

Study on Preparing Nano α -Al₂O₃ by High Temperature Combustion of Microwave Method

Ling-li Xiao^{1,2}, Ji-cheng Zhou^{1,2}, Ruo-li Sun^{1,2}

¹School of Chemical Engineering Xiangtan University, Xiangtan hunan, 411105, China

²Key Laboratory of Green Catalysis and Reaction Engineering, Department of education of Hunan Province, Xiangtan Hunan, 411105, China

Email: lingli171@163.com

Abstract: In this paper we synthesized nano α -Al₂O₃ by calcining precursor into α -Al₂O₃ in microwave oven under high temperature. We have investigated the influence of different calcining methods and heating mode in microwave on the crystal of α -Al₂O₃. The product was characterized by TEM and XRD. The results show that the α -Al₂O₃ with high crystallinity、distinct lines of crystal and complete crystal form calcined by microwave method has a particle size of 10~20nm and narrow diameter distribution.

Keywords: Nano α -Al₂O₃; Microwave method; calcination

微波高温煅烧制备纳米 α -Al₂O₃ 的研究

肖伶俐^{1,2}, 周继承^{1,2}, 孙若力^{1,2}

¹湘潭大学化工学院, 湖南湘潭, 411105

²“绿色催化与反应工程”湖南省普通高校重点实验室, 湖南湘潭, 411105

Email: lingli171@163.com

摘要:采用微波高温煅烧氧化铝前躯体制备纳米 α -Al₂O₃。考察了不同的煅烧方式、微波煅烧的升温方式以及煅烧时间对纳米 α -Al₂O₃ 晶型的影响。经 XRD 和 TEM 对产品进行表征分析, 结果表明微波煅烧优于普通马弗炉煅烧, 所制备的 α -Al₂O₃ 平均粒径约为 10~20nm, 粒径分布窄, 结晶度高且纹路清晰, 晶型完整。

关键字: 纳米 α -Al₂O₃; 微波场; 煅烧

1 引文

刚玉 (α -Al₂O₃) 是一种重要的陶瓷材料, 纳米 α -Al₂O₃ 粉末在高强度材料、电子陶瓷、催化剂等^[1,2]方面具有相当广泛的应用潜力。传统合成 α -Al₂O₃ 粉末的方法包括机械研磨、气相反应、沉淀法、水热法、溶胶-凝胶法等。要制备纳米 α -Al₂O₃ 比较困难, 其原因之一在于氧化铝在晶型转变过程中颗粒会发生团聚, 难以达到纳米级; 其次是晶相纯度不高、杂峰多, 煅烧成 α -Al₂O₃ 的温度要求 1200℃以上, 不同的前躯体通过不同的合成方法煅烧成终极态 α -Al₂O₃ 的温度范围在 1000 到 1500℃间^[3,4,5], 然而要达到较高的结晶度,

必须提高煅烧温度, 增加煅烧时间, 一般普通加热方式很难满足要求。

微波加热不同于普通加热, 普通煅烧方法是热能通过传导方式由试样表面向中心部传递, 使试样表面温度高于内部。对于微波煅烧, 试样内部和表面具有同等吸收微波的能力, 试样内外能同时被均匀加热。试样内部的温度梯度小, 可使物质内部热应力减至最小, 这样可以阻止颗粒的团聚^[6]。且微波加热要比常规加热快, 节约能源, 而且无污染^[7]。

本文报道由超重力法制备的氧化铝前躯体使用微波高温煅烧成纳米 α -Al₂O₃, 考察了不同的煅烧方式、微波煅烧的升温方式以及煅烧时间的影响。

2 实验

2.1 制备氧化铝样品

基金项目: 湖南省高校科技创新团队支持计划资助。
联系人: 肖伶俐 (1984-), 女, 湖南株洲人, 硕士研究生, 师承周继承教授, 从事纳米功能材料的研究
电话: 15200329907 E-mail: lingli171@163.com

采用超重力方法合成氧化铝前躯体，高温煅烧得到纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。普通煅烧使用刚玉坩埚称取 5g 样品放入马弗炉中，调节煅烧温度为 1200℃，煅烧时间 2h；微波快速升温煅烧使用刚玉坩埚分别称取 5g 样品放入美国 CEM 公司的 Phonix 微波马弗炉中在 1200℃下煅烧 2h、3h、4h；微波程序升温是根据前躯体 TG/DTA 的变化而定，同样称取 5g 样品，使用刚玉坩埚在 1200℃下煅烧 2h。煅烧后的样品冷却之后装袋。

2.2 产品物性表征

用 JEM 2010 型透射电子显微镜（TEM）观察粉体形貌、结晶纹路、微观结构分析并估算颗粒大小，用日本理学 D/max-3c 型 X 射线粉末衍射仪（XRD）对所制备的样品进行结晶度的分析，根据 scherrer 公式计算颗粒的尺寸。

