文章编号: 1004-0609(2007)05-0783-06

尿素均匀沉淀法制备超细 α-Al₂O₃粉体

肖 劲,万 烨,周 峰,秦 琪,陈燕彬

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 以 Al₂(SO₄)₃和 CO(NH₂)₂ 为原料, 通过均匀沉淀法制备出前驱物 Al(OH)₃, 并煅烧得到超细 α-Al₂O₃粉体。 研究 CO(NH₂)₂和 Al₂(SO₄)₃的摩尔比、Al₂(SO₄)₃起始摩尔浓度、反应温度、反应时间等对前驱物制备的影响。利 用 X 射线衍射仪、扫描电镜、热重/差示扫描法(DTA/TGA)等多种现代分析检测技术对粉体的性能进行了表征。 结果表明: 在 CO(NH₂)₂和 Al₂(SO₄)₃的摩尔比为 10:1、Al₂(SO₄)₃起始浓度为 0.05 mol/L、反应温度为 90 ℃、反应 时间为 60 min 的条件下,能得到分散性能良好、粒径为 2 μm 左右且粒度分布均匀的球形超细 α-Al₂O₃粉体。 关键词: 超细 α-Al₂O₃粉体;均匀沉淀法;分散;球形 中图分类号: TF 123 文献标识码: A

Preparation of ultrafine α -Al₂O₃ powder by homogenous precipitation

XIAO Jin, WAN Ye, ZHOU Feng, QIN Qi, CHEN Yan-bin

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Al(OH)₃ was synthesized as the precursor by the precipitation reaction of aluminum sulfate and urea, which was calcined to get ultrafine α -Al₂O₃. The effects of mole ratio of CO(NH₂)₂ to Al₂(SO₄)₃, initial concentrations of Al₂(SO₄)₃, reaction temperature and reaction time on the preparation of α -Al₂O₃ were investigated. The structural properties of powder were characterized by X-ray diffractrometry, scanning electron microscope and DTA/TGA measurements. The results show that spherical ultrafine α -Al₂O₃ powder with non-aggregation and the average particle size of about 2 µm was produced under the conditions: mole ratio of CO(NH₂)₂ to Al₂(SO₄)₃ is 10:1, initial concentration of Al₂(SO₄)₃ is 0.05 mol/L, reaction temperature is 90 °C and the reaction time is 60 min.

Key words: ultrafine a-Al₂O₃ powder; homogenous precipitation; dispersion; spherical

超细 *a*-Al₂O₃ 具有高的表面活性、高的光吸收性 能、耐磨、耐高温、耐腐蚀等优越性能,是一种极为 重要的结构及功能陶瓷材料,在光、电、医疗和信息 等领域有着广泛的应用。为了获得良好的成型和烧结 性能,要求 *a*-Al₂O₃ 粉末具有纯度高、超细、粒度分 布窄、形貌规则等特点^[1-4]。

到目前为止,超细 α-Al₂O₃ 粉体的制备方法众 多^[5-8],大致可以分为固相法、气相法、液相法三大类。 固相法虽然操作简单,但是能耗较大,生成颗粒的粒 径难以控制,且粉末的收集很困难;气相法虽然可以 制备无团聚、粒径分布窄的粉体,但是设备投资大, 操作复杂,且同样存在收集困难的缺点。液相法操作 简单、能得到性能优越的粉末,因此液相法的应用非 常广泛,其中均匀沉淀法可制备出粒度分布均匀的产 物,操作简单可控,是一种获得超细 α-Al₂O₃ 粉体的 理想方法。很多文献已经通过该方法制备出了性能优 异的超细 Al₂O₃ 粉体^[9-16]。

本实验以 Al₂(SO₄)₃ 和 CO(NH₂)₂ 为原料,通过均

收稿日期: 2006-09-20; 修订日期: 2006-12-28

通讯作者: 肖 劲, 副教授; 电话: 0731-8876454; E-mail: 13607445108@hnmcc.com

匀沉淀法得到前驱物 Al(OH)₃, 经煅烧后得到超细 *a*-Al₂O₃粉末; 系统研究 CO(NH₂)₂和 Al₂(SO₄)₃的摩尔 比、Al₂(SO₄)₃起始摩尔浓度、反应温度、反应时间等 对产物制备的影响,使用多种测试方法对产物的性能 进行表征,并确定最佳的工艺条件。

