

醇盐水解直接干燥法制备镁铝尖晶石粉体的研究

莫丽¹, 宋文婷¹, 钟博²

(1.西南石油大学 机电工程学院, 成都 610500;

2.哈尔滨工业大学(威海)材料科学与工程学院, 威海 264209)

摘要:以镁粉、铝粉和异丙醇为原料, 三氯化铝为催化剂, 采用醇盐水解直接干燥法成功制备了镁铝尖晶石粉体, 利用 XRD、SEM、激光粒度分析仪对样品的结构、形貌进行了表征。结果表明:该方法合成工艺简单、快速, 原料便宜易得, 在水解比例分别为 1 : 100 和 1 : 200, 煅烧温度为 1100 ℃, 煅烧时间为 1 h 时, 所得产物粒子形状基本为球形, 粒径集中在 60 ~ 70 μm 之间, 只有少数粒径达到纳米级, 颗粒分散性还不够好, 需严格控制煅烧温度及干燥过程。

关键词:醇盐水解直接干燥法; 镁铝尖晶石粉体; 粒径

中图分类号:TQ174.6⁺1

文献标志码:A

文章编号:1001-9642(2015)05-0054-04

DOI:10.16521/j.cnki.issn.1001-9642.2015.05.013

Preparation of Magnesium Aluminum Spinel Powders by Alkoxide Hydrolysis Direct Drying Method

MO Li¹, SONG Wenting¹, ZHONG Bo²

(1.School of Mechanical and Electrical Engineering,

Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China;

2.School of Materials Science and Engineering,

Harbin Institute of Technology at Weihai, Weihai 264209, China)

Abstract: With magnesium, aluminum and isopropyl alcohol as raw materials, aluminum chloride as catalyst, spinel powders were successfully prepared by alkoxide hydrolysis direct drying method. By using XRD, SEM, laser particle size analyzer, samples structure and morphology were characterized. The results showed that: the synthesis method is simple, rapid, inexpensive and easy to get raw materials. When the hydrolysis ratio is 1 : 100 and 1 : 200, the calcination temperature is 1100 ℃, and the calcination time is 1h, the resulting product is a substantially spherical particle shape and particle size concentrate on 60 ~ 70 μm, with only a few nanometer particle size. Besides, particle dispersion is not good enough. The calcination temperature and the drying process should be controlled strictly.

Key words: Alkoxide hydrolysis direct drying method; Magnesium aluminum spinel powders; Particle size

0 引言

镁铝尖晶石(Magnesium Aluminium Spinel, 以下

简称 MAS) 具有熔点高、热膨胀系数低、导热性好、抗渣侵蚀能力强等一系列优点^[1], 主要应用于耐火材料、耐

收稿日期:2014-10-03

修回日期:2014-11-03

基金项目:国家科技重大专项(2011ZX05037-002)

作者简介:莫丽(1968-),女,副教授,研究生导师,从事机械设计的教学和科研工作。

E-mail:moli3913@126.com。

通讯作者:宋文婷,硕士。

E-mail:songwenting1989@126.com

磨材料、透明陶瓷材料、光性能材料、催化剂及其载体材料等领域^[2]。

MAS 粉体的制备方法主要有固相法^[3]以及共沉淀法^[4]、高分子凝胶法^[5]、水热合成法^[6,7]和溶胶-凝胶法^[8]等液相法。与固相法相比,由于采用液相法制备的 MAS 粉体颗粒小、比表面积大、化学均匀性好、烧结活性高^[9],使得近年来,以溶胶-凝胶法为代表的液相法方法被广泛用于制备 MAS 粉体。但其凝胶反应过程不易控制,导致制备工艺复杂,凝胶所需时间较长,生成成本较高。因此,发展新的 MAS 粉体的制备技术已成为一个重要的研究课题。

醇盐水解直接干燥法是在醇盐水解法的基础上探究出的制备 MAS 粉体的一种新方法,该方法既能保证各组分精确控制,同时反应过程与溶胶-凝胶法相比要简单很多,在较短时间内就可以制得 MAS 粉体。

1 实验

1.1 实验材料、主要仪器及设备

实验材料:金属镁粉(分析纯,纯度 $\geq 98\%$,上海关金粉体材料有限公司);金属铝粉(分析纯,纯度 $\geq 98\%$,上海关金粉体材料有限公司);异丙醇(分析纯,纯度 $\geq 99.5\%$,天津港保税区辉瑞国际贸易有限公司); AlCl_3 (分析纯,纯度 $\geq 98\%$,山东新鲁岳生物科技有限公司)。