3 实验结果与分析

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 通常是由氧化铝水合物在高温条件下加热脱水而得，本文中其水合物为超重力法备的拟薄水铝石^[8]。

图 1 是其前躯体在普通马弗炉中和微波马弗炉中以 1200℃煅烧 2h 下的 XRD 谱图，可以明显的看出煅烧方式对 α -氧化铝晶相的形成有显著的影响。图 1，a 使用微波煅烧得到的 α -氧化铝具有较高的结晶度，在 20=25.55°,35.10°,37.73°,43.30°,52.48°,57.42°,66.43°,68.12° 以及 76.76° 处有很强衍射峰，与 α -氧化铝物质的标准谱（PDF No.75-1862）进行对照，两者峰高度吻合。而使用普通马弗炉煅烧得到的 α -氧化铝结晶度较低，结晶不完全。因为在微波条件下可作水分子激活形成非氢键缔合的活性水分子，微波的内场加热形式在煅烧体系中形成了无梯度的均匀的热分布，极大地加快了焙烧的速度，改善了产品的性质。

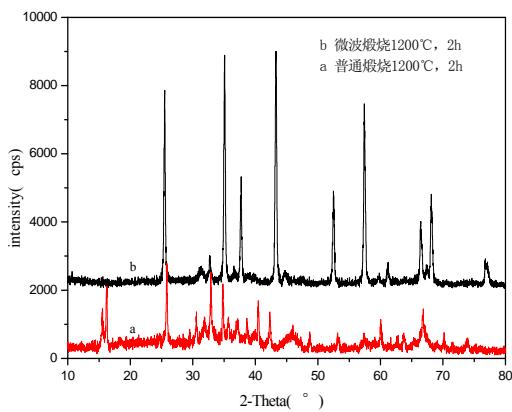


Figure 1 XRD patterns of α -alumina powders calcined by muffle furnace and microwave

图 1 普通煅烧与微波煅烧 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 XRD 谱图

图 2 是前躯体在微波马弗炉中程序升温以 1200℃ 煅烧 2h 下的 XRD 图。微波程序升温的设定，主要由其前躯体热重检测结果分析所得。从图中可以看出使用程序升温方式结晶度很高，没有杂峰。原因是程序升温比快速升温方式减少了煅烧过程中的团聚，煅烧更完全。

根据 scherrer 公式 ($D_c=0.89\lambda/(B\cos\theta)$) 可计算出 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的粒径在 10-20nm 之间。

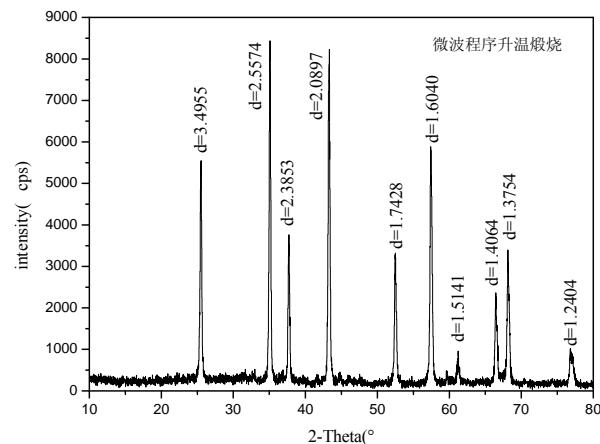


Figure 2 XRD patterns of α -alumina powders calcined by microwave heating process

图 2 微波程序升温煅烧 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 XRD 谱图

图 3 是微波快速升温在 1200℃下煅烧不同时间的 XRD 图。煅烧时间分别为 2h、3h、4h，从其衍射峰可以看出微波煅烧时间对晶型的影响不大，微波加热要比常规加热快。由此可以说明要达到高的结晶度，微波煅烧可大大减少煅烧时间。

