

沉淀法制备超细氧化铝粉末过程中的团聚机理和消除办法

邹惠静 尹良果^a

(南阳医学高等专科学校公共教学部 河南省南阳市卧龙路 1439 号 473000)

^a(中国核电工程有限公司郑州分公司 郑州市中原东路 96 号 450052)

摘 要 采用沉淀法以 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为原料制备了 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 干凝胶, 经过高温煅烧合成纳米级的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末, 分析了在制备过程中氧化铝粉末产生团聚的机理, 推测了硬团聚的机理模型, 并提出了几种消除硬团聚的方法, 制备出的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末, 粒径分布均匀, 且无明显团聚, 近似球形, 平均粒径为 70nm。

关键词 超细氧化铝; 硬团聚; 架桥羟基

中图分类号: O657.61

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2010)04-1633-07

1 引言

超细氧化铝是一种重要的陶瓷材料, 具有耐高温、耐腐蚀、耐磨损等优良特性。由于具有独特的物理和化学特性, 已经被广泛应用于各行各业之中。作为结构陶瓷, 已广泛应用于航空、冶金、机械工业^[1]等领域; 另外作为功能陶瓷, 在陶瓷传感器、生物陶瓷、固定化酶载体等方面有着很重要的应用^[2]。开发制备超细粉末的方法越来越多, 其中湿化学法中的沉淀法具有显著的优点: 原料成本低, 设备、工艺简单, 生产的粉末纯度高、粒度小, 粉度分布范围窄, 粒度组成可控性好。但是该法制备粉末过程中存在着严重的粉末团聚问题。团聚是当今高技术陶瓷领域内一个普遍关心、急待解决的问题。控制粉末的团聚状态已成为制备高性能陶瓷材料的一项关键技术。

粉末的团聚一般分为两种: 粉末的软团聚和硬团聚^[3]。粉末的软团聚主要是由于颗粒间的范德华力和库仑力所致, 该团聚可以通过一些化学的作用或施加机械能的方式来消除。而硬团聚体内除了颗粒之间的范德华力和库仑力外, 还存在化学键的作用。因此硬团聚体在粉末的加工成型过程中其结构不易被破坏, 而且将进一步恶化, 导致陶瓷性能变差。因此首先必须了解粉末硬团聚形成的机理, 以便找出消除硬团聚的方法。

2 硬团聚的形成机理

迄今为止, 人们对粉末硬团聚的形成机理存在不同的看法, 其中最具有代表性的是: 晶桥理论、毛细管吸附理论、氢键作用理论和化学键作用理论。

晶桥理论的观点是: 湿凝胶在干燥过程中, 毛细管吸附力使颗粒相互靠近, 颗粒之间由于表面羟基和溶解-沉淀形成晶桥而变得更加紧密, 随着时间的推移, 这些晶桥相互结合, 从而形成较大的

联系人, 手机: (0)13707631976; E-mail: nywzxzhj@126.com

作者简介: 邹惠静(1966—), 女, 河南省南阳市人, 硕士, 主要从事无机化学及仪器分析的教学与研究工作。

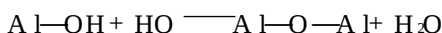
尹良果(1982—), 女, 河南省南阳市人, 工程师, 硕士, 主要从事化工及核电等方面的研究及设计工作。

收稿日期: 2010-03-08; 接受日期: 2010-04-20

块状聚集体^[4]。

毛细管吸附理论认为: 在湿凝胶受热, 其中的吸附水开始蒸发, 从而导致颗粒的表面部分裸露出来, 这样水蒸气则从孔隙的两端蒸发出去, 形成毛细管效应, 由于毛细管力的存在, 形成了静拉伸压强 $P = \frac{2\Delta\gamma}{r} = \frac{2}{r}(\gamma_{sv} - \gamma_{sl}) = \frac{2}{r}\gamma_{lv}\cos\varphi$, 它能导致毛细管孔壁的收缩, 从而使晶粒联接长大, 因此 Scherer 认为 P 是导致凝胶硬团聚形成的主要原因^[5]。见图 1 所示的含水圆柱形孔的剖面图。其中 r ——为孔隙毛细管半径; γ_{sv} 、 γ_{sl} 、 γ_{lv} ——分别为固-气、固-液和液-气界面能; φ ——润湿角; P ——液体中的静压强。