仪器及设备:加热回流装置(容积 250 mL,自制);电动搅拌器(JJ-1/100w 型,江苏金坛市科兴仪器厂);恒温水浴锅(HH-4 型,金坛市科兴仪器厂);超声波清洗机(PL-360A 型,上海之信仪器有限公司);箱式电阻炉(SX2-8-13 型,龙口市先科仪器厂)。

1.2 实验过程

根据合成镁铝双金属醇盐的反应方程式,先将物质的量比为 1 : 2 的金属镁粉和铝粉加入到过量的异丙醇

中,用 AlCl_3 作催化剂,在 75 °C 加热回流,并均匀搅拌,反应完毕后冷却至室温(10 °C 左右),形成灰色粘稠状物质。然后把该灰色物质置于 85 °C 下干燥,得到灰色多孔粉末状镁铝双金属醇盐。设置两组对比实验,使镁铝双金属醇盐分别与水按物质的量比 1 : 100 和 1 : 200 放入烧瓶中,加入乙醇作为分散剂,乙酰丙酮作为表面活性剂,并用搅拌器搅拌,置于 65 °C 下进行水解,得到黄色粘稠状产物,再于 70 °C 下干燥得到黄色粉末。最后分别放入 1100 °C 条件下焙烧 1 h,得到白色粉末状的样品。

1.3 表征方法

采用日本理光电机 D/max- γ B 型 X 射线衍射仪分析样品的物相组成,采用铜靶 $\text{K}\alpha$ 射线($\lambda=1.54056\text{\AA}$),扫描速度为 5 °/min,加速电压为 30 kV,电流为 20 mA,测角仪移动步长 0.02 °;采用日本 Hitachi 公司生产的 S-4700 型场发射扫描电子显微镜观察样品颗粒的大小、形貌及分布;采用丹东百科科技有限公司的 BT-2003 型激光粒度分析仪分析样品的粒度以及粒径分布。

2 结果与讨论

2.1 样品的 XRD 分析

图 1a 为水解比例 1 : 100 样品的 X 射线衍射图,图 1b 为水解比例 1 : 200 样品的 X 射线衍射图。由图可以发现,产物的衍射峰与 PDF 卡片号为 02-1084 的镁铝尖晶石和 PDF 卡片号为 74-1225 的 MgO 的标准峰基本一致,其中含有尖晶石的可能性最大,说明产物为尖晶石型结构的 MgAl_2O_4 晶体。根据 Scherrer 公式 $d=0.89\lambda/(B\cos\theta)$ 可计算出图 1a 中镁铝尖晶石粉体晶粒的尺寸 $d_1=14.8030425\text{ nm}$,图 1b 中镁铝尖晶石粉体晶粒的尺寸 $d_2=19.0012581\text{ nm}$ (其中 B 为衍射线半高峰处的线宽度, $\lambda=0.154\text{ nm}$),说明该制备过程可能会得到较细的晶粒。

2.2 样品的形貌分析

图 2a 和 2b 为水解比例 1 : 100 样品的 SEM 照片,

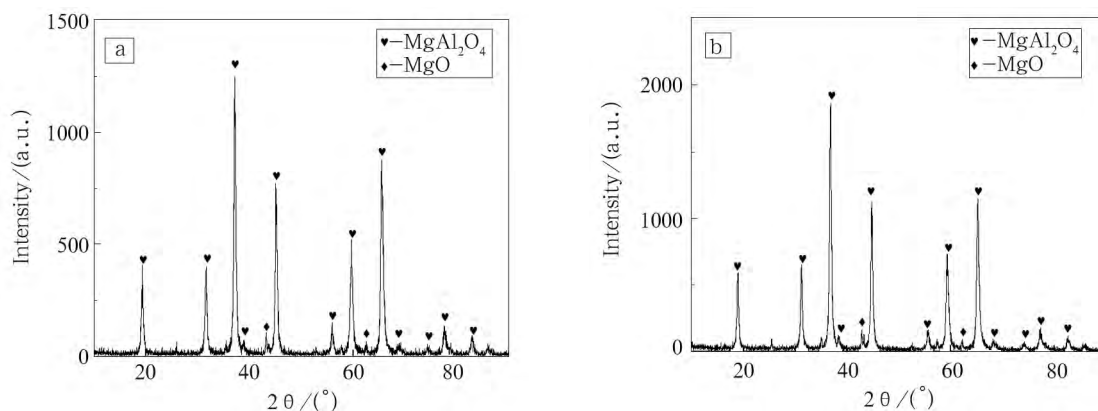


图 1 样品的 XRD 图谱 (a)1 : 100 (b)1 : 200
Fig.1 XRD patterns of the sample (a)1 : 100 (b)1 : 200

