

[文章编号] 1004- 0609(2001)S1- 0206- 04

# 一水软铝石纳米粉体的水热合成及表征<sup>①</sup>

周秋生<sup>1</sup>, 李小斌<sup>1</sup>, 熊翔<sup>2</sup>, 刘业翔<sup>1</sup>

(1. 中南大学 冶金科学与工程系, 长沙 410083; 2. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

**[摘要]** 以碱式乙酸铝和氨水为前驱物, 以水为反应介质, 在不同温度和不同恒温时间下水热合成一水软铝石粉体, 随着温度升高和保温时间延长, 合成粉体结晶度变好, 晶粒变大。在温度为 160 ℃, 恒温时间为 2h, 制备出了结晶度好、平均粒径约 30 nm 的一水软铝石粉体。并通过 SEM 观察、X 射线衍射分析和粉体比表面积的测量对合成的粉体进行了表征, 并用截线法确定了粉体的平均粒径。

**[关键词]** 一水软铝石; 粉体; 水热合成

**[中图分类号]** TF 123.7

**[文献标识码]** A

超细陶瓷粉体的合成方法有许多, 诸如溶胶凝胶法(Sol-Gel 法)、热化学气相沉积法(CVD 法)、激光诱导气相沉积法(LIVD 法)、等离子气相合成法(PCVD 法)、物理气相沉积法(PVD 法)、氧化烧结法等。国内外对这些方法的研究比较多, 有大量的文献报道, 而水热法合成纳米粉体在国内研究相对较晚<sup>[1~9]</sup>。但由于相对于其它一些方法来说, 水热法制备超细陶瓷粉体有其独特的优点, 所制备的粉体颗粒大小均匀, 分散性好, 无团聚或少团聚, 结晶较完整, 烧结活性高<sup>[10, 11]</sup>, 因而利用水热法制备超细陶瓷粉体已经越来越引起人们的重视。

## 1 实验原料与方法

采用分析纯的碱式乙酸铝  $\text{Al}_2\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (北京化学试剂厂) 和分析纯的氨水 ( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 为水热反应的前驱物, 以水为反应介质, 釜内填充度为 65%。实验在 GST-2 型高压釜中进行(大连第四仪表厂), 自发形成压力, 控制一定搅拌速度。水热反应前先使一定量的碱式乙酸铝与氨水充分混合, 得到乙酸铝的悬浊液, 控制 pH 值为 8 左右, 然后加入高压釜内进行水热反应, 控温精度为  $\pm 5$  ℃。

浆料出釜后, 加入适当的分散剂, 强力机械搅拌约 5h, 便得到分散良好的白色泡沫状物质。控制温度为 70 ℃, 在真空干燥箱中干燥 10h, 得到灰白色粉体, 用 X 射线衍射仪(Siemens D500) 进行物相鉴定, 用表面孔径测试仪(ST-03A 型)、采用多点

氮吸附法测定粉体的比表面积, 用扫描电镜(JSM-5600LV 型, 日本) 进行形貌观察。

## 2 实验结果

### 2.1 水热反应温度对一水软铝石粉体的晶粒度及其形貌的影响

图 1 为在不同的水热反应温度下制备的一水软铝石粉体的 X 射线衍射图谱。从图 1 中可以看出, 当温度从 220 ℃降低到 160 ℃时, 都能得到纯净的一水软铝石粉体, 但得到的一水软铝石粉体的 X 射线衍射峰的强度逐渐减弱, 且衍射峰的半高宽增大, 从而说明在其它条件相同的情况下, 随水热反应温度的降低, 所制备的粉体晶粒度变小, 而结晶完整度变差。

图 2 分别是在其它条件相同的情况下, 在 220, 200, 180 和 160 ℃下反应得到的一水软铝石粉体的扫描电镜照片。从 SEM 像可以得出: 水热法制备的一水软铝石粉体分散比较均匀, 颗粒呈近球形, 平均粒径随水热反应温度升高而增大。当温度为 220, 200, 180 和 160 ℃时, 合成粉体颗粒的平均粒径分别约为 100, 80, 50 和 30 nm。与 X 射线衍射的分析结果相吻合, 见表 1。

### 2.2 恒温时间对水热合成的一水软铝石粉体的结晶度及其晶粒度的影响

水热反应温度为 200 ℃, 釜内自发产生 1.5 MPa 压力, 不同的恒温时间(15, 30, 60, 120 min)