化学键作用理论的观点: Jones 和 Norman^[6]认为凝胶表面存在的非架桥羟基是产生硬团聚体的根源, 当相邻胶粒表面的非架桥羟基发生如下反应而变为架桥羟基:



氢键作用理论则认为: 超细颗粒仅靠氢键作用而相互聚集, 从而形成硬团聚^[7]。

人们普遍把硬团聚体形成的原因归咎于单纯由于干燥过程中的毛细管力收缩作用, 但毛细管吸附理论并不能解释为什么采用表面张力相近但性质不同的有机试剂脱水得到的凝胶, 在干燥后其团聚状态却有很大的差异。Rhodes^[8]从实验上证明了有机溶剂的低表面张力不是防止硬团聚形成的主要原因。如果颗粒之间仅靠氢键作用而相互聚集, 显然这种干凝胶聚集体在水溶液中很容易被分散, 但是实际上很难。因此这种硬团聚体的形成仅靠氢键作用是不够的。

实际上, 硬团聚的形成不单单是毛细管力的收缩作用, 也不是仅仅是颗粒间的氢键作用, 而是上述几种不同的作用力相互作用的结果。在干燥过程中自由水的脱除使毛细管收缩, 从而使颗粒接触紧密, 颗粒表面的自由水与颗粒之间由于氢键作用使颗粒结合更加紧密, 随着水的进一步脱除相邻胶粒的非架桥羟基即可自发转变为架桥羟基; 并将凝胶中的部分结构配位水排除, 从而形成硬团聚(其形成机理如图 2 所示)。

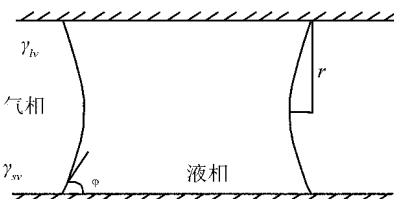


图 1 含水的圆柱形孔隙的剖面图

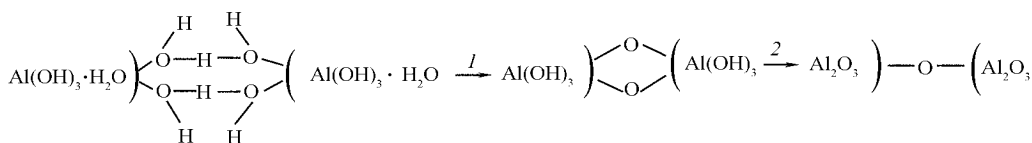


图 2 硬团聚的机理模型

1——干燥使胶粒表面的吸附水脱除; 2——非架桥羟基转变为架桥羟基。

因此要消除硬团聚可以从以下两个方面着手: (1) 在干燥前将粉末之间的距离增大, 从而消除毛细管收缩力, 避免使颗粒结合紧密^[9]。(2) 在干燥前采用适当方法将水脱除, 避免由于水与颗粒形成氢键。实验研究表明从以上两方面采用适当措施, 都能有效地消除粉末的硬团聚^[10]。

3 实验部分

3.1 主要试剂与仪器

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (天津市天大化工实验厂, AR); $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (国营南昌试剂化工厂, AR); 聚乙二醇 PEG20000 (广东石岐化工厂, AR); 无水乙醇 (天津市大茂化学试剂厂, AR)。实验室用水为去离子水。

DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器 (郑州长城科工贸有限公司); SRJX-4-13 型马弗炉 (长

沙市远东电炉厂); PTRO-T320 型微波马弗炉(德国 Tematec 公司); 101-2A 型电热鼓风干燥箱(天津市泰斯特仪器有限公司); MP200B 型电子天平(上海精密科学仪器有限公司); R-201 型真空旋转蒸发设备(上海申生科技有限公司); B2200S-T 型超声清洗仪(上海必信能超声有限公司); 用 XD-98 型全自动 X 射线衍射仪(北京普析通用仪器有限责任公司)进行样品的物相分析, (Cu K α) 管电压为 40kV, 管电流 40mA, 扫描范围 10—80 $^{\circ}$; 扫描速度为 4 $^{\circ}$ /min; 用 Avatar360 FT-IR 光谱仪(美国 Nicolet 公司)测红外光谱, 扫描范围 400—4000 cm^{-1} ; 用 JSM-6360LV 型(最高分辨率 10 万倍)扫描电子显微镜(日本 JEOL 电子公司)观测晶体的分布及形貌。