1 实验

1.1 样品的制备

图1所示为超细α-Al₂O₃粉体的制备工艺流程图。 具体实验过程如下:量取一定浓度的硫酸铝溶液,溶 入一定量的尿素作为沉淀剂,同时添加适量的 PEG1000于反应器内作为分散剂,然后将反应器置于 加热套内加热到一定温度,在搅拌作用下进行反应。 当沉淀出现后,保温搅拌一定时间后,将沉淀移出过 滤、洗涤,重复数次后烘干、煅烧得到超细α-Al₂O₃ 粉体。



图1 超细 α-Al₂O₃粉体的制备工艺流程图



1.2 样品的表征

采用日本理学 D/max-rA 型转靶全自动 X 射线衍 射仪(Cu 靶,入射波长 0.154 1 nm)对前驱物以及煅烧 产物做 XRD 晶相结构分析;采用日本 JEOL 厂 JSM-5600LV 扫描电镜观测前驱物和煅烧产物形貌以 及分散情况;采用 SDT Q600 型热分析仪在空气气氛 下对前驱物进行热重/差示扫描法(DTA/TGA)分析;采 用上海精宏实验设备有限公司 JA21002 电子天平称量 前驱物质量,并计算前驱物的产率。

2 结果与分析

2.1 反应原理

常规的中和沉淀反应通常是在体系中局部发生, 沉淀条件很不均匀。用尿素作沉淀剂,中和沉淀反应 在体系中各处同时均匀发生,从而可以保持沉淀初级 粒子的均匀性。其具体的反应原理如下: 尿素的水解反应:

 $NH_3 \cdot H_2 O \rightarrow NH_4^+ + OH^-$ (2)

沉淀反应:

$$Al^{3+}+3OH^{-}\rightarrow Al(OH)_{3}$$
(3)

在目标温度下,随着反应时间的延长,溶液的 pH 值不断升高,当 pH 值升高到 3.5 时,CO₂开始产生; 当溶液 pH 值升高到 4.2 时,溶液中开始产生了沉淀。 据文献[17-18]报道,在沉淀反应过程中可能会产生一 种中间产物 Al(OH)₃SO₄,但是该化合物随后会很快 消失。

2.2 各工艺条件对前驱物制备的影响

2.2.1 CO(NH₂)₂和 Al₂(SO₄)₃ 摩尔比的影响

根据 2.1 节中的方程式,可以判断反应体系中 CO(NH₂)₂与 Al₂(SO₄)₃理论摩尔比为 3:1,因为尿素不 可能完全水解,所以在实验中必须使用过量的 CO(NH₂)₂。通过实验发现,CO(NH₂)₂和 Al₂(SO₄)₃摩 尔比对前驱物的物理、化学性能影响不大,但是对反 应过程中沉淀产生所需的时间影响很大。图 2 所示为 在反应温度为 90 ℃、Al₂(SO₄)₃浓度为 0.1 mol/L 的条 件下,CO(NH₂)₂和 Al₂(SO₄)₃摩尔比与沉淀产生所需 时间的关系。可以看出,随着 CO(NH₂)₂和 Al₂(SO₄)₃ 摩尔比的增大,沉淀出现越趋容易,当比值达到 10:1 以后,反应 1 h 之内便能得到沉淀产物。鉴于 CO(NH₂)₂



图 2 CO(NH₂)₂和 Al₂(SO₄)₃摩尔比与沉淀产生所需时间的 关系



较少,为了避免物料的浪费,因此在实验过程中,选择 CO(NH₂)₂和 Al₂(SO₄)₃摩尔比为 10:1 进行反应。 2.2.2 Al₂(SO₄)₃起始摩尔浓度的影响

