

不同酸觸媒對溶膠凝膠法合成氧化鋁粉體之形態及其特性之研究

施名訓*, 蔡明雄

南台科技大學化學工程與材料工程系

摘要

本研究利用溶膠-凝膠法，以鋁醇鹽(aluminum tri-sec-butylate, 簡稱 ASB)為原料，探討酸觸媒作用下所製備氧化鋁之形態差異及不同溫度煅燒之相組成，由實驗結果顯示，在醋酸觸媒作用下，粉體煅燒後形態為較短的纖維長度約 30 nm 以及圓形顆粒，而在磷酸觸媒的作用下，則粉體大部份為長度 100~200 nm 的纖維狀粉體，隨著溫度的提升，纖維變短且在相變化至 α 相氧化鋁時，粉體有明顯的成長，本研究進一步發現在醋酸觸媒的作用下， α 相氧化鋁的相變化溫度為 1200°C，而在磷酸觸媒作用下，則會將 α 相氧化鋁的相變化溫度延遲至 1400°C 才發生，本實驗的結果將有助於進一步開發高溫穩定型的觸媒材料。

關鍵字：溶膠凝膠、纖維狀氧化鋁、磷酸、醋酸、鋁醇鹽。

一 前言

近年來氧化鋁已被重視並廣泛的應用在陶瓷材料方面及將單一晶體用於研磨[1]，氧化鋁也是一種常見的陶瓷材料，然而氧化鋁在高溫隔熱材料、清除污物或大量合金上催化劑或吸收劑的使用、增加陶瓷或合金之複合材料的強度上的應用均有重要的影響[2]，在 Xie 的報告中指出[3]，氧化鋁有多種同質異構物，其結晶型態有 α 、 β 、 γ 、 δ 、 χ 、 θ 、 κ 、 ρ 、 η 等，但 α 相氧化鋁是最穩定之形式，其他晶型皆為鋁氫氧化物熱分解成 α 型氧化鋁過程中之過渡晶型，在高強度材料、電子、陶瓷材料和催化劑上有很大的應用潛力[4]，而常見的 α -Al₂O₃ 合成程序有，機械研磨、氣相反應、沉澱、sol-gel、水熱與燃燒法，Morterra[5] 的研究中發現，在軟鋁石粉體中添加磷酸，有助於穩定氧化鋁的相變化，由於各晶型之氧化鋁型態不相同，因此在應用上有很大的差異，本研究以溶膠凝膠法來研究在醋酸與磷酸觸媒作用下，所得氧化鋁在型態與粉體結構在不同煅燒溫度下的影響。

二 實驗方法

圖一為本研究之實驗流程圖，將 10ml 乙醇加入 73.8g ASB 中攪拌 30 分鐘，另外取 270ml 的蒸餾水加熱至 80°C 後，在之緩緩加入上述 ASB 水溶液中，加熱至 100°C 攪拌一小時後，加入 5ml 磷酸或 5ml 醋酸，並繼續加熱攪拌將丁醇充分趕出，此時溶液呈凝膠態，將此凝膠態的溶液放入 110°C 烘箱烘乾，並進一步在不同溫度下煅

燒 1 小時，煅燒溫度分別為 800°C、1000°C、1100°C、1200°C、1400°C 及 1500°C，所得粉體以 TEM, XRD 及 FTIR 分別分析其型態、相組成與結構分析。

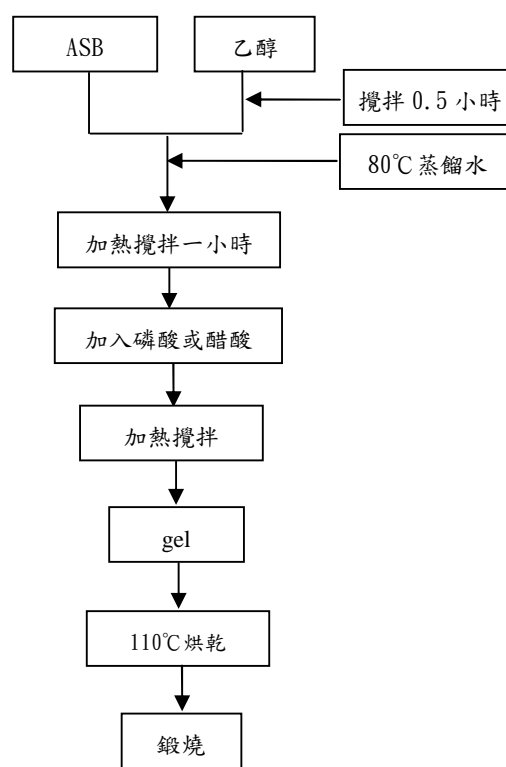


圖 1 實驗流程圖

三 結果與討論

圖 2 和 3 分別為添加醋酸與磷酸經不同溫度煅燒所得粉體之型態，Alphonse 指出[6]，當 ASB 加入酸觸媒下會產生纖維的形態，在圖二(a)、三(a)可發現煅燒溫度 800°C 時皆