3.2 粉末的合成

称取一定量的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶解于去离子水中, 并过滤掉其中的杂质。将稀释好的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 匀速滴加到剧烈搅拌的硝酸铝水溶液中, 直到 $\text{pH} = 9$ 为止。用 2—5 wt% 的聚乙二醇 (PEG) 作为分散剂。将所得白色混浊溶液抽滤并用去离子水 and 无水乙醇反复洗涤, 直到不含有 PEG 和 NH_4NO_3 为止, 即得到白色的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 湿凝胶。将获得的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 湿凝胶经 60 $^{\circ}\text{C}$ 干燥后成干凝胶, 用玛瑙研钵稍加研磨后在 1200 $^{\circ}\text{C}$ 下煅烧 1h, 获得的粉末用于物相分析及相貌观察。为了考查不同因素对纳米颗粒的影响, 我们将制备出不同的样品进行表征。

4 结果和讨论

4.1 分散剂对颗粒性能的影响

在反应的过程中, 在剧烈搅拌的硝酸铝溶液中加入 2—5 wt% 的 PEG 作为分散剂, 得到的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 湿凝胶干燥并在高温煅烧后的样品记做 S1a, 不加分散剂得到的样品记做 S1b。

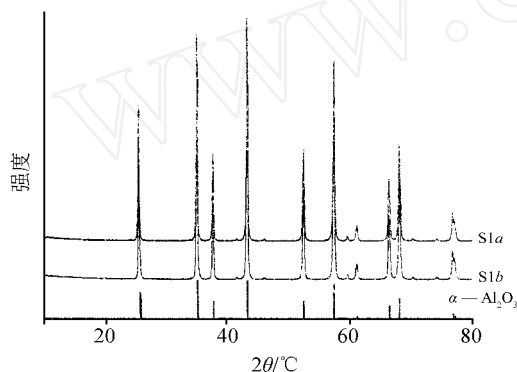


图3 不同样品在高温煅烧后的 X 射线衍射图

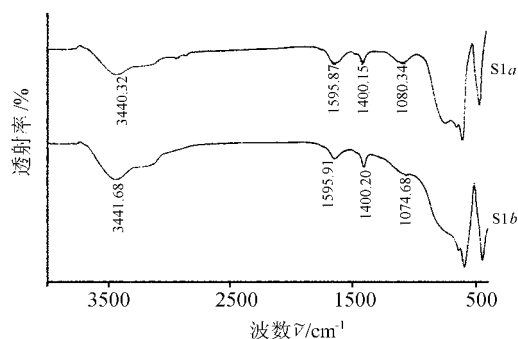


图4 不同样品在高温煅烧后的红外光谱图

S1a 和 S1b 做 XRD 检测, 结果见图 3 所示, 将其谱图与 JCPDS 标准卡 89-7716 对照可知, 两者特征峰出现的位置基本上是一致的, 得到都是六方 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 证明分散剂的加入并没有改变生成物的成分。从 S1a 和 S1b 的红外谱图(见图 4)我们可以看出, 两条谱线的形状基本相同, 但还是存在着一定的差异。两者在 3441cm^{-1} 左右处都出现了较明显的水的伸缩振动峰; 在 $400\text{—}1000\text{cm}^{-1}$ 区间也都出现了纳米 Al_2O_3 的特征吸收带; 在 $1000\text{—}1600\text{cm}^{-1}$ 区间也都有 3 个较强的吸收峰, 这可能是纳米 Al_2O_3 的悬键振动产生的吸收带。对于加了分散剂的 S1a, 较未加分散剂的 S1b 来说, 1080cm^{-1} 附近的吸收峰减弱, 变得不明显, 这是因为对于 S1a, 纳米 Al_2O_3 表面原子占有相当大的比例, 且垂直于表面的悬键垂直伸缩振动变得活跃, 也就是说与 Al_2O_3 纵向声子振动有关的谱带得到加强, 这也从另一方面说明了分散剂的加入有效地控制了纳米 Al_2O_3 的团聚, 从而得到了粒径较小的纳米 Al_2O_3 颗粒, 这也与我们从 SEM 图中得到的信息是一致的。