控制 CO(NH₂)₂和 Al₂(SO₄)₃摩尔比为 10:1,采用 Al₂(SO₄)₃起始摩尔浓度为: 0.05, 0.10, 0.15, 0.20 mol/L 进行实验,图 3 所示为各浓度条件下得到前驱物的 SEM 像。可以看出,随着 Al₂(SO₄)₃·18H₂O 起始摩尔 浓度的增加,前驱物的团聚现象越来越严重。特别是 当 Al₂(SO₄)₃·18H₂O 起始摩尔浓度达到 0.20 mol/L 时,前驱物颗粒都粘接到一起,团聚现象非常严重。这是 因为随着 Al₂(SO₄)₃摩尔浓度的提高,成核诱导期会缩 短,因而晶核的生长期相对延长,晶粒间相互碰撞聚

结甚至发生"溶合"反应现象较严重,致使颗粒的分散性能恶化,粘连加剧。为了得到分散性能优异的前驱物,采用 Al₂(SO₄)₃·18H₂O 起始摩尔浓度为 0.05 mol/L。

2.2.3 反应温度的影响

反应温度对尿素的水解存在很重要的影响。60 ℃ 以下尿素几乎不发生水解;随着温度的升高,尿素的 水解速率开始加快;但是当温度高于126 ℃时,尿素 会产生副反应生成缩二脲、缩三脲和聚氰酸等,溶液 中 NH₃ 的有效浓度反而下降。图 4 所示为在 CO(NH₂)₂ 和 Al₂(SO₄)₃ 摩尔比为 10:1、Al₂(SO₄)₃ 起始摩尔浓度为 0.05 mol/L 的条件下,不同反应温度下制备的前驱物



图 3 不同 Al₂(SO₄)₃起始浓度制备的前驱物的 SEM 像

Fig.3 SEM images of precursor prepared with different initial $Al_2(SO_4)_3$ concentrations (a) 0.05mol/L; (b) 0.10 mol/L; (c) 0.15 mol/L; (d) 0.20 mol/L



图 4 不同反应温度下制备出前驱物的 SEM 像

Fig.4 SEM images of precursor prepared at different reaction temperatures: (a) 90 °C; (b) 100 °C, $nCO(NH_2)_2/nAl_2(SO_4)_3$ = 10:1, $c(Al_2(SO_4)_3)=0.10 \text{ mol/L})$

的 SEM 像。可以看出,在 100 ℃时,所得前驱物颗 粒出现了多个粒子相互连接的形态、且部分颗粒的球 形已经变形;而在 90 ℃时,所得前驱物颗粒呈规则的 球形,且颗粒分散性能好。因此选择 90 ℃为该实验的 反应温度。

2.2.4 反应时间的影响

尿素的水解速度随停留时间的增加而增大,因而 要得到高的产物收率,就必须维持一定反应时间。图 5 所示为前驱物在 90 ℃的反应温度下,反应时间与产 率的关系。可以看出,前驱物的产率随着反应时间的 延长而不断提高,当反应时间为 60 min 以后,产率能 达到 70%以上。



图 5 反应时间与前驱物产率的关系

Fig.5 Relationship of reaction time and yield of precursor (*T*=363 K)

同时从另一方面考虑,反应时间也不宜过长,时 间过长会引起小颗粒重新溶解,大颗粒继续长大,从 而引起前驱物粉末的团聚严重、粒径分布宽化。图 6 所示为在不同反应时间下制备出前驱物的 SEM 像。 可以看出,随着反应时间的延长,前驱物的分散性能 恶化,且前驱物颗粒粗化严重。因此选择反应时间为 60 min。

2.3 产物物质认证

图 7 所示为前驱物的 X 射线衍射谱,图 8 所 示为煅烧产物的 X 射线衍射谱。可以看出:前驱物为 无定型产物,这与文献[19]相吻合。而从图 8 可以看 出:该煅烧产物与 PDF 标准卡 11-0661 一致,表明该 产物为纯相的 α-Al₂O₃,且其峰线尖锐说明其结晶性能 完善,纯度高。



图 6 不同反应时间下制备出前驱物的 SEM 像 Fig.6 SEM images of precursor prepared under different reaction times: (a) 60 min; (b) 90 min



Fig.7 XRD pattern of precursor

图 9 所示为前驱物的 DSC/TGA 曲线。可以看出: 当温度低于 600 ℃时,随着煅烧温度的提高,前驱物 的质量损失是一个连续的过程,TGA 曲线表现为连续 下降。当温度高于 600 ℃后,TGA 曲线几乎为水平曲 线,表明前驱物的分解质量损失过程已经结束。此时 前驱物的总质量损失为 34%左右,这与 Al(OH)₃分解 生成 Al₂O₃的理论质量损失率(34.6%)相吻合。因此可 以判断该前驱物为纯度较高的 Al(OH)₃。