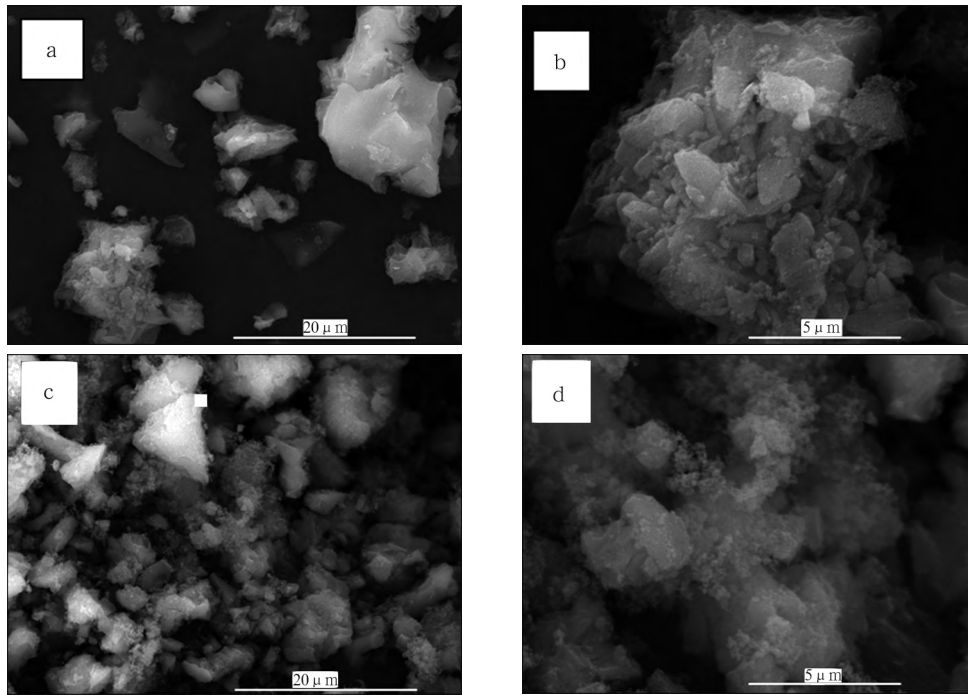


图2 MgAl₂O₄尖晶石的SEM照片 (a,b)1 : 100 (c,d)1 : 200
Fig.2 SEM images of MgAl₂O₄ spinels (a,b)1 : 100 (c,d)1 : 200

图2c和2d为水解比例1 : 200样品的SEM照片。由图2a和2c中可以看出,样品外观呈棉花絮状,但是团聚现象比较严重,这可能与煅烧温度稍高以及干燥过程控制不当有关。从图2b和2d中可以看出,虽然团聚现象较明显,但仍可辨认出样品的颗粒团聚为球形,粒径分布较宽,其中有部分粉体的粒径达到了纳米级,这与XRD图谱中由Sherrer公式计算出的结果是相一致的。

2.3 样品的粒度分析

图3a为水解比例1 : 100样品的粒度分布图,图

3b为水解比例1 : 200样品的粒度分布图。由图可以看出,样品的粒度分布范围较宽,集中分布在60 ~ 70 μm之间,只有少部分粒径达到了纳米级,这与由Sherrer公式计算得到的晶体平均尺寸14.8030425 nm和19.0012581 nm相差较大,与由SEM得到的粒径主要为20 μm的分析结果相比也有一定的差距,说明该方法合成的MgAl₂O₄晶体粒度和分散性均不够好。

