

纳米镁铝尖晶石粉体的低温燃烧合成与表征

霍 地¹, 皮春阳¹, 孙旭东¹, 康 雁²

(1. 东北大学 材料各向异性与织构教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819;

2. 东北大学 中荷生物医学与信息工程学院, 辽宁 沈阳 110169)

摘 要: 以硝酸盐和蔗糖为原料, 利用低温燃烧合成制备纳米镁铝尖晶石 (MgAl_2O_4) 粉体, 研究了不同煅烧温度、气氛以及加热速率等因素对纳米 MgAl_2O_4 粉体特性的影响. 结果表明: 随着前驱体煅烧温度的升高, 纳米 MgAl_2O_4 晶粒尺寸逐渐增大; 在 O_2 环境中煅烧前驱体可以降低纯 MgAl_2O_4 相的形成温度, 促进反应物质扩散、增大晶粒尺寸. 在快速升温、蔗糖与硝酸盐物质的量比为 2:1 以及通入 O_2 的条件下, 在 400 $^\circ\text{C}$ 下煅烧生成 MgAl_2O_4 相, 700 $^\circ\text{C}$ 时得到单相 MgAl_2O_4 纳米粉体. 低温燃烧合成制备纳米 MgAl_2O_4 粉体结晶度高、晶粒尺寸细小, 呈松散的软团聚态, 有利于降低 MgAl_2O_4 陶瓷致密化烧结温度.

关 键 词: 镁铝尖晶石; 纳米粉体; 低温合成; 固相燃烧; 蔗糖

中图分类号: TQ 038.2; TQ 050.421 文献标志码: A 文章编号: 1005-3026(2017)06-0814-05

Low Temperature Combustion Synthesis and Characterization of Nanocrystalline Magnesium Aluminum Spinel (MgAl_2O_4) Powders

HUO Di¹, PI Chun-yang¹, SUN Xu-dong¹, KANG Yan²

(1. Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials (Ministry of Education), Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. Sino-Dutch Biomedical and Information Engineering School, Northeastern University, Shenyang 110169, China. Corresponding author: HUO Di, E-mail: huod@atm.neu.edu.cn)

Abstract: Nanocrystalline magnesium aluminate spinel (MgAl_2O_4) powders were prepared by a low temperature combustion synthesis method using nitrates and sucrose as starting materials, the characteristics of the as-synthesized powders were investigated in terms of heating temperature, environmental atmosphere and heating rate. The results show that particle sizes of MgAl_2O_4 spinel powder increase with the heating temperature of polymer precursors. When the precursors are heated in O_2 atmosphere, the reduced formation temperature of pure MgAl_2O_4 phase and accelerated reactive species diffusion along with enlarged particle sizes can be achieved. Under the conditions of fast heating, 2:1 molar ratio of sucrose to nitrates and O_2 atmosphere, the formation temperature of MgAl_2O_4 phase is at 400 $^\circ\text{C}$ and further pure single phase is obtained at 700 $^\circ\text{C}$. The highly crystalline, soft agglomerated nano-sized MgAl_2O_4 powders are in favor of decreasing sintering temperature of high dense MgAl_2O_4 ceramics.

Key words: magnesium aluminate spinel; nanocrystalline powder; low temperature synthesis; solid state combustion; sucrose

镁铝尖晶石 (MgAl_2O_4) 陶瓷具有强度、韧性好, 热稳定性好以及透光率高、透光波段宽等特性, 在超高温材料^[1]、可调制固体激光器^[2]、透明陶瓷装甲^[3]、红外窗口^[4]等领域得到广泛应用.

由于在可见至红外波长范围内具有高光透过率, MgAl_2O_4 陶瓷成为下一代双色透过窗口材料的重要选择^[4].

MgAl_2O_4 透明陶瓷的研究逐渐向复杂结构

与多功能用途的综合方向发展,因此要求在保证其光、热学性能的同时,材料需要具有足够高的力学强度^[5]. 目前,通过获得与调控 MgAl_2O_4 陶瓷微细组织结构,提高材料综合性能成为研究热点. 研究表明纳米结构的 MgAl_2O_4 透明陶瓷比传统 MgAl_2O_4 陶瓷具有更优异的光学和力学性能^[6]. 但是,为获得高质量纳米结构 MgAl_2O_4 透明陶瓷,必须制备高纯度、均匀性好、团聚程度低的纳米级粉体^[7-8].

