

文章编号: 1004 - 0609(2003) 01 - 0122 - 05

超声沉淀法制备纳米 Al_2O_3 粉体^①

陈雪梅¹, 陈彩凤², 陈志刚²

(1. 华东理工大学 超细粉末国家工程研究中心, 上海 200237; 2. 江苏大学 材料科学与工程学院, 镇江 212013)

摘 要: 将超声辐射应用于以硫酸铝铵 ($\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) 和碳酸氢铵 (NH_4HCO_3) 为原料的沉淀法制备 Al_2O_3 纳米粉体的化学反应工艺过程, 制备了粒径为 12 nm 的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米粉体。通过 SEM、TEM 等分析手段研究了超声辐射对前驱体 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 沉淀物及最终粉体尺寸、形貌及其团聚行为的影响, 并探讨了其作用机理。结果表明: 超声辐射由于其自身的空化作用不仅细化了前驱体颗粒、抑制了其间的团聚, 而且延缓了其向凝胶的转变过程, 从而有效地细化 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒, 但过高的频率却易导致颗粒间的进一步聚合。

关键词: 超声波; 沉淀; 纳米 Al_2O_3

中图分类号: TB 383

文献标识码: A

超声波是一种特殊形式的能量和波动形式, 能通过液体介质向四周传播, 产生超声空化现象。超声空化作用可以极大地提高非均相反应的速率, 实现非均相反应物间的介观均匀混合, 加速反应物和产物的扩散过程, 促进固体新相的生成, 控制颗粒的尺寸和分布, 超声波在强化非均相界面之间传质方面比传统方法具有明显的优势和独到之处^[1]。近年来, 超声技术在新材料合成、化学反应和传递过程的强化等方面的研究十分活跃, 在纳米粉体制备方面的应用也有一些相关研究报道^[2~7], 但主要涉足于催化剂粉体的制备, 以改变催化剂表面结构提高其催化活性为目的。

沉淀法是制备材料的湿化学方法中工艺简单、成本低、所得粉体性能优良, 最具有实用化前景的方法之一^[8]。但是沉淀法制粉在化学反应成核、晶核生长到前驱体沉淀物的洗涤、干燥及煅烧的每一过程中均可能形成严重颗粒团聚, 因此要获得均匀、超细、分布窄的粉体必须严格控制粉体制备的全过程, 尤其是在前驱体沉淀物成核的沉淀反应阶段控制传质过程, 使反应物系尽量实现微观或介观均匀混合, 促进前驱体沉淀相的均匀形核、从而使晶核的生长和颗粒的团聚得到有效的控制。本文作者首次将超声辐射应用于沉淀法制备纳米 Al_2O_3 粉体的反应工艺过程, 研究超声辐射对前驱体颗粒及其间的聚结状态、粉体及团聚行为的影响, 并探讨

其作用机理。

1 实验

主要原料采用化学纯硫酸铝铵 ($\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)、碳酸氢铵 (NH_4HCO_3), 将经热过滤和重结晶提纯的硫酸铝铵、碳酸氢铵分别配制成浓度为 0.1~0.4 mol/L 及 1.0~2.5 mol/L 的溶液, 以碳酸氢铵溶液为沉淀剂, 以适当的速度将其加入到硫酸铝铵母液中, 使二者以摩尔比 4:1 在机械搅拌及表 1 所示的不同超声频率辐射条件下完全发生如下化学反应, 生成 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 前驱体沉淀物:

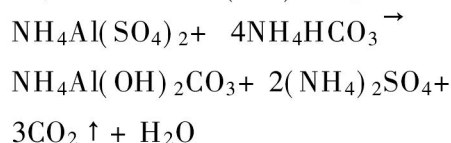


表 1 超声辐射工艺条件

Table 1 Technical condition of ultrasonic radiation

Sample	A	B	C
Ultrasonic frequency/kHz	0	25	40

反应结束后继续保持反应条件 2 h 以使反应体系均匀化, 然后将所得的水合沉淀物在适当温度下静置陈化一定时间, 得到前驱体 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 凝胶, 最后, 经固液分离、洗涤、干燥、分解及灼烧后得到 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体。

① 基金项目: 江苏省自然科学基金资助项目(BK2000012); 江苏省教委自然科学基金资助项目(99KJD430004)

