

# 燃烧法制备铝酸锌超细粉体的研究

邢存章, 高菲, 吕海亮, 谭明臣

(山东轻工业学院化学工程学院, 山东 济南 250353)

**摘要:**以醋酸锌、硝酸铝、硝酸铵和尿素作为反应原料,采用低温燃烧合成技术(LCS)制备了铝酸锌微粉,并通过扫描电镜和激光粒度测试仪对所得产物的晶形、粒度及其分布进行了表征。结果表明采用低温燃烧合成技术在500℃即可制备铝酸盐( $ZnAl_2O_4$ )纳米粉体。

**关键词:**燃烧法;超细粉体;铝酸锌

中图分类号:O611.66

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2007)04-0044-02

## Study on preparing superfine $ZnAl_2O_4$ powder by combustion method

XING Cun-zhang, GAO Fei, LU Hai-liang, TAN Ming-chen

(College of Chemical Engineering, Shandong Institute of Light Industry, Jinan 250353, China)

**Abstract:** Superfine  $ZnAl_2O_4$  powder was prepared from  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ,  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ,  $NH_4NO_3$  and  $CO(NH_2)_2$  by the combustion method. The optimal procedure parameters were selected by adjusting different ratios of reactants and combustion temperature. The configuration structure and particle size distribution of the sample were characterized by scanning electron microscope and particle size analyzer. Results showed that superfine nano- $ZnAl_2O_4$  powder can be obtained by the combustion at 500℃.

**Key words:** combustion; superfine powder;  $ZnAl_2O_4$

尖晶石( $ZnAl_2O_4$ )具有良好的耐蚀、耐磨性及化学稳定性,而且其绝缘性好、热膨胀系数小、硬度高,广泛用作电子元器件的绝缘骨架、合金或金属制品的陶瓷保护膜、远红外波段窗口材料、耐火材料及精细陶瓷器皿,还是优秀的短波长(蓝绿紫波段)激光基质晶体材料<sup>[1]</sup>。尽管制备 $ZnAl_2O_4$ 的方法很多,但制备纳米 $ZnAl_2O_4$ 却比较困难,其原因在于 $ZnAl_2O_4$ 在晶型转变过程中颗粒会发生团聚。国内外研究者围绕降低 $ZnAl_2O_4$ 晶型转变温度、减少颗粒接触机会,克服团聚,旨在合成超细 $ZnAl_2O_4$ 方面做了大量工作。近期研究工作表明低温燃烧合成是解决这类问题的有效手段之一<sup>[2]</sup>。

作为自蔓延高温合成(SHS)的发展而提出的低温燃烧合成(LCS),保留了SHS的简便、快捷的优点,同时弥补了SHS的不足,如过程难控制、产物多孔疏松、粉末粒度不均匀等<sup>[3-4]</sup>。与其他方法相比,低温燃烧合成法制备粉体有很多优点:点火温度低(300~500℃)且不需要专门的点火装置;火焰温度低、燃烧过程中产生大量气体,气体的排出使燃烧产物呈蓬松的泡沫状并带走体系中大量的热,因而保

证了体系能够获得超细大比表面积粉体,且可通过控制加热速率、原材料种类和加入量以及控制添加剂来控制粉体的特性。通常为气相燃烧,一旦点燃即可自我维持,节约能源;反应速度快,缩短生产周期;设备、工艺简单等特点。笔者选择低温燃烧合成法制备 $ZnAl_2O_4$ 粉末,首次报道一种制备 $ZnAl_2O_4$ 纳米材料的新方法。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂与仪器

尿素、硝酸铝 [ $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ]、乙酸锌 [ $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ]、硝酸铵,纯度均大于99.0%。箱式电阻炉, SX2-2.5-10, 中国上海实验电炉厂; XT30 ESEM-TMP 环境扫描电镜, QUNATA 200, 中国山东国际技术合作公司; 激光粒度分析仪, MS-2000, 英国 Malven 公司。

### 1.2 实验过程

将纯度大于99.0%的乙酸锌、硝酸铝、硝酸铵和尿素按一定质量比进行配料,放入研磨钵中尽量研磨均匀,得到透明溶液混合物,放入耐热坩埚,置

收稿日期:2006-12-22

基金项目:山东省优秀中青年科学家科研奖励基金(2005BS08002)

作者简介:邢存章(1947-),男,硕士,教授,主要从事新材料合成方面的研究;吕海亮(1974-),男,博士,副教授,从事新材料合成方面的研究,

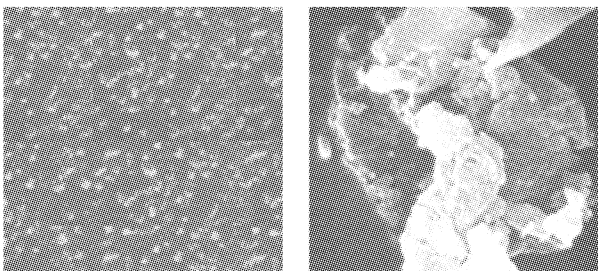
通讯联系人, discussion99@yahoo.com.cn。

于已预热到 500℃ 设定温度的电阻炉内进行反应合成。观察反应现象。取出产品,并在干燥环境中冷却研磨,用扫描电镜及激光粒度测试仪对产物的颗粒形貌、颗粒尺寸进行分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 实验结果