有纖維的形態存在，醋酸觸媒作用者其纖維長度約 30-40nm，且尚有圓形顆粒的氧化鋁，顆粒大小約 10nm，隨著溫度的提升，纖維會變短變胖甚至變圓，在煅燒溫度在 1200°C 時，粉體明顯的成長成不規則微米顆粒，如圖 2 (b)~(g) 所示；另一方面，在磷酸觸媒作用者，其纖維長度較長約 100~200 nm，在高溫煅燒下，纖維也會變短變胖，但仍保留纖維的形態，在溫度高達 1400°C 下，粉體才產生晶粒的快速成長，如圖 3 (b)~(g) 所示，圖 4(a)和(b)分別為添加醋酸與磷酸經不同溫度煅燒所得粉體之 XRD 分析，而且由圖 4(a)可知，在 800 °C 煅燒後會先產生 γ -Al₂O₃ 相，隨著溫度的升高，在 1200°C 煅燒後則 α 相氧化鋁開始形成，而添加磷酸觸媒者，在低溫煅燒時僅顯示不明顯的磷酸鋁結晶相，當溫度提升至 1200°C 時，開始有 γ -Al₂O₃ 的結晶相產生，而 α -Al₂O₃ 的結晶相需在溫度高達 1400°C 時才產生，且除了 α -Al₂O₃ 的結晶尚有 AlPO₄ 相產生，綜合圖 2~4 發現，不同觸媒的作用下，粉體的快速成長與 α 相氧化鋁的相變化完成一致，這與先前對氧化鋁的特性並無不同，但在本研究發現，磷酸的加入除了會增加氧化鋁纖維的產生，也會使氧化鋁相變化延遲至 1400°C 才發生，這將有助於產生耐高溫的氧化鋁觸媒載體的製作。

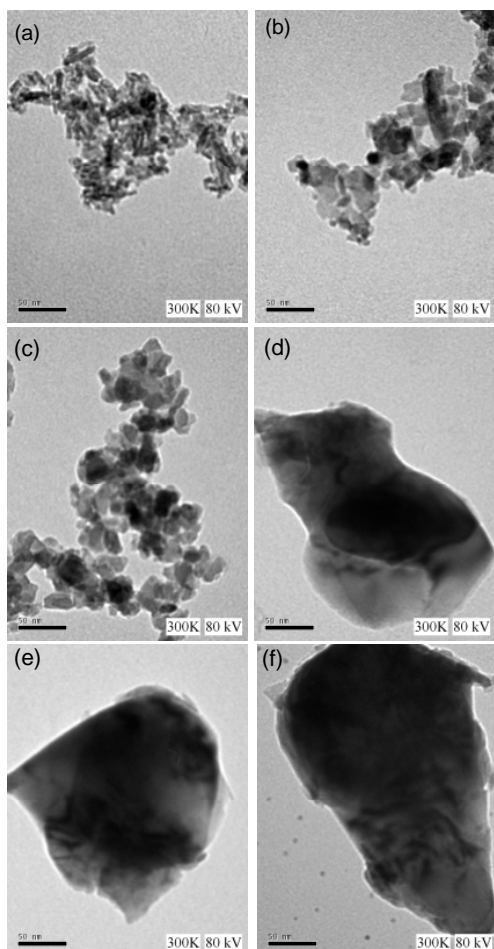


圖 2 添加 5ml 醋酸於 ASB 中，經不同溫度煅燒一小時之 TEM 圖，(a)煅燒 800°C (b)煅燒 1000°C (c)煅燒 1100°C (d)煅燒 1200°C (e)煅燒 1400°C (f)煅燒 1500°C。