① [收稿日期] 2000- 07- 19; [修订日期] 2000- 11- 01

[作者简介] 周秋生(1972- ), 男, 博士研究生。

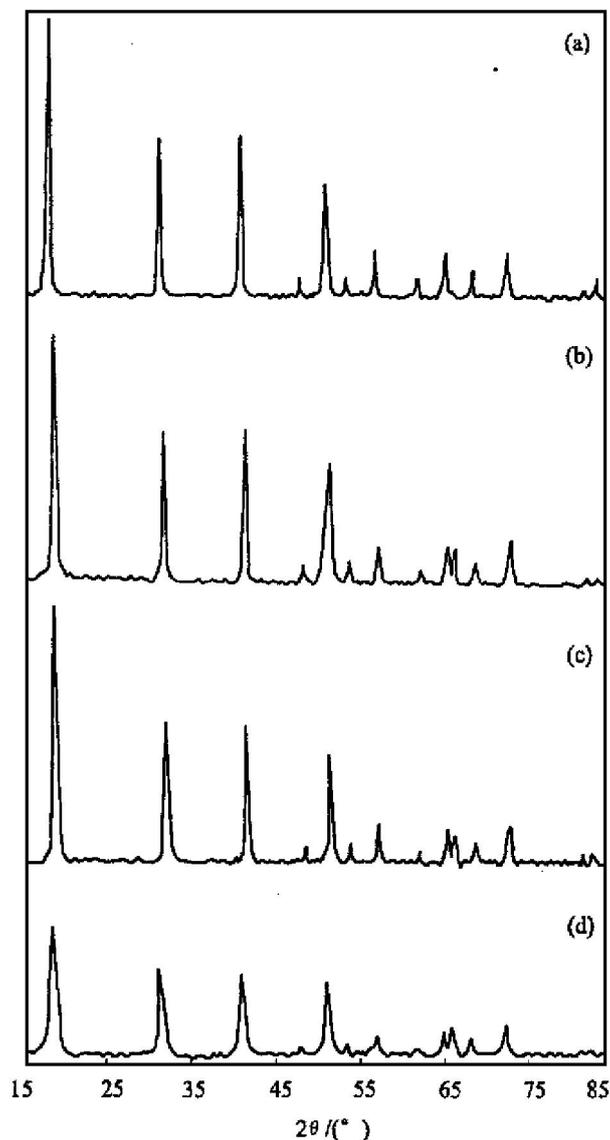


图 1 不同水热反应温度下制备的一水软铝石粉体的 X 射线衍射谱

Fig. 1 X-ray diffraction spectra of boehmite powders hydrothermally synthesized at different temperatures

(a)  $-220\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 2.1 MPa; (b)  $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 1.5 MPa; (c)  $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 1.0 MPa; (d)  $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 0.7 MPa

表 1 相同恒温时间, 不同水热反应温度下合成的一水软铝石粉体计算所得的粒度值 (nm)

Table 1 Calculated particle size of hydrothermal boehmite powder synthesized at different temperature for the same times

Hydrothermal temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Particle size/ nm
220	90
200	65
180	40
160	25

水热反应后得到的一水软铝石粉体。X 射线衍射分析表明, 在其它条件相同时, 随水热反应恒温时间的延长, X 射线衍射峰的强度有变强的趋势, 其半高宽变小。说明所制备粉体的结晶度趋向完整, 晶粒变大, 与水热法制备氧化铝超细粉体有类似的情形<sup>[12]</sup>。但水热恒温时间对结晶度及晶粒度的影响程度不及温度明显。

在水热反应温度为  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、不同恒温时间下合成的一水软铝石粉体的比表面积列于表 2。从表中数据可知, 随恒温时间的延长, 水热合成粉体的比表面积减少。与 X 射线衍射结果相一致。

表 2  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 不同恒温时间下合成一水软铝石粉体的比表面积

Table 2 Specific surface area of hydrothermal boehmite powder synthesized at  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  for different times ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )

Time/ min	Specific surface area
15	117.23
30	110.45
60	101.30
120	95.92

### 3 讨论

施尔畏等曾经在利用水热法制备  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{BaTiO}_3$  等超细陶瓷粉体的研究中提出了粉体晶粒的形成经历了“溶解”和“结晶”两个过程的观点<sup>[2,13]</sup>。若以粉体或凝胶作为前驱物, “溶解”是指在水热反应初期前驱物微粒之间的团聚或凝胶微粒之间的连结被破坏; 以及微粒自身溶解并以离子或离子团的形式进入溶液, 进而成核, 生长形成晶粒。