反应物在放入电阻炉后,透明溶液混合物迅速沸腾蒸发。剩余固体迅速反应,燃烧膨胀,生成白色珊瑚状蓬松固体。该蓬松固体在干燥环境中冷却研磨后即做扫描电镜分析,结果示于图 1。由图 1(a) 可以看到所得到的产品为尖晶石相  $ZnAl_2O_4$ , 产物颗粒较小,分布比较均匀,完全可以达到纳米级的要求。图 1(b) 为放置 0.5 h 后产品扫描电镜分析图样,产品颗粒聚集在一起形成大的颗粒。



(a) 新制

(b) 放置 0.5 h 后

图 1  $ZnAl_2O_4$  粉体的 SEM 照片

在干燥环境中冷却研磨后的粉末即用激光粒度测试仪进行颗粒粒度分布分析。结果表明粒度小于 63.408 nm 的占 10%, 小于 82.099 nm 的占 50%, 小于 101.874 nm 的占 90%, 产品完全达到了纳米级别; 产品放置 0.5 h 后小于 1.947  $\mu\text{m}$  的占 10%, 小于 9.854  $\mu\text{m}$  的占 50%, 小于 20.996  $\mu\text{m}$  的占 90%, 可以基本达到超细粉体的要求。

### 2.2 原料化学配比的计算

低温燃烧合成所用的氧化剂(金属盐)与有机燃料的配比,按推进剂化学的热化学理论计算氧化剂的总氧化价和燃料的总还原价,它们平衡时的系数就是燃料与氧化剂的摩尔比。氧化还原混合料按化

学计量配料,燃烧释放的能量最大。根据推进剂热化学理论,燃烧产物一般为  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{N}_2$ 。元素 C 和 H 分别是 +4 价和 +1 价的还原剂, O 是 -2 价的氧化剂, N 是零价的中性元素。所以  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  总化合价是  $+2 + (+4) \times 4 + (+1) \times 6 + (-2) \times 4 = +16$ , 是还原剂, 结晶水与燃烧化学无关, 不影响硝酸盐的总化合价计算;  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  总化合价为  $+3 + 0 \times 3 + (-2) \times 9 = -15$ , 是氧化剂, 结晶水与燃烧化学无关, 不影响硝酸盐的总化合价计算;  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  总化合价为  $0 \times 2 + (+1) \times 4 + (-2) \times 3 = -2$ , 是氧化剂;  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  的总化合价为  $+4 + (-2) + (+1) \times 4 = +6$ , 是还原剂。所以燃烧反应时,  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{NO}_3$  和  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  的化学计量比为 1:2:2:3, 质量比为 22:75:16:18。

### 2.3 铝酸锌超细粉体团聚机理分析

高的比表面积和高的表面能使超细粉强烈吸附外来杂质(如水), 反应生成新的表面结构(如 R—O—H 结构), 增加了粉体间相互作用力和表面活性是铝酸锌超细粉体放置 0.5 h 后团聚的根本原因。控制和消除铝酸锌超细粉体团聚的发生, 必须采取如下措施: 防止(或消除)表面羟基的产生; 提高粉体间的排斥能, 增加粉体间的距离, 减少羟基间相互作用力(Van Der Waals 力、氢键); 将羟基屏蔽起来、避免羟基起作用; 减少电解质的产生和引入等。降低或消除表面羟基相互作用, 才有可能有效地防止和降低团聚, 详细机理有待进一步研究。

### 参考文献

- [1] 向勇, 谢道华. 尖晶石结构功能材料的新进展[J]. 磁性材料及器件, 2001, 32(3): 21-25, 46.
- [2] Moore J J, Feng H J. Combustion synthesis of advanced materials: Part I. Reaction parameters[J]. Progress in Materials Science, 1995, 39(4-5): 243-273.
- [3] 陆大勤, 张龙, 赵忠民, 等. 自蔓延高温合成技术的研究动态[J]. 军械工程学院学报, 2005, 17(2): 59-63.
- [4] 宿新泰, 燕青芝, 葛昌纯, 等. 低温燃烧合成超细陶瓷微粉的最新研究[J]. 化学进展, 2005, 17(3): 430-436. ■

(上接第 43 页)

[14] Zeng T Y, Qiu Y, Chen L S, et al. Microstructure and phase evolution of  $\text{TiO}_2$  precursors prepared by peptization-hydrolysis method using polycar-

boxylic acid as peptizing agent[J]. Mater Chem Phys, 1998, 56: 163-170.

[15] Lu Q Y, Gao F, Komarneni S. Cellulose-directed growth of Selenium nanobelts in solution[J]. Chem Mater, 2006, 18(1): 159-163. ■