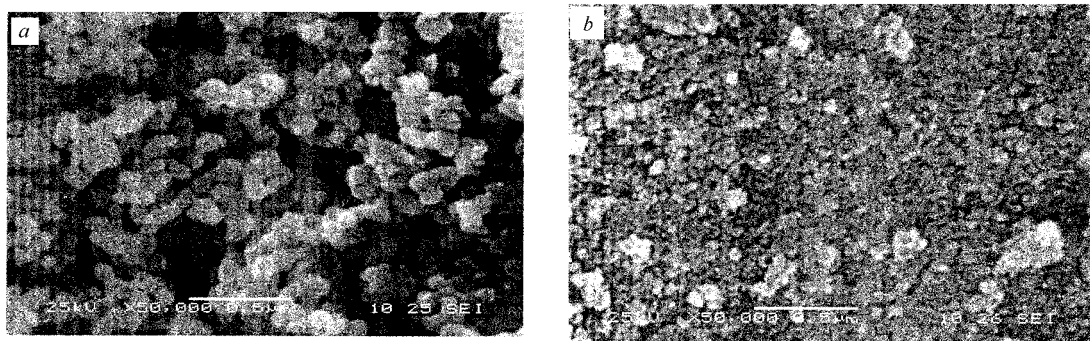


图 5 粉末样品的扫描电镜图

a——S1a; b——S1b

由图 5 所示, SEM 图片我们可以看出, 没有加入分散剂 PEG 粉末样品出现了明显的团聚现象, 且颗粒分布不很均匀; 加入了分散剂的样品分布均匀, 无明显团聚现象, 粒径约为 70nm。这是由于分散剂的加入, 有效地提高了前驱体的分散性。在颗粒形成阶段, 分散剂吸附在其表面, 形成空间阻挡层, 使颗粒之间的团聚不易发生, 而在干燥过程中, 颗粒周围水溶液中的分散剂分子其疏水基朝气相, 亲水基进入水中, 降低了水与空气的接触面, 表面张力下降, 使颗粒之间不易接近, 避免了架桥羟基和真正化学键的形成, 从而有效地降低了团聚地程度。

4.2 超声分散的影响

我们对干燥煅烧后的样品放入超声波清洗槽中以无水乙醇为分散介质进行超声处理, 所得样品记做 S2a, 通过图 6 的扫描电镜图片可以看出, 与未超声处理的样品 S2b 相比, 粉体粒径更趋于平均化且粒子粘连和团聚明显减少。

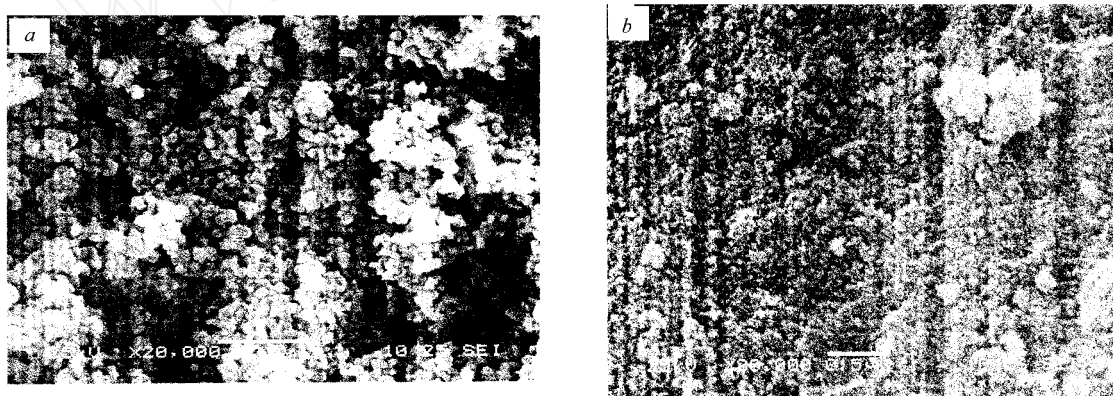


图 6 粉末样品的扫描电镜图

a——S2a; b——S2b

颗粒在超声场中经过超声空化形成了大量空泡, 这些泡沫破灭时所产生强大的冲击波对团聚颗粒反复冲击, 一方面破坏颗粒间的表面吸附, 使团聚颗粒被剥离、脱落下来; 另一方面也会引起氢键等化学结合力的断裂而使团聚颗粒相互脱离。此外, 空化产生的气泡振动还能对颗粒表面进行剥离, 打散团聚。大量气泡渗透入颗粒之间的间隙和空隙, 由于这种气泡与声压是同步膨胀、收缩的, 在物理力的重复作用下, 气泡不断向前进, 直到打破颗粒间的团聚, 达到颗粒间相互分散为止, 从而有效地控制了颗粒的团聚。

