

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系纳米粉的微观结构与红外发射特性

徐明霞* 陈春林 梁 辉 徐廷献

郑福前 刘建良

(天津大学材料学院 天津 300072)

(昆明贵金属研究所 昆明)

摘 要 采用水解沉淀法和包裹沉淀法制备不同 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 比的纳米粉体. 利用 ICP XRD TEM、BET 和 IR 技术分别检测了粉末的化学组成、晶相、形态、比表面积及红外发射率. 初步讨论了缺位型反尖晶石结构具有高红外发射率的机理. 结果表明, 具有缺位反尖晶石结构晶相 $\text{V-Al}_2\text{O}_3$ 或 Al-Si 尖晶石在 $8\sim 15\mu\text{m}$ 波段具有高的发射率. 另外, 具有对称性低的片状粒子粉末比球形粒子的粉末具有更高的红外发射特性; 纳米级粒子粒径减小, 散射系数减小, 有利于发射率的提高.

关键词 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 纳米粉, 红外发射

中图分类号: O611.4/TB44

研究工业用高温红外涂料或日常生活用人体保健材料, 进一步提高 $5\sim 25\mu\text{m}$ 间特定波段红外发射率是研制高性能红外材料课题之一; 红外涂料与金属基体的粘接, 保健织物上的高性能红外陶瓷粒子的附着力等问题的研究和进展都关系到红外材料的开发应用.

提高红外发射率一般通过化学组成、元素及其键合、晶体结构及缺陷、微量掺杂等途径进行优化改进^[1~3]; 提高红外材料与基体粘接多从粘结剂改性^[4]入手. 粉体超细化, 尤其纳米级超细粉与微细粉相比, 比表面积、表面能都急剧增大; 微观上表面化学官能团的组成和数量发生显著变化, 表面反应活性会明显增大, 各晶面的附着能有显著的差异, 氯化钠型晶体 [111] 面附着能可达无限大^[5]. 因此这样超细粉将有利于与聚合物共混纺丝, 提高附着力. 文献 [1] 的热化学反应法实质上就是利用悬浮液中的纳米级氧化物胶粒的高反应活性而提高了红外涂层与金属基体的粘结力. 本文选定 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系, 为降低成本, 采用较廉价的铝、硅原料, 以液相沉淀法制备纳米红外粉; 主要研究工艺条件对未掺杂纳米粉的微结构和红外发射特性的影响.

1 实验部分

红外粉的制备拟定 2 条工艺途径: 一是采用 $\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (97%), $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (97%) 为原料, 以水解沉淀法^[6]制取 Al_2O_3 与 SiO_2 摩尔比分别为 1/1 3/2 2/1 的 A1 A2 A3 共 3 个试样; 二是采用更廉价的超细活性铝粉水解产物 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ^[7] (昆明贵金属所研制) 和水玻璃 ($\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$) 为原料, 以包裹沉淀法^[8]制取试样 A3', 组成与 A3 相同.

利用感应耦合等离子体 ICP (ARL 3580)、X 射线衍射 XRD (2038, 理光)、透射电镜 TEM (JEM-100, 日本)、BET 法 (CHEMBET-3000, QUAN TA) 和红外光谱仪 (5DX, NICOLET) 分别检测了粉末的化学组成、晶相、形态、比表面积及红外发射率.

2 结果与讨论

2.1 工艺对粉体组成和形态的影响

从表 1 结果可看出, 水解沉淀工艺中沉淀产物化学组成波动较大, 这与该工艺复杂的物理化学变化有关: 硅酯预水解时间过短或催化剂用量过少都会引起硅的流失, pH 值偏高时易引

起铝的流失. 包裹沉淀工艺的组成比较容易控制,组成的波动与水玻璃的硅含量波动有关,而且原料更廉价、易获得,将有利于产品的开发.

Tab. 1 Chemical component and morphology of powders

Sample	Processing method	$n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{SiO}_2)$		Morphology of powder particle
		Feed value	Deviation of actual value from feed value/%	
A1	1	1: 1	- 0.2	-
A2	1	3: 2	+ 8.5	-
A3	1	2: 1	- 0.2	Porous spherical aggregate, disperse type complex
A3	2	2: 1	- 3.1	Thin piece aggregate, coating type complex

* 1. Hydrolysis-precipitation; 2. Coating-precipitation.

两种工艺制取的粉体颗粒形态有较大区别,水解沉淀工艺为颗粒很疏松的多孔团聚体,呈球形或类球形(图 1a),显示为铝、硅分散型的复合粒子^[9],即两种组分相互混合,分不出哪种是核,哪种是包覆层. 包裹沉淀法为呈片状的疏松团聚体(图 1b),为一种包覆型的复合粒子^[9],这是因两种组分不是相互混合,分别为“核”、“壳”(包覆层). 深色的片状是铝前驱体骨架(与原料铝前驱体形态相近),团聚体周围和内部分布着浅色的细小硅的颗粒.