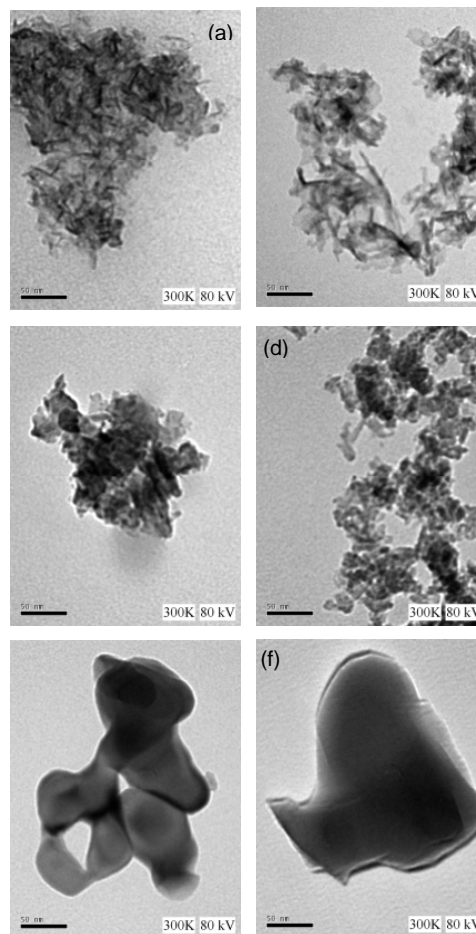
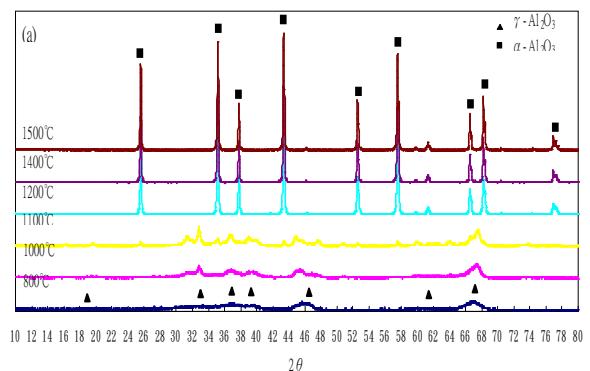


圖 3 添加 5ml 磷酸於 ASB 中，經不同溫度煅燒一小時之 TEM 圖，(a)煅燒 800°C (b)煅燒 1000°C (c)煅燒 1100°C (d)煅燒 1200°C (e)煅燒 1400°C (f)煅燒 1500°C。



2θ

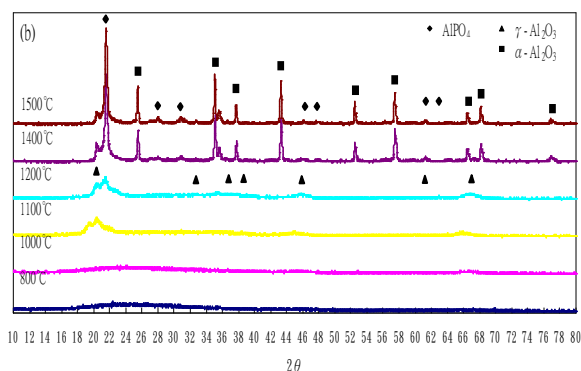


圖 4 添加不同的酸於 ASB 中，經不同溫度鍛燒一小時之 XRD 圖，(a)醋酸(b)磷酸。

圖 5 為粉體的 DTA/TGA 分析圖，曲線(a)為添加醋酸者，在 1200°C 附近有一個放熱峰，與圖 4 相較此放熱峰可能是由於 γ - Al_2O_3 轉變為 α - Al_2O_3 所產生的放熱峰，而在曲線(b)，在 1100°C 附近有一個很微小的放熱峰，與圖 4 相較，可能是因為磷酸鋁相變化的產生，而在 1400°C 所出現的微小放熱峰，為 γ - Al_2O_3 轉變為 α - Al_2O_3 ，由圖 5 更可看出在磷酸觸媒的作用下， α - Al_2O_3 的相變化溫度被延遲了。

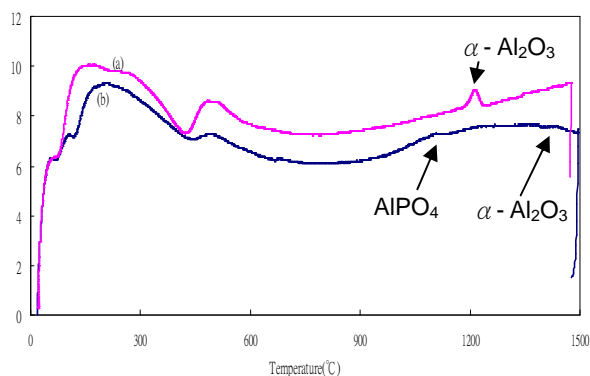


圖 5 添加不同的酸於 ASB 中，經不同溫度鍛燒一小時之 DTA 圖，(a)醋酸(b)磷酸。

圖 6 為添加醋酸與磷酸經不同溫度鍛燒所得粉體之 FTIR 分析圖，以醋酸觸媒合成者，由文獻[8]知，在 1620cm^{-1} 附近的吸收峰為 γ - Al_2O_3 的存在所產生，而且當溫度到達 1100°C 時，原本在 1620cm^{-1} 附近的吸收峰消失了，而在 450 、 589 、 640cm^{-1} 附近的出現了吸收峰，此吸收峰為 Al-O 的鍵結所產生[7]，而以磷酸觸媒合成者，在 1620cm^{-1} 附近所產生的 γ - Al_2O_3 吸收峰需高達 1400°C 時才會消失，