现有纳米 MgAl_2O_4 粉体的合成制备技术主要包括液相沉淀法^[9]、燃烧合成法^[10]、水热法^[11] 以及利用有机聚合物的 Pechini 法^[12] 等. 其中 Pechini 法合成工艺简单、粉体纯度高、颗粒细小,特别适合制备含多种金属阳离子的混合氧化物粉体. 与典型溶胶-凝胶法中金属醇盐经过水解-聚合反应形成凝胶不同,Pechini 法往往采用金属离子的硝酸盐,配合使用络合剂和聚合物溶剂例如柠檬酸和乙二醇,在一定温度下聚酯化反应形成凝胶,再进行加热分解合成出超细氧化物颗粒. 例如 Robert 等^[13] 以金属硝酸盐和柠檬酸为原料制备 MgAl_2O_4 粉体的粒径最小达到 4.9 nm.

Pechini 法制备的 MgAl_2O_4 粉体颗粒均匀、细小,但是由于使用有机溶剂和有机聚合物以及络合剂,聚合反应时间长,有机物前驱体煅烧温度较高而且易于产生硬团聚. 本文研究以金属硝酸盐为原料,蔗糖为燃料剂,水为溶剂,经聚合反应后进一步采用低温固相燃烧法制备高纯度纳米级 MgAl_2O_4 粉体. 同时研究了粉体煅烧温度、蔗糖与硝酸盐物质的量比、 O_2 气氛及升温速率对 MgAl_2O_4 尖晶石粉体生成温度及晶粒尺寸长大的影响. 由于不使用有机溶剂和助剂,减少了聚合反应时有害物质排放,而且聚合反应时间短,前驱体煅烧温度低、速度快,进一步简化合成 MgAl_2O_4 纳米粉体的工艺.

1 实验方法

1.1 制备过程

按照标准 MgAl_2O_4 化学计量比称取分析纯的六水硝酸镁 ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 和九水硝酸铝 ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$),加入去离子水配制成混合溶液,然后加入蔗糖(蔗糖与金属离子物质的量比为1:1, 2:1),搅拌混合溶液直至反应物完全溶解,再以适量的稀硝酸调节混合溶液 pH 值为 2.0. 将混合溶液放到 200 ℃烘箱中,24 h 后得到多孔状块聚合物前驱体. 将前驱体在 400 ~ 1 100 ℃、不同气氛、不同升温速率条件下煅烧处理后得到纳米

MgAl_2O_4 粉体.

1.2 表征

采用 X 射线衍射仪 (X'Pert Pro) 分析粉体样品的物相组成. 采用场发射扫描电子显微镜 (JEM-7001F, JEOL) 观察粉体的形貌、大小及团聚状态. 采用透射电子显微镜 (JEM-2100F, JEOL) 分析粉体形貌和大小与晶体结构. 采用高温热机械分析仪 (SETSYS Evolution18, SETARAM) 分析 MgAl_2O_4 粉体的烧结收缩行为.

用 Scherrer 公式计算纳米 MgAl_2O_4 粉体晶粒的尺寸:

$$\beta(2\theta) = \frac{k\lambda}{d\cos\theta}.$$

其中: $\beta(2\theta)$ 是衍射峰的半高宽; $\lambda = 0.154\,06\text{ nm}$; θ 是布拉格角; $k = 0.89$; d 是粉体晶粒尺寸. 选取 (311), (400), (440) 晶面对应衍射峰的半高宽分别计算出粉末晶粒尺寸,并求得其平均值. 同时,通过 MDI Jade 6 软件扣除背景及 $\text{K}\alpha_2$ 衍射,平滑处理与全谱拟合,完成晶胞精修后获得 MgAl_2O_4 晶体的点阵常数.