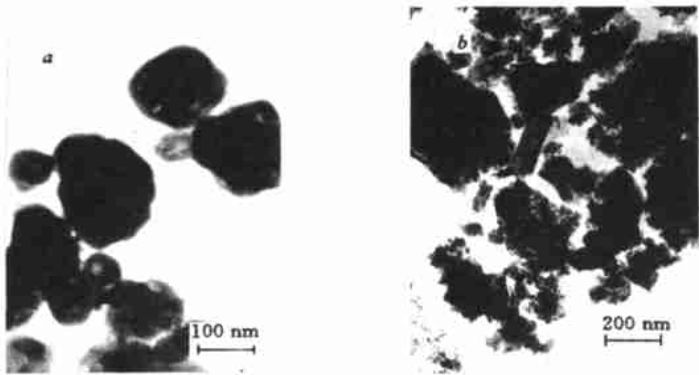


Fig. 1 TEM micrographs of samples A3(a) and A3 (b)

2.2 粉体晶相组成

图 2和表 2表明,由水解沉淀工艺制得的粉末 A3结晶程度低,其中的硅易呈无定形状态: XRD 谱上 20~ 22°处出现馒头峰形; Al_2O_3 与 SiO_2 摩尔比越低,馒头峰越明显. 利用超细原料 $\text{Al}(\text{OH})_x$ 的包裹沉淀法制得的 A3 粉末未加煅烧时, XRD 谱与原料 $\text{Al}(\text{OH})_x$ 的很相近,说明沉淀的硅主要以无定形状态存在. 随着煅烧温度的提高,铝的氢氧化物分脱水变成 $\text{V-Al}_2\text{O}_3$. 800℃以上, Si 离子逐渐取代 $\text{V-Al}_2\text{O}_3$ 的部分四面体中的 Al 离子,生成相同结构的 Al-Si 尖晶石^[6]. 1200℃时结构重组形成 $\text{T-Al}_2\text{O}_3$ 和红柱石.

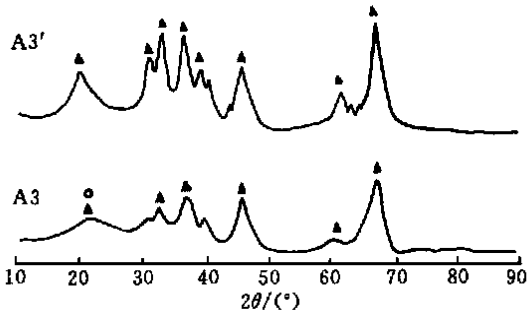


Fig. 2 XRD patterns of A3 and A3 samples calcined at 1100℃

△ $\text{V-Al}_2\text{O}_3$ or Al-Si antispinel, ○ amorphous SiO_2

Tab. 2 Crystalline states of powder after heat treatment

Sample	Heat treatment temperature/℃					
	80	600	800	1000	1100	1200
* *	△,△	—	—	—	—	—
A2	—	—	—	—	V(s),○ less	—
A3	—	V ₁ ○	—	—	V(s),○ trace	—
A3	△,△,○	V ₁ ○	V ₁ ○	V(s)	V(s)	☆,★

* △: Al(OH)₃;△: AlO(OH);○: amorphous SiO₂; V V-Al₂O₃; V(s): V-Al₂O₃ or Al-Si antispinel^[6];☆: T-Al₂O₃;★: andalusite;* * raw Al(OH)_x.

2.3 粉末的形态、粒径及红外发射特性

从 TEM 电镜观察,两种工艺获得的粉末的团聚颗粒形态不同(图 1),但粒度分布大多为 100~ 500 nm 范围. 部分试样的比表面积及相应单位粒径示于表 3. 表中结果可见,两种工艺获得的粉末比表面积都很高,600℃ 煅烧后粉末的一次粒子的单位粒径小于 10 nm. 煅烧温度升高至 1100℃,一次粒子的单位粒径仍小于 12 nm. 因此电镜下观察的粉体颗粒就是这些小粒子团聚成的二次粒子,根据其小粒子间结合力的强弱,又称为凝结粒子(aggregate)或集团粒子(agglomerate)^[5].