這是因為 1400°C 才會相變化成 α - Al_2O_3 ，另外在 1130cm^{-1} 附近則有 P-O 鍵結所產生的吸收峰[5]，將其上述之特性吸收峰的產生與消失的溫度和 TEM 的形態相比較，可發現兩者結果相符。

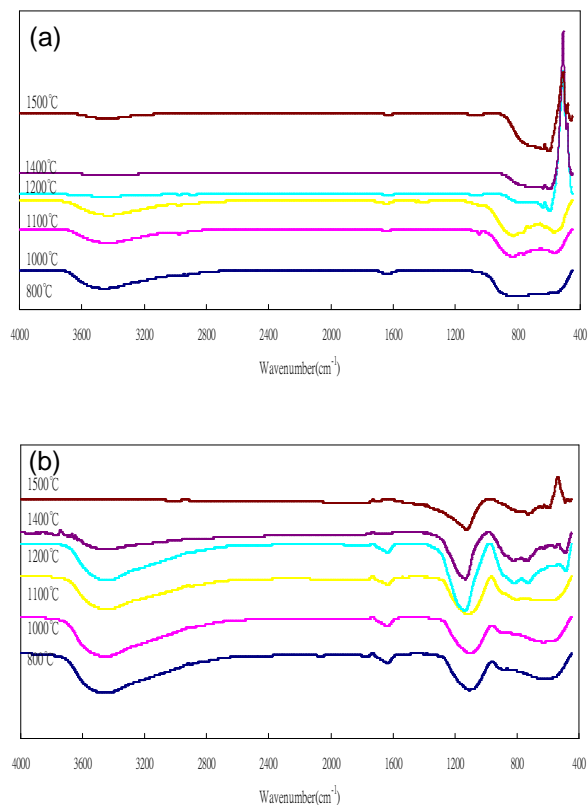


圖 6 添加不同的酸於 ASB 中，經不同溫度鍛燒一小時之 FT-IR 圖，(a)醋酸(b)磷酸。

四 結論

本研究利用溶膠-凝膠法，利用不同的酸觸媒製作出不同形態的氧化鋁粉體，含 100~200 nm 奈米纖維，30~40 nm 纖維，20 nm 近圓形顆粒等。由實驗結果顯示，在醋酸觸媒作用下，粉體鍛燒後形態為較短的纖維長度約 30~40 nm 以及 20 nm 圓形顆粒，而在磷酸觸媒的作用下，則粉體大部份為長度 100~200 nm 的纖維狀粉體，隨著溫度的提升，纖維變短且在相變化至 α 相氧化鋁時，粉體有明顯的成長，另外在本研究中進一步發現在醋酸觸媒的作用下， α 相氧化鋁的相變化溫度為 1200°C ，而在磷酸觸媒作用下，則會將 α 相氧化鋁的相變化溫度延遲至 1400°C 才發生，本實驗的結果將有助於進一步開發高溫穩定型的觸媒材料。

參考文獻

- 1 . C.C. Ma, X.X. Zhou, X. Xu, T. Zhu, "Synthesis and thermal decomposition of ammonium aluminum carbonate hydroxide (AACH)", *Materials Chemistry and Physics* 72 (2001) 374–379.
- 2 . J.H. Park, M.K. Lee, C.K. Rhee, W.W. Kim, "Control of hydrolytic reaction of aluminum particles for aluminum oxide nanofibers", *Materials Science and Engineering A* 375–377 (2004) 1263–1268.
3. Z. P. Xie, J.W. Lu, Y. Huang, Y.B. Cheng, "Influence of α -alumina seed on the morphology of grain growth in alumina ceramics from Bayer aluminum hydroxide", *Materials Letters* 57 (2003) 2501-2508.
- 4 . J. Li, Y. Pan, C. Xiang, Q. Ge, J. Guo, "Low temperature synthesis of ultrafine α -Al₂O₃ powder by a simple aqueous sol-gel process", *Ceramics International* (2005).
- 5 . G. Morterra, P.P. Magnacca, De Maestrit, "Surface Characterization of Modified Aluminas", *Journal of Catalysis* 152 (1995) 384-395.
- 6 . P. Alphonse, M. Courty, "Surface and porosity of nanocrystalline boehmite xerogels", *Journal of Colloid and Interface Science* 290 (2005) 208–219.
- 7 . S.F. Wang, Y.F. Hsu, T. C.K. Yang, C.M. Chang, Y. Chen, C.Y. Huang, F.S. Yen, "Silica coating on ultrafine α -alumina particles", *Materials Science and Engineering A* 395 (2005) 148–152.
- 8 . A.K. Datye, S. Srinivasan, C.R. Narayanan, "The role of sodium and structure on the catalytic behavior of alumina: II. IR spectroscopy", *Applied Catalysis A: Volume: 132, Issue: 2, November 23, 1995, pp. 289-308.*