2 结果与讨论

2.1 镁铝尖晶石 (MgAl_2O_4) 粉体的物相演变

2.1.1 煅烧温度对尖晶石粉体物相的影响

图 1 是蔗糖与金属离子物质的量比为 1:1 时制备的前驱体在不同温度下煅烧 6 h 的粉体 XRD 图谱. 在煅烧温度为 600 ℃ 时即使通入氧气仍然没有 MgAl_2O_4 晶相生成,而在 72° 附近产生一个未知相的衍射峰. 在空气中煅烧时 700 ℃ 开始生成了 MgAl_2O_4 相 (JCPDS 卡片, No. 21-1152), 同时未知相的 72° 衍射峰强度逐渐降低. 在 900 ℃ 时未知相的衍射峰完全消失,生成了单一的 MgAl_2O_4 相.

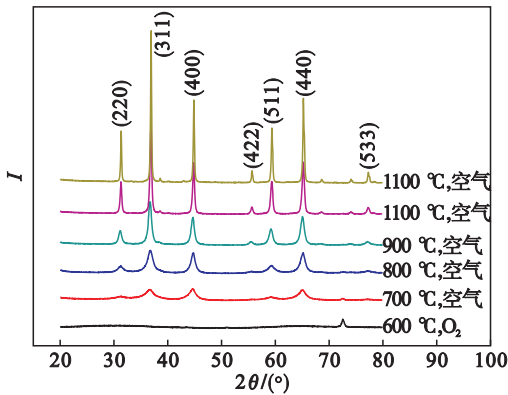


图 1 不同温度下煅烧粉体的 XRD 图谱
Fig. 1 X-ray diffraction patterns of the calcined powders at different temperatures

根据图 1 中 MgAl_2O_4 晶相衍射峰,利用谢勒公式计算不同煅烧温度下制备 MgAl_2O_4 粉体晶粒尺寸,结果列入表 1.

表 1 不同温度煅烧 MgAl_2O_4 粉体的晶粒尺寸和晶格常数

Table 1 Grain size and lattice constants of MgAl_2O_4 powders prepared at different temperatures

$t/^{\circ}\text{C}$	700	800	900	1 000	1 100
d/nm	6. 01	7. 92	11. 70	20. 54	32. 11
a/nm	0. 81001	0. 80919	0. 81014	0. 80814	0. 80771

MgAl_2O_4 粉体晶粒尺寸随着前驱体煅烧温度升高而逐渐增加. 采用最小二乘法计算 MgAl_2O_4 粉末晶粒尺寸的自然对数 $\ln d$ 与前驱体的煅烧温度倒数 ($1/t$) 的关系,得出二者的关系为 $\ln d = \frac{5\,660}{t} + 7.4601$. 所以 MgAl_2O_4 晶粒的长大主要以扩散方式进行. 温度对尖晶石粉体扩散与生长速率有直接影响,温度升高,提高了 Mg^{2+} , Al^{3+} , O^{2-} 的扩散速率, MgAl_2O_4 的生长速率越大. 因此随着 MgAl_2O_4 粉体煅烧温度的升高, MgAl_2O_4 晶体晶粒尺寸长大.

另外,随着前驱体加热温度的提高, XRD 图谱中 MgAl_2O_4 相的各个衍射峰向高角度偏移,相应地计算出 MgAl_2O_4 相的晶格常数. 如表 1 所示, 700 $^{\circ}\text{C}$, 800 $^{\circ}\text{C}$ 和 900 $^{\circ}\text{C}$ 制备的 MgAl_2O_4 相的晶格常数基本保持不变,且稍大于标准 MgAl_2O_4 (JCPDS 卡片, No. 21—1152) 的点阵常数 0. 808 31 nm. 由于在 900 $^{\circ}\text{C}$ 以下样品中仍含有一种未知相,产生的 MgAl_2O_4 晶体相可能存在较多的缺陷,晶格畸变较大. 在 1 000 $^{\circ}\text{C}$, 1 100 $^{\circ}\text{C}$ 下获得的 MgAl_2O_4 晶体相的点阵常数接近标准 MgAl_2O_4 的点阵常数. 说明随着温度的升高,制备的 MgAl_2O_4 晶体中缺陷减少,粉体的化学计量比与结晶完整度提高.