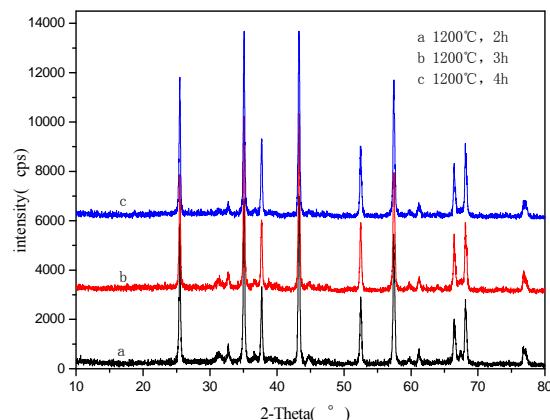


Fig.3 XRD patterns of α -alumina powders calcined by microwave in different time

图 3 不同时间下微波煅烧 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 XRD 谱图

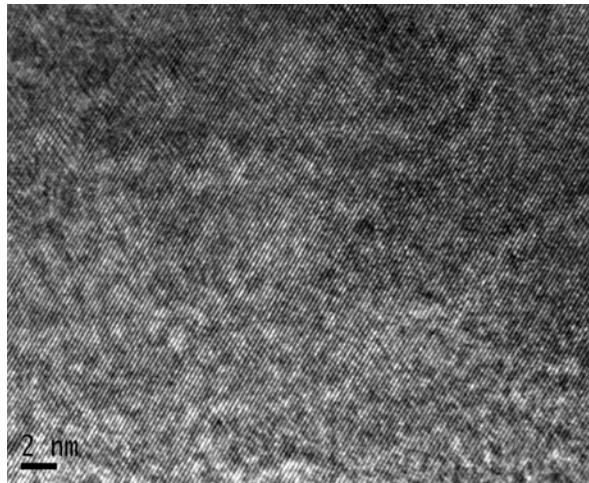


Fig.4 Crystal texture map of α -alumina powders calcined by microwave heating process
图 4 微波程序升温煅烧 α - Al_2O_3 的晶体纹路图

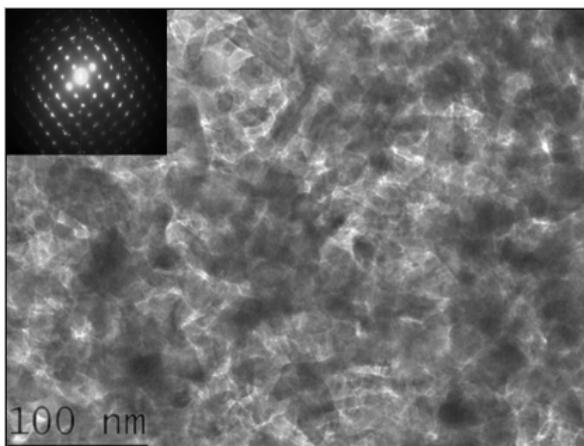


Fig.5 TEM images of α -alumina powders calcined by microwave heating process
图 5 微波程序升温煅烧纳米 α - Al_2O_3 的 TEM 图

图 4 和图 5 为微波程序升温 1200℃ 煅烧 2h 后所得 α 氧化铝的 TEM 照片。图 4 是高放大倍数下所看到的晶相，晶体规则完整，纹路清晰。验证了 XRD 测试中结晶度较高的结论。图 5 为 TEM 观察到的样品的斑点及形貌，其斑点跟标准 (JCPDS) 相符合，由 TEM 可以测出制得的氧化铝粒径在 10-20nm 左右。

颗粒尺寸与通过 XRD 计算得到的结果吻合。

4 结论

(1) 采用微波高温煅烧能很好的制备出平均粒径在 10~20nm，粒径分布窄，结晶度高且纹路清晰，晶型完整的纳米 α - Al_2O_3 。

(2) 微波煅烧明显优于普通煅烧。微波的内场加热形式在煅烧体系中形成了无梯度的均匀的热分布，极大地加快了焙烧的速度，改善了产品的品质。微波快速升温时间对晶型的影响不大。微波煅烧可大大减少煅烧时间。

(3) 微波程序升温优于快速升温。程序升温方式减少了煅烧过程中的团聚现象，煅烧更完全。

References (参考文献)

- [1] N. Ichinose, Superfine Particle Technology, Springer-Verlag, London, UK, 1993.
- [2] R. Uyeda, Progress of Materials Science(Pergamon, Oxford). 35 No.1 (1991) 1.
- [3] Jiang Li, Yubai Pan, Changshu Xiang, Qiming Ge, Jingkun Guo, Low temperature synthesis of ultrafine powder by a simple aqueous sol-gel process [J]. Ceramics International 32 (2006) 587-591.
- [4] Ranjan K. Pati, Jagadish C. Ray, Panchanan Pramanik, A novel chemical route for the synthesis of nanocrystalline powder [J]. Materials Letters. 44 (2000) 299-303.
- [5] Jiguang Li, Xudong Sun, Synthesis and sintering behavior of a nanocrystalline- Al_2O_3 powder[J]. Acta Mater. 48 (2000) 3103-3112.
- [6] Zhou Jian, Cheng Jiping, Yuan Runzhang, et al. Property and technology of WC-Co fine grain cemented carbide in microwave sintering[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1999, 3(9): 465-468
 周健,程吉平,袁润章等. 微波烧结 WC-Co 细晶硬质合金的工艺与性能[J].中国有色金属学报,1999,3(9): 465-468
- [7] Jin Yong, Xie Huakun. Application and Development of Microwave sintering Technology[J]. Tool Technology. 2005, 39(1): 19-23
 晋勇,谢华琨. 微波烧结技术的应用与发展[J].工具技术,2005,39(1):19-23
- [8] Li Youfeng, Zhou Jicheng, Liao Limin, et al. Preparation of dispersive aluminum Hydroxide Nanometer Powders By High-Gravity Varbanation Reactive Precipitation[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2006, 34(10): 1290-1294
 李友凤,周继承,廖立民等. 超重力碳分反应沉淀法制备分散性纳米氢氧化铝[J].硅酸盐学报,2006,34(10):1290-1294