4.3 共沸蒸馏的影响

将干燥后的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 干凝胶粉末转入三口烧瓶中, 加入正丁醇, 激烈搅拌 45 min, 使其分散为白色乳状悬浮液, 于 150 °C 蒸馏。正丁醇-水共沸物在 93—95 °C 首先蒸出, 当脱水完全后, 温度上升至正丁醇本身的沸点 117 °C, 在此温度下回流 30 min, 整个共沸脱水过程即可结束, 减压蒸馏出正丁醇, 获得疏松的干粉, 在 1200 °C 下煅烧处理, 即可得到六方 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 将此样品记做 S3a, 而没有经过共沸蒸馏而直接干燥煅烧而成的样品记做 S3b。

共沸蒸馏的目的是使胶体中包裹的水分以共沸物的形式最大限度地被脱除, 从而防止在随后的胶体干燥和煅烧过程中硬团聚的形成, 即相邻颗粒间表面 $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ 化学键的形成。共沸蒸馏以后, 胶体间多余的自由水分子被脱除, 而且表面的 $-\text{OH}$ 基团被 $-\text{OC}_4\text{H}_9$ 基团所取代, 使颗粒间形成化学键的可能性几乎被消除。这是因为在溶剂脱除过程中, 表面的羟基已被丁氧基取代而不再相互作用形成氢键。

由图 7 的扫描电镜图片可以看出, 经过共沸蒸馏的样品其团聚程度明显较未经过共沸蒸馏的样品要低。可以说明, 采用此法能有效地脱除凝胶中的水分, 因为丁氧基取代了颗粒表面的羟基, 使颗粒表面间形成化学键合的可能性大大降低, 从而防止了颗粒间 $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ 化学键地形成, 因此共沸蒸馏处理后, 在很大程度上消除了硬团聚形成的可能性。

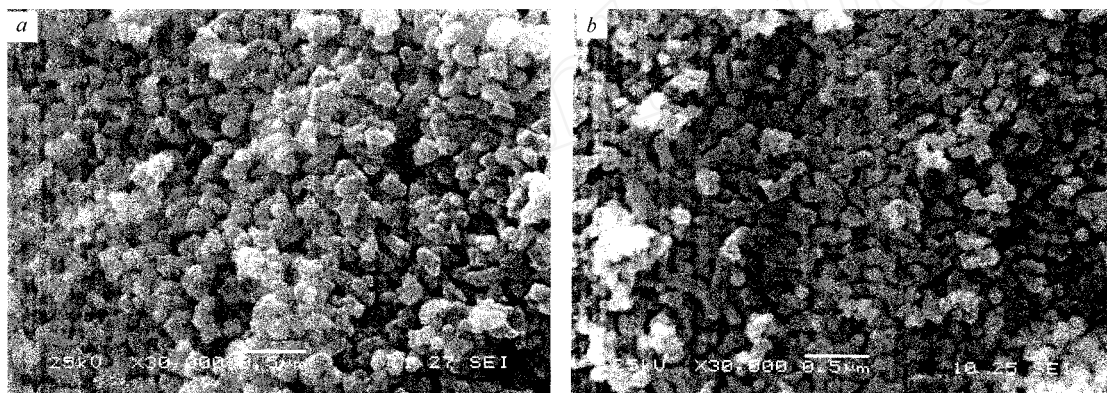


图 7 粉末样品的扫描电镜图

a——S3a; b——S3b

4.4 有机溶剂乙醇洗涤的影响

在制备出 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 湿凝胶并用去离子水反复洗涤后, 再对样品用无水乙醇进行数次洗涤, 把洗涤干燥并煅烧后的样品记做 S4a, 将没有用无水乙醇洗涤的样品记做 S4b。