2. 1. 2 蔗糖的量对尖晶石物相的影响

控制蔗糖与金属离子物质的量比可以形成孔隙大小均匀而且孔隙率高的块状前驱体,有利于高效利用低温燃烧过程放出的热量并获得高纯度粉体. 当蔗糖与金属离子物质的量比提高为 2:1 时,氧气气氛下 400 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧前驱体即可生成单一的 MgAl_2O_4 相,如图 2 所示. 与图 1 中的样品对比说明在原料中增加蔗糖的含量,可以降低燃烧合成时 MgAl_2O_4 相的生成温度. 由于前驱体含有大量的有机物,燃烧时释放大量的热量. 提高原料中蔗糖含量会使后期形成的前驱体中有机物含量

增加,前驱体燃烧时会释放更多的热量. 所以,增加原料中蔗糖的比例,有助于在较低温度下合成单一的 MgAl_2O_4 相.

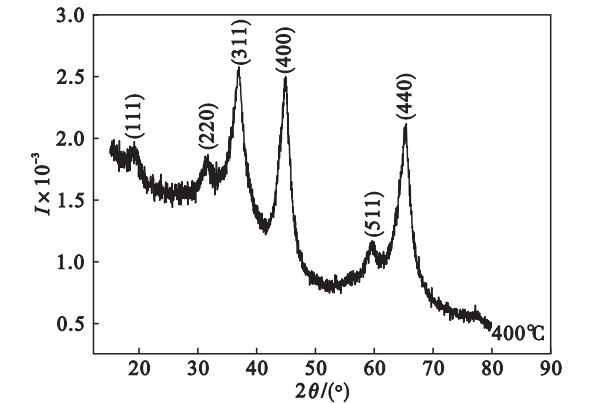


图 2 蔗糖与金属离子物质的量比为 2:1 时前驱体在 400 $^{\circ}\text{C}$ 下煅烧粉体的 XRD 图谱

Fig. 2 X-ray diffraction pattern of powder with 2:1 molar ratio of sucrose to nitrates calcined at 400 $^{\circ}\text{C}$

2. 1. 3 不同燃烧气氛的影响

图 3 是将蔗糖与金属离子物质的量比为 2:1 的前驱体分别在氧气和空气气氛下煅烧后 MgAl_2O_4 粉体 XRD 图谱. 图 3 所示,在 O_2 气氛下 500 $^{\circ}\text{C}$ 时已产生 MgAl_2O_4 相,随着煅烧温度从 500 $^{\circ}\text{C}$ 升高到 800 $^{\circ}\text{C}$, MgAl_2O_4 相的衍射峰进一步变窄,结晶度增强,晶粒尺寸从 10. 76 nm 长大到 16. 91 nm. 相反,在空气中加热时,煅烧温度为 600 $^{\circ}\text{C}$ 时样品仍然呈非晶状态,直到 700 $^{\circ}\text{C}$ 以上开始生成 MgAl_2O_4 相,但是 700 和 800 $^{\circ}\text{C}$ 制备的粉体晶粒尺寸分别为 7. 03 和 8. 52 nm,明显小于氧气下制备的粉体尺寸.

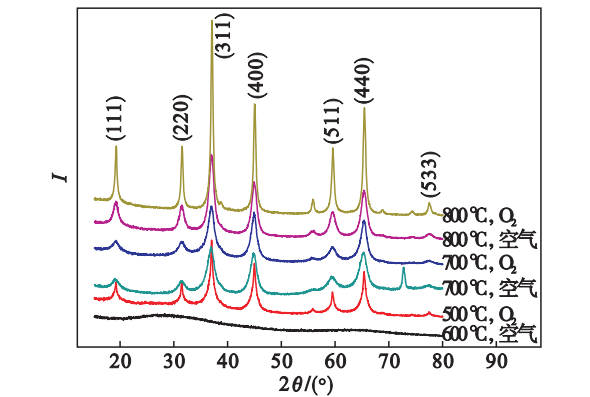


图 3 在不同温度、不同气氛下煅烧粉体的 XRD 图谱

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of the calcined powders at different temperatures and atmosphere

燃烧合成过程中通入氧气可使燃烧反应更加

充分,放出高的热量,促进了晶粒中物质扩散而加快了 MgAl_2O_4 的生长.另外,氧气含量的增加,使合成尖晶石反应中氧气的分压增加,更多的氧参与合成 MgAl_2O_4 反应, O^{2+} 在尖晶石晶粒中的扩散速度增加,加速反应过程.总之在 O_2 气氛下低温燃烧合成时可以促进 MgAl_2O_4 晶粒尺寸的长大.