本实验中采用的前驱物为碱式乙酸铝, 在常温、常压下是难溶于水的物质, 加入氨水后, 得到的只是乙酸铝的悬浊液。在水热反应的过程中, 随温度的升高和水蒸汽自发形成的压强的增大, 使得乙酸铝的溶解度增大, 逐渐溶解于介质水中, 与氨水反应形成一水软铝石的晶核, 进而通过晶核的生长成为一水软铝石晶粒。由负离子配位多面体生长基元理论模型<sup>[4]</sup>可知, 在晶粒结晶过程中生长基元的形成过程和生长基元之间通过脱水反应形成基团及晶核的过程都是放热过程, 因此, 随温度的升高, 生长基元和基团的稳定性降低, 造成成核速度减慢, 因此得到的粉体的晶粒度变大。随反应恒温

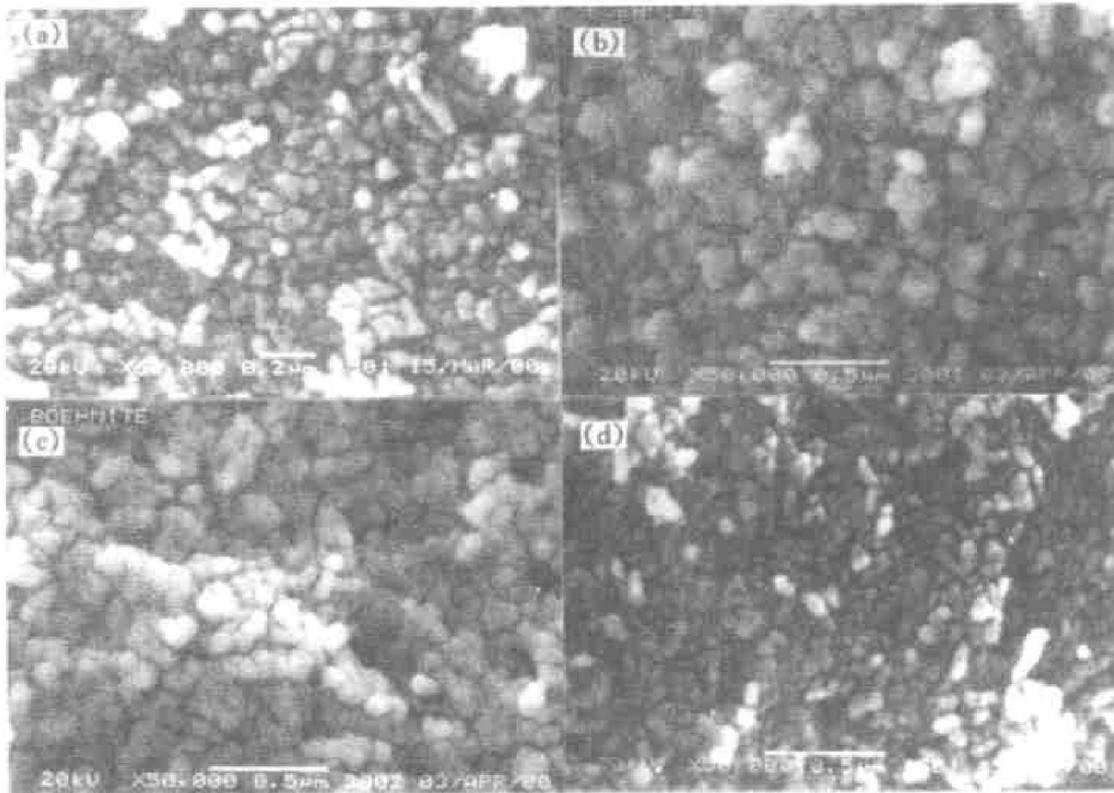


图2 不同水热反应温度下制备的一水软铝石粉体的SEM像

Fig. 2 SEM morphologies of boehmite powders hydrothermally synthesized at different temperatures

(a) -220 °C, 2.1 MPa; (b) 200 °C, 1.5 MPa; (c) -180 °C, 1.0 MPa; (d) -160 °C, 0.7 MPa

时间的延长, 由于小晶粒的溶解度相对较大, 因而小的晶粒逐渐溶解, 较大的晶粒慢慢长大, 致使最终得到的粉体晶粒度变大, 与实验得到的结果相一致。

从图2扫描电镜像中可以看出, 在220 °C、2.1 MPa时, 实验条件下所得到的一水软铝石粉体呈近球形, 与文献资料上报道的情形有很大区别。Buining曾报道了一水软铝石粉体形貌与水热反应温度的关系: 其中在220 °C下得到的粉体长径比为2.8:1, 说明一水软铝石粉体的形貌不只与温度有关, 还与釜内的压力、填充度等其它一些因素有关。

#### 4 结论

1) 用碱式乙酸铝和氨水为前驱物, 通过水热反应合成了结晶度好、团聚少的近球形的一水软铝石粉体。

2) 在其它条件相同的情况下, 升高水热温度和延长水热恒温时间, 晶粒结晶度变好, 晶粒变大。

3) 在水热温度160 °C, 填充度为0.65, 自发形成压力为0.7 MPa, 水热恒温时间为2h, 水热合成了平均粒径为30 nm一水软铝石粉体。

#### [ REFERENCES ]

[ 1 ] SHI Er-wei(施尔畏), XIA Chang-tai(夏长泰), WANG Burguo(王步国), et al. 水热法制备的陶瓷粉体晶粒粒度[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society (硅酸盐学报), 1997, 25(3): 287- 293.