图8 煅烧产物的 X 射线衍射谱

Fig.8 XRD pattern of calcined product



Fig.9 DSC/TGA curves of precursor

2.4 优化产物 SEM 分析

通过 2.2 节中的论述,按照最佳条件(Al₂(SO₄)₃的 摩尔浓度为 0.05 mol/L、CO(NH₂)₂和 Al₂(SO₄)₃摩尔比 为 10:1、反应温度为 90 ℃、反应时间为 60 min)制备 出前驱物 Al(OH)₃粉末,并于 1 200 ℃煅烧 2 h 得到了 *a*-Al₂O₃粉末。图 10 所示为前驱物 Al(OH)₃ 的 SEM 像,



图 10 Al(OH)₃的 SEM 像 Fig.10 SEM image of Al(OH)₃

图 11 所示为煅烧产物 α-Al₂O₃ 的 SEM 像。可以看出: 前驱物 Al(OH)₃ 与煅烧产物 α-Al₂O₃ 颗粒均呈规则的 球形、粒径大小为 2 μm 左右、粒度分布均匀且分散 性能良好。



图 11 α-Al₂O₃的 SEM 像 **Fig.11** SEM image of α-Al₂O₃

3 结论

 以 Al₂(SO₄)₃和 CO(NH₂)₂为原料,采用均匀沉 淀法能制备出球形前驱物 Al(OH)₃,该前驱物在 1
 200 ℃煅烧 2 h 得到结晶性能完善、纯度高、分散性能 良好、粒径为 2 μm 左右且粒度分布均匀的球形超细 α-Al₂O₃粉体。

2) CO(NH₂)₂ 与 Al₂(SO₄)₃ 的摩尔比、Al₂(SO₄)₃ 起 始摩尔浓度、反应温度、反应时间等工艺条件均对前 驱物的制备具有一定的影响。其中随着 CO(NH₂)₂ 与 Al₂(SO₄)₃摩尔比变大,沉淀出现所需的时间会不断缩 短;随着 Al₂(SO₄)₃起始摩尔浓度的提高,前驱物的团 聚现象越来越严重;随着反应温度的升高,前驱物的 分散性能变差;反应时间的延长会提高前驱物的产率, 但是同样会造成前驱物颗粒粒度粗化,且分散性能不 断恶化。

 3) 该实验的最佳条件如下: CO(NH₂)₂ 和 Al₂(SO₄)₃ 摩尔比为 10:1, Al₂(SO₄)₃ 起始摩尔浓度为 0.05 mol/L,反应温度为 90 ℃,反应时间为 60 min。

REFERENCES

- Ibrahim D M, Khalil T, Mostafa A A. Densification of alumina produced by urea formaldehyde sol-gel polymeric route[J]. Ceramics International, 1999, 25: 273–280.
- [2] 顾 峰,沈 悦,徐 超,夏义本,张建成.分散剂聚合度对 超细氧化铝粉体特性的影响[J].功能材料,2005,36(2):

318-320.

GU Feng, SHENG Yue, XU Chao, XIA Yi-ben, ZHANG Jian-cheng. The influence of polymerization degree of dispersing agent on the powder properties of nano alumina[J]. Journal of Functional Materials, 2005, 36(2): 318–320.