实验中同时发现煅烧前驱体时升温速率对 MgAl_2O_4 相的形成温度有明显的影响.在制备粉体过程中,如果将加热炉预先升高到煅烧温度,然后快速放入前驱体,立刻发生有焰燃烧反应.在相同的条件下,采用慢速随炉升温时则不会产生燃烧火焰.有焰燃烧时发生链式化学反应,需要一定浓度或比例的C,H等可燃烧元素^[14].存在氧化剂例如 O_2 时有助于产生燃烧链式反应.慢速加热时前驱体中有机物逐渐发生分解和挥发,造成前驱体无焰燃烧,放出的热量低于有焰燃烧.因此在相同条件下合成 MgAl_2O_4 相的温度提高.从图4可以看到,随炉慢速升温时,在 $400\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ 制备的 MgAl_2O_4 粉体仍只是微晶相.

2.2 纳米尖晶石粉体形貌

图5a和5b是前驱体在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧的纳米 MgAl_2O_4 粉体的TEM形貌与电子衍射图谱.合成粉体晶粒尺寸在 $10\sim 20\text{ nm}$,而且从相应的电子衍射图谱可见纳米 MgAl_2O_4 粉体的结晶程度足够高.图5c和5d分别是 $1\ 100\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 MgAl_2O_4 粉体

的TEM与SEM形貌,粉体晶粒尺寸在 $30\sim 35\text{ nm}$.两种温度下制备的高纯度纳米 MgAl_2O_4 粉体中都存在一定程度的团聚.由于温度较高, $1\ 100\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧样品的晶粒之间分界模糊,纳米颗粒团聚成的块状尺寸较大.相比较而言, $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下晶粒之间分界较清楚,团聚程度较低.另外,将这两种温度下制备的纳米 MgAl_2O_4 粉体分散在去离子水中并经过超声分散处理后都会产生大量固体悬浮体,但是低温煅烧粉体样品的固体沉降时间远远长于高温煅烧样品,这在一定程度上也说明低温煅烧前驱体得到较多松散团聚的纳米粉体.

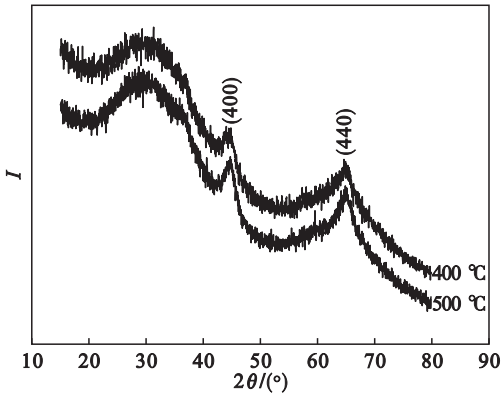


图4 慢速升温时400和500 $^\circ\text{C}$ 煅烧粉体的XRD图谱

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of powders calcined at 400 and 500 $^\circ\text{C}$ at low heating rate