从图 8 扫描电镜照片可以看出, 采用无水乙醇洗涤对最后产品的团聚状态有一定的影响。用水洗涤只能去除一些可溶性杂质, 并且由于产物与水结合力强, 致使干燥困难, 在高温干燥时使颗粒产生硬团聚, 煅烧后得到的产品为硬块状或粗颗粒。而用无水乙醇洗涤得到的粉体松散, 煅烧后颗粒较细且分散比较均匀。这是因为用乙醇洗涤后, 乙醇分子使颗粒表面的部分吸附水脱离并取而代之, 从而阻止颗粒间的进一步接近而发生两个颗粒表面上的羟基的氢键作用, 不会导致颗粒间真正的化学键合的产生, 在一定程度上阻止了团聚现象的发生。

4.5 微波干燥和普通干燥的影响

将抽滤后得到的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 湿凝胶放入微波马弗炉中 60 °C 下干燥 40 min 后进行高温煅烧得到的样品记做 S5a, 将湿凝胶在普通干燥箱中干燥并煅烧后得到产物记做 S5b, 由图 9 的扫描电镜照

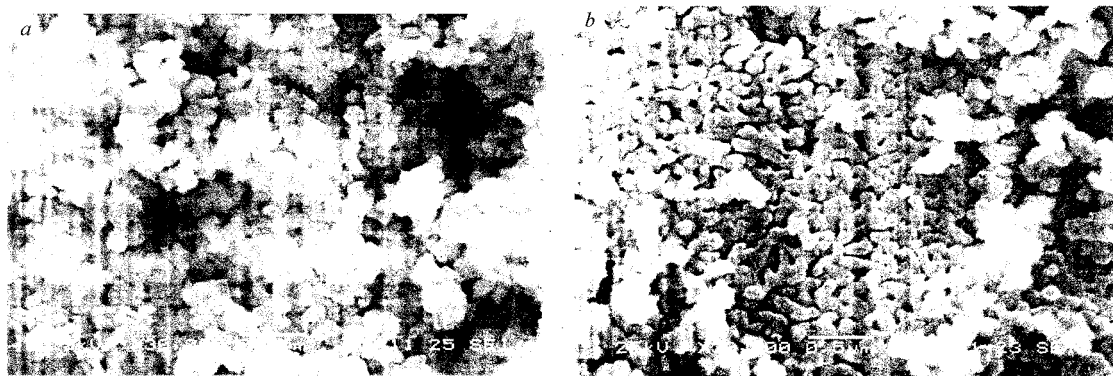


图 8 粉末样品的扫描电镜图

a——S4a; b——S4b

片可以明显看出,微波干燥能明显的降低团聚程度。

传统加热方法是依靠热源,通过辐射、传导、对流等途径,首先使物体的表面加热,然后经热传导,使内部的温度由表及里逐步升高,被干燥物体内部的温度梯度较小,吸附水蒸发缓慢,从而导致了表面的粒子快速团聚,毛细管口锁闭,内部的水分难以从内部微孔沟道向外排出,这使表面的粒子温度极高,以至变黄,形成了外黄里湿的现象。这就影响加热物体的质量,甚至改变加热物体的一些性能。

而微波加热具有独特的加热方式,与传统的干燥模式有本质的不同。微波具有很强的穿透性,且大功率微波可以造成水珠内部高速气化甚至爆炸,它可在干燥物体的内部微孔中产生驱动力排除干燥物体内部的吸附水,增大干燥物体内部的温度梯度,使物体内部的水分易于排出,从而降低了表面粒子团聚的可能,在一定程度上缓解了粒子团聚现象。