- [3] 王雅娟,李春喜,王子镐. 超声波-化学沉淀法制备超细氧化 铝粒子[J]. 北京化工大学学报,2002,29(4):8-11.
 WANG Ya-juan, LI Chun-xi, WANG Zi-hao. Preparation of alumina nanometer particles by an ultrasonic precipitation method[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology, 2002, 29(4): 8-11.
- [4] Pratima M. Low-temperature synthesis of α-alumina from aluminium salt and urea[J]. Materials Letters, 2002, 55(6): 425-429.
- [5] 唐海红, 焦淑红, 杨红菊, 张爱贤. 纳米氧化铝的制备及应用
 [J]. 中国粉体技术, 2002, 8(6): 37-39.
 TANG Hai-hong, JIAO Shu-hong, YANG Hong-jü, ZHANG
 Ai-xian. Preparation and utilization of nanometer alumina[J].
 China Powder Science and Technology, 2002, 8(6): 37-39.
- [6] 张永刚, 闫 裴. 纳米氧化铝的制备及应用[J]. 无机盐工业, 2001, 33(3): 19-22.
 ZHANG Yong-gang, YAN Fei. Preparation and application of nano-alumina[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2001, 33(3): 19-22.
- [7] 吴志鸿. 纳米氧化铝的制备及其在催化领域的应用[J]. 工业 催化, 2004, 12(2): 35-39.

WU Zhi-hong. Preparation of nanoparticle alumina and its application in catalysis[J]. Industrial Catalysis, 2004, 12(2): 35–39.

[8] 李慧韫,张天胜,杨 南. 纳米氧化铝的制备方法及应用[J]. 天津轻工业学院学报, 2003, 18(4): 34-37.
LI Hui-yun, ZHANG Tian-sheng, YANG Nan. The Preparation and application of nanometer-Al₂O₃[J]. Journal of Tianjin University of Light Industry, 2003, 18(4): 34-37.

- [9] Nagai H, Hokazono S, Kato A. Synthesis of aluminium hydroxide by a homogeneous precipitation method I—Effect of additives on the morphology of aluminium hydroxide[J]. British Ceramic Transactions and Journal, 1991, 90(2): 44–48.
- [10] 霍彩霞,何丽君. 以尿素为沉淀剂制备超细 γ-Al₂O₃ 粉体[J].
 甘肃联合大学学报(自然科学版), 2004, 18(4): 45-47.
 HUO Cai-xia, HE Li-jun. The preparation of nano-sized γ-Al₂O₃

powders by using urea as precipitating agent[J]. Journal of Gansu Lianhe University (Natural Sciences), 2004, 18(4): 45-47.

- [11] Nagai H, Oshima Y, Hirano K, Sintering behaviour of aluminium oxides derived from aluminium hydroxides with various morphologies[J]. British Ceramic Transactions and Journal, 1993, 92(3): 114–119.
- [12] DONG Hai-feng, XIA Hai-ping. Effect of heating time and desalting process on the diameters of nano-alumina and their polydispersity[J]. Journal of Functional Materials, 2005, 36(4): 583-585, 588.
- [13] Macedo M I F, Osawa. C C, Bertran C A. Sol-gel synthesis of transparent alumina gel and pure gamma alumina by urea hydrolysis of aluminium nitrate[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2004, 30(3): 135–140
- [14] Ada K, Sarikaya Y, Alemdaroglu T, Onal M. Thermal behaviour of alumina precursor obtained by the aluminium sulphate-urea reaction in boiling aqueous solution[J]. Ceramic International, 2003, 29(5): 513–518.
- [15] Ramanathan S, Roy S K, Bhat R, Upadhyaya D D, Biswas A R. Preparation and characterization of boehmite precursor and sinterable alumina powder from aqueous aluminium chloride-urea reaction[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1996, 243: 39–44.
- [16] Ramanathan S, Roy S K, Bhat R, Upadhyaya D D, Biswas A R. Alumina powders from aluminium nitrate-urea and aluminium sulphate-urea reactions-the role of the precursor anion and process conditions on characteristics[J]. Ceramics International, 1997, 23: 45–43.
- [17] Sarikaya Y, Ada K, Alemdaroglu T, Bozdogan I. The effect of Al³⁺ concentration on the properties of alumina powders obtained by reaction between aluminum sulphate and urea in boiling aqueous solution[J]. Journal of European Ceramic Society, 2002, 22: 1905–1910.
- [18] 蔡卫权,李会泉,张 懿. Al³⁺浓度对水热法合成低密度薄水 铝石性质的影响[J]. 功能材料, 2004, 35(6): 779-784. CAI Wei-quan, LI Hui-quan, ZHANG Yi. The effect of Al³⁺ concentration on the properties of boehmites synthesized by hydrothermal homogeneous precipitation method[J]. Function Material, 2004, 35(6): 779-784.

(编辑 陈爱华)