由以上分析可知,利用该方法制备出的MAS粉体粒径大部分为微米级别,只有少部分粒径达到纳米级别,

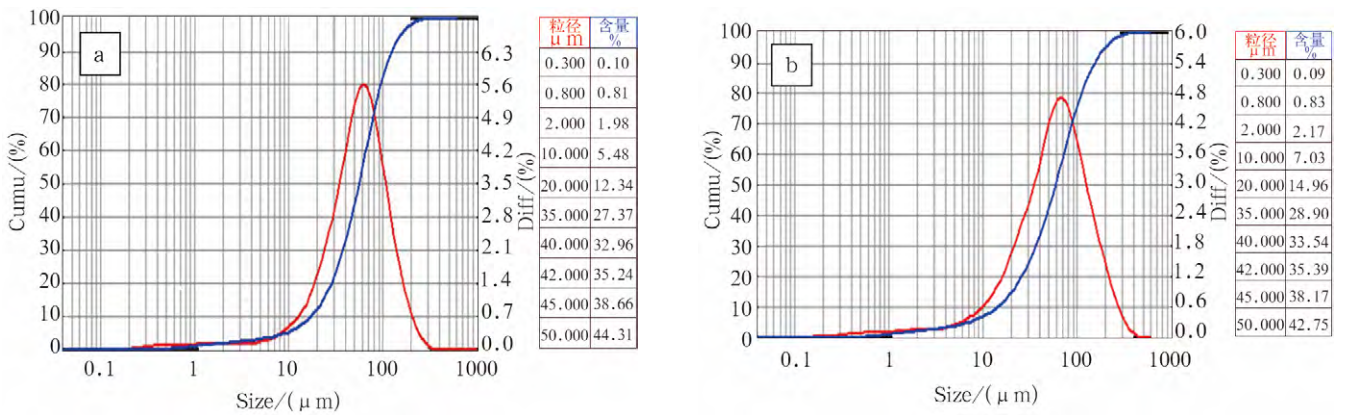


图3 MgAl₂O₄尖晶石的粒径分布 (a)1 : 100 (b)1 : 200
Fig.3 Particle size distribution of MgAl₂O₄ spinels (a)1 : 100 (b)1 : 200

该粉体经进一步加工可以应用耐磨材料等领域。

3 结论

(1) 以镁粉、铝粉和异丙醇为原料, 采用醇盐水解直接干燥法可以制备出 MAS 粉体。

(2) 在加水量为 1 : 100 和 1 : 200 时, 在 1100 °C 下煅烧 1 h 得到的 MAS 粉体团聚现象比较严重, 晶体粒度和分散性不够好, 粒径集中分布在 60 ~ 70 μm 之间, 只有少部分粒径达到纳米级, 需严格控制煅烧温度及干燥过程。

(3) 该方法合成工艺简单、快速, 原料便宜易得, 是一种制备 MAS 粉体的有效方法, 但是为了得到粒径小、化学均匀性好的粉体, 仍需在此基础上不断探索比较理想的合成条件, 以满足高技术领域对超细 MAS 微粉的需求。

参考文献:

- [1] 罗旭东, 曲殿利, 张国栋. 二氧化锆对低品位菱镁矿制备镁铝尖晶石材料组成结构的影响[J]. 硅酸盐通报, 2012, 31(1): 162-170.
- [2] 王程民, 王修慧, 田丁, 等. 镁铝尖晶石粉体的性能、制备与应用趋势[J]. 粉末冶金技术, 2009, 27(3): 222-225.
- [3] Zhang Z, Li N. Effect of Polymorphism of Al_2O_3 on the Synthesis of Magnesium Aluminate Spinel[J]. *Ceramics International*, 2005, 31(4): 583-589.
- [4] Zawrah M F, Hamaad H, Meky S. Synthesis and Characterization of Nano $MgAl_2O_4$ Spinel by the Co-precipitated Method[J]. *Ceramics International*, 2007, 33(6): 969-978.
- [5] Val é rie M, Dominique M, André D, et al. Characterization of $MgAl_2O_4$ Precursor Powders Prepared by Aqueous Route[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1999, 82(12): 3299-3304.
- [6] 王秀峰, 王永兰, 金志浩. 水热法制备纳米陶瓷粉体[J]. 稀有金属材料与工程, 1995, 24(4): 1-6.
- [7] 李 军, 周晓奇, 宋志安, 等. 水热法制备镁铝尖晶石载体[J]. 工业催化, 2003, 11(10): 44-49.
- [8] Guo T Y, Troczynski T. Mechanical Activation of Heterogeneous Sol-Gel Precursors for Synthesis of $MgAl_2O_4$ Spinel[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, 88(10): 2970-2974.
- [9] 魏恒勇, 王合洋, 魏颖娜, 等. 非水解和水解溶胶-凝胶法合成 $MgAl_2O_4$ 粉体对比研究[J]. 人工晶体学报, 2013, 42(7): 1384-1389.