Tab. 3 Effects of processing condition on characteristics of powders

Sample	Processing*	$n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{SiO}_2)^*$	Calcining temperature/℃	D_{BET}/nm	$\text{BET}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	Crystalline state	Morphology of powder particle	Average emissivity/%
A1	1	1: 1	600	—	—	—	—	81
A2	1	3: 2	600	—	—	—	—	83
A3	1	2: 1	600	8. 04	213. 3	V ₁ ○	Porous spherical aggregate	85
A3	2	2: 1	600	8. 25	207. 9	V ₁ ○	Thin piece aggregate	89
A3	2	2: 1	1000	—	—	V(s)	Thin piece aggregate	89
A3	2	2: 1	1100	11. 64	147. 3	V(s)	—	88
A3	2	2: 1	1200	—	—	☆,★	—	85

○: amorphous SiO₂; V V-Al₂O₃; V(s): V-Al₂O₃ or Al-Si antispinel^[6];☆: T-Al₂O₃;★: andalusite;* actual value and processing see Tab. 1.

表 3中列出了有关粉体制备工艺和性能的综合实验结果. 由此可知,影响粉体红外发射率的主要因素是其化学组成和晶相结构,其次是颗粒形态. 具有缺位反尖晶石结构晶相 V-Al₂O₃或 Al-Si 尖晶石在 8~ 15 μm 波段具有高的发射率. 这种结构的分子式为: Al(Si)[AlAl_{2/3}]O₄,式中 1个晶胞由 8个该分子组成. Al_{2/3}相当于 1个 2价离子的价态,但占据的格点比正常缺位,Al(Si)表示处于四面体空隙 Al离子有部分被 Si离子取代. 这样 1个晶胞中出现 8/3个空格点,与正常结构相比,缺位 1/9. 这些缺位引起晶格畸变而导致晶格振动的改变提高发射率. 晶相为 T-Al₂O₃或 SiO₂高时发射率降低. 另外,具有对称性低的片状粒子的 A3粉末比具有类球形粒子的 A3粉末具有更高的红外发射特性;煅烧温度升高时一次粒子增大,发射率有所降低,说明纳米级粒子粒径减小,散射系数减小^[2],有利于发射率的提高.

参 考 文 献

1 屠平亮(TU Ping-Liang),陈健康(CHEN Jian-kang),周建初(ZHOU Jian-Chu). 红外与毫米波学报

- (*Hongwai Yu Haomibo Xuebao*), 1993, **12**(6): 436
- 2 孙汉东 (SUN Han-Dong), 樊震 (FAN Zhen), 常大定 (CHAN G Da-Ding). 红外技术 (*Hongwai Jishu*), 1990, **12**(3): 31
 - 3 靳正国 (JIN Zheng-Guo), 王一光 (WAN G Yi-Guang), 陈君华 (CHEN Jun-Hua), *et al.* 硅酸盐学报 (*Guisuanyan Xuebao*), 1997, **25**(1): 24
 - 4 潘儒宗 (PAN Ru-Zong), 邓尉林 (DEN G Wei-Lin), 毛祖刚 (MAO Zu-Gang), *et al.* 红外技术 (*Hong-wai Jishu*), 1996, **18**(5): 41
 - 5 Kato Akio, Arai Hiromichi. Ultrafine Particle, TOKYO: ASAKURA SHOTEN, 1993, 2~ 68
 - 6 Xu Mingxia, Jin Zhengguo, Chen Yuru, *et al.* Advanced Structural Materials. Vol. 2 North-Holland Elsevier Science Publishers, B. V. , 1991, 591
 - 7 郑福前 (ZHENG Fu-Qian), 刘建良 (LIU Jian-Liang), 谢明 (XIE Ming), *et al.* 第四届全国超微颗粒学术讨论会论文集 (Proceedings of the 4th National Symposium on Ultramicro Particles). 北京 (Beijing), 1998
 - 8 莫绍芬 (MO Shao-Fen). [硕士学位论文] (Master Dissertation). 天津 (Tianjin): 天津大学 (Tianjin University), 1991
 - 9 Hirai T, Omoli M. *Electronic Ceramic*, 1991, (5): 11

Microstructure and Infrared Emissivity of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Nano-particles

XU Ming-Xia^{*}, CHEN Chun-Lin, LIANG Hui, XU Ting-Xian
(*School of Materials and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072*)
ZHENG Fu-Qian, LIU Jian-Liang
(*Institute of Precious Metals, Kunming*)

Abstract Nano-powders with different mole ratio of Al_2O_3 to SiO_2 have been prepared by hydrolysis-precipitation and coating-precipitation methods. The chemical composition, crystalline state, morphology and infrared emission property of the powders have been investigated by ICP, XRD and TEM. The results show that $\text{V-Al}_2\text{O}_3$ or Al-Si spinel with antispinel structure and vacancy have higher infrared emissivity in wavelength range of $8\sim 15\mu\text{m}$ at room temperature. The thin piece particles with low symmetry structure show higher infrared property than the spherical particles and decrease of particle size is in favor of improving the infrared property.

Keywords alumina-silica, nano particle, infrared emission