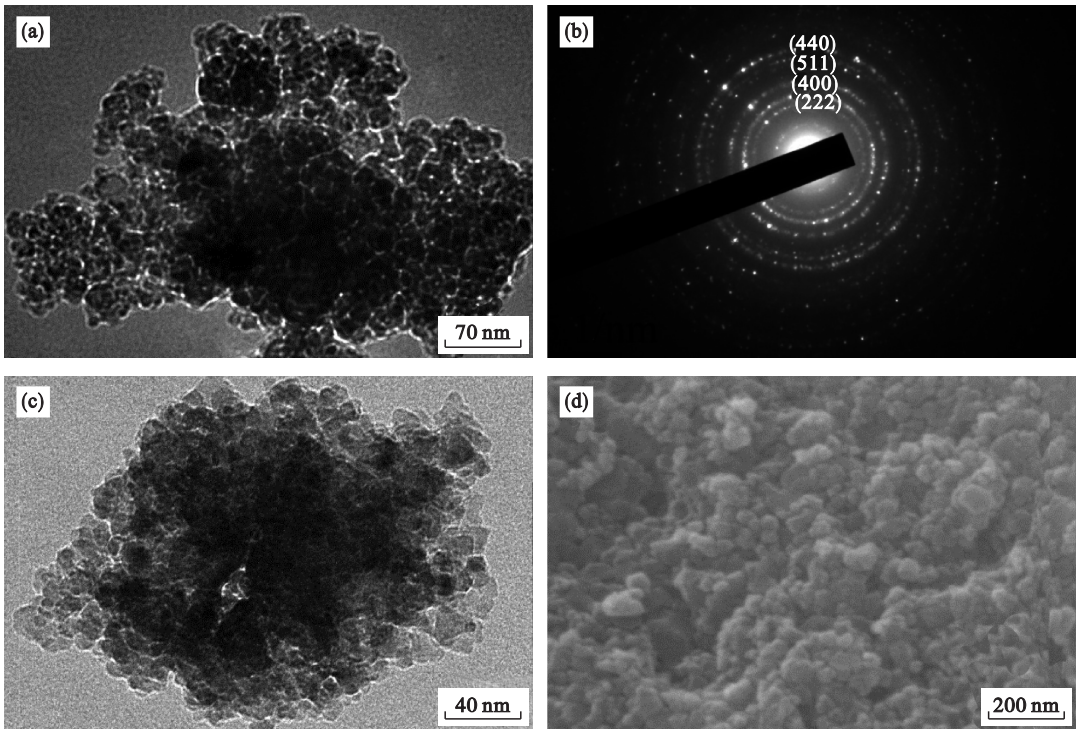


图5 不同温度煅烧粉体的TEM形貌、多晶衍射花样及SEM形貌

Fig. 5 TEM micrographs,SAED patterns and SEM micrograph of powders calcined at different temperatures
(a)— $600\text{ }^\circ\text{C}$,TEM;(b)—多晶衍射花样;(c)— $1\ 100\text{ }^\circ\text{C}$,TEM;(d)— $1\ 100\text{ }^\circ\text{C}$,SEM.

2.3 纳米尖晶石粉体的热收缩行为

图 6 是利用高温热机械分析仪测定的纳米 MgAl_2O_4 粉体的烧结收缩行为,分别是前驱体在 700、800、900 和 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 下煅烧的纳米 MgAl_2O_4 粉体的烧结收缩速率曲线.可以看出所有粉体的烧结收缩主要集中在 850 ~ 1 250 $^{\circ}\text{C}$,并且随着粉体煅烧温度的升高,其坯体的开始收缩点和最大收缩速率对应的温度向高温移动.已知粉体的晶粒尺寸分别为 7.03、7.92、11.07 和 20.54 nm,所以纳米 MgAl_2O_4 粉体晶粒尺寸越小,达到最大烧结收缩速率所需要的温度越低,越有利于在低温下获得高致密化 MgAl_2O_4 陶瓷.

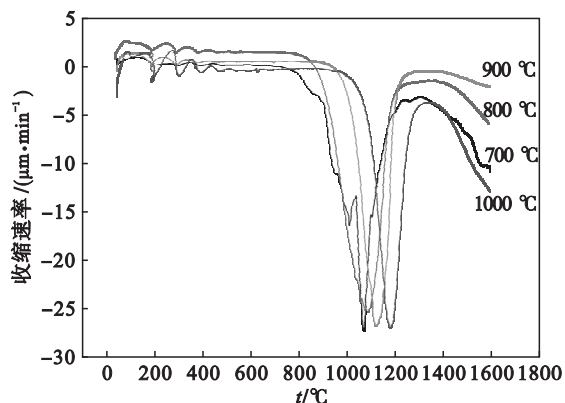


图 6 不同温度煅烧 MgAl_2O_4 粉体的烧结收缩速率曲线

Fig. 6 Shrinkage rate curves of MgAl_2O_4 powders prepared at different temperatures

