text{m}$ 、  $5.5\mu\text{m}$ 、 220(表 3)。1 次颗粒与团聚颗粒比值反映粉体的团聚程度<sup>[5]</sup>，说明冷冻干燥制

备的粉体团聚非常利害, 一方面是因为喷入液氮时液滴颗粒过大, 另一方面是因在以后的升华过程中, 体积不发生收缩所导致的。

沉淀法得到的  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  1次颗粒非常小, 但是它们连成比较松散的片状团聚颗粒。从比表面积数据推算该粉体的1次颗粒为  $0.06\mu\text{m}$ 。该粉体颗粒形状与酒精介质沉淀法制得的粉体形貌不一样。该法沉淀物的产生是一个比较慢的过程, 观察发现, 沉淀物往往沿着烧杯壁产生。与其它方法相比, 沉淀法得到粉体的团聚颗粒尺寸小, 比较均匀, 分散状态也较好(图2、3, 表3)。这与1次颗粒形状以及干燥方式有关。

酒精介质沉淀、真空干燥和喷雾干燥制得的  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体1次颗粒形貌基本相同, 尺寸为  $0.1\mu\text{m}$ , 形状为哑铃状。 $D(\text{BET})$  和  $D(\text{TEM})$  非常接近。这种粉体1次颗粒形貌与沉降法制得的粉体1次颗粒形貌明显不同。这是因为酒精介质中沉淀的产生是一个快速过程, 大量颗粒在瞬间产生, 邻近的颗粒之间形成颈部, 如图1(c)和(d)所示的形貌。酒精介质沉淀、真空干燥和喷雾干燥制得的  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体团聚颗粒形貌有明显的差别, 喷雾干燥有利于形成球形的团聚颗粒。这说明前驱体的干燥方式对团聚颗粒形貌有很大的影响。在较高温度下的喷雾干燥使前驱体浆料液滴在热空气中发生体积收缩, 形成球形的团聚颗粒。在室温下进行的真空干燥不容易发生大的体积收缩。

## 五、结 论

本文描述了四种由氯化铝溶液出发, 以有机酸铝盐为前驱体, 热分解制备高活性  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体的工艺。粉体的1次颗粒形貌基本取决于最初的沉淀过程。对柠檬酸铝而言, 快速的沉淀有利于形成链状的1次颗粒, 慢速的沉淀形成片状结构。干燥方式对1次颗粒的形貌基本没有影响, 但是在很大程度上改变了团聚颗粒的形貌。喷雾干燥法有利于形成球形团聚颗粒。冷冻干燥法得到的是高比表面积、多孔结构的团聚颗粒。沉淀法工艺简单, 得到的粉体颗粒分散状态最好。

## 参 考 文 献

- [1] C. E. Li, H. Y. Ni, Z. W. Yin: *Transds, J. Br. Ceram. Soc.*, **82**(5)1983:155.
- [2] Johnson, D. W. Schnettler, F. J.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**(8)1970:440.
- [3] 史荫庭: 《电子陶瓷工艺基础》, 上海人民出版社, 1975年.
- [4] Stanley-Wood, N. G.: *Analyst*, **97**, 1979:104.
- [5] 山口乔: 耐火物, **36**(4)1984:45.

## Effects of Preparation Processes on Morphology of $\text{Al}_2\text{O}_3$ Powders

Zhuang Haoren   Li Chengen   Ni Huanyao  
Zhao Meiyu   Yin Zhiwen  
(Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica)

### Abstract

$\text{Al}_2\text{O}_3$  powders were prepared by decomposition of aluminum organic salts and relationship between the process of preparation and the morphology of resultant  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder was investigated.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powders which were prepared by precipitation from an aqueous solution or alcoholic solution had high chemical purity and activity. The morphologies of primary particles were influenced by the process of formation of precursor but not by the drying process, while the morphology of agglomerates was influenced by drying technique. The powder prepared by the freeze drying technique consisted of large agglomerates formed as a result of association of small agglomerates and primary particles of thin slice shape having rugged surfaces. The powder prepared by precipitation of citrate in an aqueous solution had primary particles of thin slice shape and small size of agglomerates with a narrower size distribution. In the powder prepared by precipitation of citrate in the alcoholic solution in vacuum or by spray technique, primary particles were spherical with  $0.1\mu\text{m}$  in diameter and the morphology of agglomerates was different from each other. The spray drying technique proved to be useful to form spherical agglomerates.

Keywords: Primary particles; Agglomerates; Morphology; Freeze drying; Spray drying;  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  powder