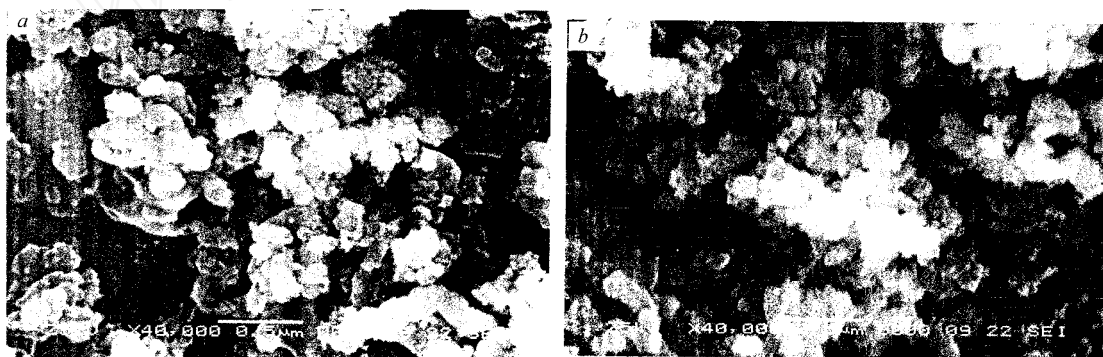


图 9 粉末样品的扫描电镜图

a——S5a; b——S5b

5 结论

以沉淀法为基础,在制备过程中采用 PEG 作为分散剂,对产物超声分散,对前驱体共沸蒸馏,用无水乙醇洗涤滤饼,微波干燥等方法改性单纯的沉淀法。实验结果证明,这些方法有效地降低了粉体的团聚,能够比较容易地制得粒度分布均匀、形貌规则的 Al_2O_3 超细粉末。在实际的制备过程中,防止团聚的方法有很多种,它贯穿于超细 Al_2O_3 的整个制备过程,只有把制备方法和防团聚措施有机地结合起来,才能很好的实现超细 Al_2O_3 材料的可控生产。

参考文献

- [1] 张美鸽. 高纯氧化铝制备技术的进展[J]. 功能材料, 1993, 24(2): 187—191.
- [2] 林元华, 张中太, 黄传勇等. 前驱体热解法制备高纯超细 α - Al_2O_3 粉体[J]. 硅酸盐学报, 2000, 28(3): 268—271.
- [3] Pampach R, Haberk K. Crystal Structures and Transition Sequences[J]. *Ceramic powders*, 1998, 81(8): 1995—2012.
- [4] Ronald G M. Evaluated Material Properties for a Sintered α - Al_2O_3 [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1997, 80(8): 1919—1928.
- [5] Scherer G W, Takuya T, Paul G M. Ultrafine Alumina Particles Prepared by the Mechanochemical/Thermal Processing[J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 1988, 87(3): 199—225.
- [6] Jones S L, Norman C J. Crystal Structures and Transition Sequences[J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 1988, 71(7): 181—190.
- [7] Kaliszewski M S, Heuer A H. Nanostructured Composites Obtained by Reactive Milling[J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1990, 73(5): 1504—1510.
- [8] Rhodes W H. Porcelain—Raw Materials, Processing, Phase Evolution, and Mechanical Behavior[J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1981, 64(1): 19—25.
- [9] 刘志强, 李小斌, 彭志宏等. 湿化学法制备超细粉末过程中的团聚机理及消除方法[J]. 化学通报, 1999, 62(7): 54—57.
- [10] 刘东亮, 金永中, 陈敏. 纳米 Al_2O_3 粉末的制备与防团聚研究[J]. 山东陶瓷, 2005, 28(4): 19—23.

Mechanism of Aggregation and Methods of Eliminate During Superfine Al_2O_3 Synthesis by Precipitation Method

ZOU Hui-Jing YU L iang-Guo^a

(N anyang M edical College, N anyang, H enan 473000, P. R. China)

^a(CN N C China N uclear P ower E ngineering Co., L td., Zhengzhou 450052, P. R. China)

Abstract α - Al_2O_3 nanocrystalline powders were synthesized by calcining the dry $\text{Al}(\text{OH})_3$ gels which were prepared from aluminum nitrate and ammonia solution by precipitation method. The mechanism of aggregation during the process of preparation was described as hardened agglomeration, and some methods for aggregation elimination were suggested. The obtained α - Al_2O_3 powder has no obvious agglomeration, narrow particle size distribution, spherical shape, with a mean particle size of 70 nm.

Key words Superfine Alumina; Hardened Agglomeration; Bridge Hydroxyl

欢迎有敬业精神的同志自荐为本刊编委

本刊编委产生的方式有三种: 自荐、推荐和聘请, 自荐是本刊提倡的方式。凡不计报酬、乐意献身于科技期刊出版事业、基本具有副高级以上技术职称、对本刊有所贡献的同志, 都可以自荐为本刊编委。

自荐者, 请将本人简历发至《光谱实验室》编辑部电子邮箱: gpsys@263.net

《光谱实验室》编辑部