3 结 论

以硝酸盐和蔗糖为原料形成泡沫多孔前驱体,利用低温燃烧合成制备出纳米级 MgAl_2O_4 尖晶石粉体.结果表明随着前驱体的煅烧温度提高,纳米 MgAl_2O_4 粉体晶粒尺寸逐渐增大.在 O_2 环境中加热前驱体,有利于降低 MgAl_2O_4 相的形成温度,同时促进反应物质的扩散、增大晶粒尺寸.在快速升温、蔗糖与硝酸盐物质的量比为 2:1 并且通入 O_2 的条件下,前驱体在 400 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧时即生成 MgAl_2O_4 相,在 700 $^{\circ}\text{C}$ 得到单相 MgAl_2O_4 粉体.低温燃烧反应制备的纳米 MgAl_2O_4 粉体结晶度高、晶粒尺寸均匀,粉体呈松散的软团聚态,有利于降低 MgAl_2O_4 陶瓷致密化烧结温度.该方法适合于批量制备,对下一步制备纳米结构透明 MgAl_2O_4 陶瓷是十分有益的.

参考文献:

- [1] Maschio R D, Fabbri B, Fiori C. Industrial applications of refractories containing magnesium aluminate spinel [J]. *Industrial Ceramics*, 1988, 8(3): 121 - 126.
- [2] Jouini A, Yoshikawa A, Guyot Y, et al. Potential candidate for new tunable solid-state laser between 1 and 2 μm : Ni^{2+} -doped MgAl_2O_4 spinel grown by the micro-pulling-down method [J]. *Optical Materials*, 2007, 30(1): 47 - 49.
- [3] Patterson M C L, Roy D W, Gilde G. An investigation of the transmission properties and ballistic performance of hot pressed spinel [J]. *Ceramic Transactions*, 2002, 134: 595 - 608.
- [4] Harris D C. History of development of polycrystalline optical spinel in the U. S. [J]. *Proceedings of SPIE—The International Society for Optical Engineering*, 2005, 9(1): 1 - 22.
- [5] Ganesh I. A review on magnesium aluminate (MgAl_2O_4) spinel: synthesis, processing and applications [J]. *International Materials Reviews*, 2013, 58(2): 63 - 112.
- [6] Wollmershauser J A, Feigelson B N, Gorzkowski E P, et al. An extended hardness limit in bulk nanoceramics [J]. *Acta Materialia*, 2014, 69(5): 9 - 16.
- [7] Rufner J, Anderson D, Benthem K, et al. Synthesis and sintering behavior of ultrafine (< 10nm) magnesium aluminate spinel nanoparticles [J]. *Journal of American Ceramic Society*, 2013, 96(7): 2077 - 2085.
- [8] Krell A, Hutzler T, Klimke J. Defect strategies for an improved optical quality of transparent ceramics [J]. *Optical Materials*, 2014, 38: 61 - 74.
- [9] 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.
- [10] Johannessen T, Jensen J R, Mosleh M, et al. Flame synthesis of nanoparticles: applications in catalysis and product/process engineering [J]. *Chemical Engineering Research & Design*, 2004, 82(11): 1444 - 1452.
- [11] Wiglusz R J, Grzyb T, Lis S, et al. Hydrothermal preparation and photoluminescent properties of MgAl_2O_4 : Eu^{3+} spinel nanocrystals [J]. *Journal of Luminescence*, 2010, 130(3): 434 - 441.
- [12] Sanjabi S, Obeyddavi A. Synthesis and characterization of nanocrystalline MgAl_2O_4 spinel via modified sol-gel method [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2015, 645(2): 535 - 540.
- [13] Robert L, Radu L. Combustion synthesis, characterization and sintering behavior of magnesium aluminate (MgAl_2O_4) powders [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, 115(2/3): 645 - 648.
- [14] Lackner M. Combustion synthesis: novel routes to novel materials [M]. Sharjah: Bentham Science Publisher, 2010.