[ 2 ] SHI Er-wei(施尔畏), XIA Chang-tai(夏长泰), ZHONG Weir-zhuo(仲维卓), et al. 水热法制备的 BaTiO<sub>3</sub> 微晶粒的特性[J]. Journal of Inorganic Materials (无机材料学报), 1995, 10(4): 385- 390.

[ 3 ] XIA Chang-tai(夏长泰), SHI Er-wei(施尔畏), ZHONG Weir-zhuo(仲维卓), et al. 水热法制备 BaTiO<sub>3</sub> 粉体[J]. Journal of Inorganic Materials (无机材料学报), 1995, 10(3): 293- 299.

[ 4 ] ZHONG Weir-zhuo(仲维卓), LIU Guang-zhao(刘光照), SHI Er-wei(施尔畏), et al. 在热液条件下晶体的生长基元与晶体形成机理[J]. Chinese Science (中国科学)(B辑), 1994, 24(4): 349- 355.

[ 5 ] SHI Er-wei(施尔畏), ZHONG Weir-zhuo(仲维卓), LUAN Hua-rshun(栾怀顺), et al. 水热法制备微粉中氢氧化铝转变成氧化铝的过程[J]. Journal of Inorganic Materials (无机材料学报), 1992, 7(3): 300- 306.

[ 6 ] CHEN Shi-ren(陈士仁), SHAO Yan-qun(邵艳群), TANG Dian(唐 电). TiCl<sub>3</sub> 氧化烧结制备纳米材料

- [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报), 1998, 8(2): 250– 253.
- [7] WANG Ling-sen(王零森), YIN Bang-yue(尹邦跃), ZHANG Jir-sheng(张金生), et al. 一种制备  $ZrO_2$  纳米粉体的新方法[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报), 1998, 8(4): 617– 620.
- [8] ZHAO Ze-liang(赵泽良), ZHAO Yue(赵越), WANG Cong-lin(王崇琳), et al. 纳米晶二元双相  $Ag_{50}Ni_{50}$  合金的制备及其显微组织[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报), 2000, 10(3): 361– 364.
- [9] Dawson W J. Hydrothermal synthesis of advanced ceramic powders [J]. Am Ceram Soc Bull, 1988, 67: 1673.
- [10] CHENG Hu-min, MA Jir-ming, ZHU Bin, et al. Reaction mechanisms in the formation of lead zirconate solid solution under hydrothermal conditions [J]. J Am Ceram Soc, 1993, 76: 625– 629.
- [11] Khishinuma A S. A new materials processing-hydrothermal processing [J]. Bull Mater Sci, 1995, 18(6): 811.
- [12] SHI Er-wei(施尔畏), LUAN Hua-shun(栾怀顺), QIU Hai-bo(仇海波), et al. 水热法制备超细  $ZrO_2$  粉体的物理-化学条件[J]. 人工晶体学报, 1993, 22(1): 79– 86.
- [13] SHI Er-wei(施尔畏), XIA Chang-tai(夏长泰), ZHONG Wei-zhuo(仲维卓), et al. 水热条件下钛酸钡晶粒形成机理[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐学报), 1996, 24(1): 45– 52.

## Hydrothermal synthesis and characterizations of boehmite powder

ZHOU Qiu-sheng<sup>1</sup>, LI Xiao-bin<sup>1</sup>, XIONG Xiang<sup>2</sup>, LIU Yexiang<sup>1</sup>

(1. Department of Metallurgical Science and Engineering,  
Central South University, Changsha 410083, P. R. China;

2. State Key Laboratory for Powder Metallurgy,  
Central South University, Changsha 410083, P. R. China)

**[Abstract]** Nanometer-sized boehmite powders with the minimum mean particle size 30 nm were successfully prepared by hydrothermal method in the autoclave with autogeneous pressure. The optimum hydrothermal conditions, temperature 160 °C, isothermal time 2 h, were obtained to get desirable boehmite powder with relatively well crystallized and little agglomerations. Characterizations were carried out with X-ray diffractometer, the scanning electronic micrograph and the specific area measurement.

**[Key words]** hydrothermal synthesis; nanometer size; boehmite powder

(编辑 黄劲松)