收稿日期: 2002-01-21; 修订日期: 2002-09-17 作者简介: 陈雪梅(1967-), 女, 副教授, 硕士。

通讯联系人: 陈雪梅, 副教授; 电话: 021-64252534; 传真: 021-64253317; E-mail: xmchen@ecust.edu.cn

在沉淀反应结束及陈化的不同时间取少量前驱物制样, 用 JXA-840 A 扫描电子显微镜观察其结构、形貌, 用 JEM-2000EX 透射电镜(TEM) 观察灼烧后粉体的形貌、一次平均粒径 d_{TEM} 、团聚状态, 用 X 射线衍射仪测粉体相组成。

2 结果与分析

2.1 超声辐射对前驱体沉淀的影响

图 1 所示为沉淀反应结束后样品 A、B 前驱体颗粒的 SEM 形貌, 可见前驱体颗粒皆呈球形或近球形, 前驱体颗粒 B 较 A 的粒径显著减小且颗粒之间分布分散, 颗粒间的聚集得到明显的改善。这表明沉淀反应过程施加的超声辐射显著地细化了前驱体沉淀物颗粒, 阻止了颗粒间的团聚。超声辐射的这种功效是由于液体的超声空化效应引起的。

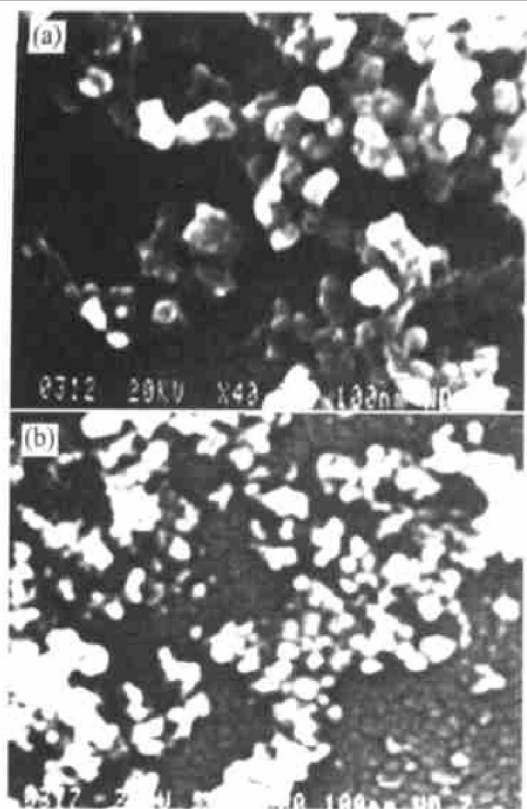


图 1 前驱体沉淀物的 SEM 形貌

Fig. 1 SEM images of precursor A and B

(a) —Precursor A; (b) —Precursor B

根据开尔文公式, 溶液中微小颗粒比大颗粒的饱和蒸汽压大得多, 其在溶液中的溶解度远高于大颗粒。一般情况下形成沉淀时溶液的过饱和度较大, 因此微小颗粒难于保留下来, 形成的沉淀颗粒较大。而在超声场中, 由于超声空化作用产生的高温高压环境为微小颗粒的形成提供了所需的能量, 使得沉淀晶核的生成速率可提高几个数量级^[9, 10]。

瞬间大量沉淀晶核的生成迅速降低了溶液的过饱和度和, 从而抑制了二次成核与晶核的进一步长大, 有利于微小颗粒的形成。同时超声空化作用产生的高温和在固体颗粒表面产生的大量微小气泡也大大降低了微小晶粒的比表面自由能, 抑制了晶核的聚集与长大。另外超声空化产生的冲击波和微射流对颗粒的剪切与破碎作用也有效地破坏了晶核或微粒间的团聚, 控制了颗粒的尺寸。

总之, 超声辐射通过影响沉淀晶核形成与生长的动力学过程及微粒间的相互作用, 有效地防止与控制了沉淀反应过程中形成的微小颗粒的长大与团聚, 从而获得粒径细小、分散程度高的前驱物沉淀颗粒。

2.2 超声辐射对前驱体颗粒向凝胶转变的影响

图 2 和图 3 所示分别为 A、B 前驱体沉淀物颗粒经不同时间陈化后的 SEM 形貌与转变过程。可见, 图 1 所示的前驱体球形颗粒陈化一定时间后会转变为杆状或片状, 最后形成三维网络结构, 这种转变即为沉淀向凝胶的转变。

前驱体颗粒在静置陈化过程中, 由于物质对流少, 颗粒聚集的环境比较稳定, 此时颗粒间的分子吸引力(范德华力)、带电颗粒表面的静电引力、氢



图 2 前驱体颗粒 A 的转变过程

Fig. 2 Change of precursor A

(a) —20 h; (b) —28 h

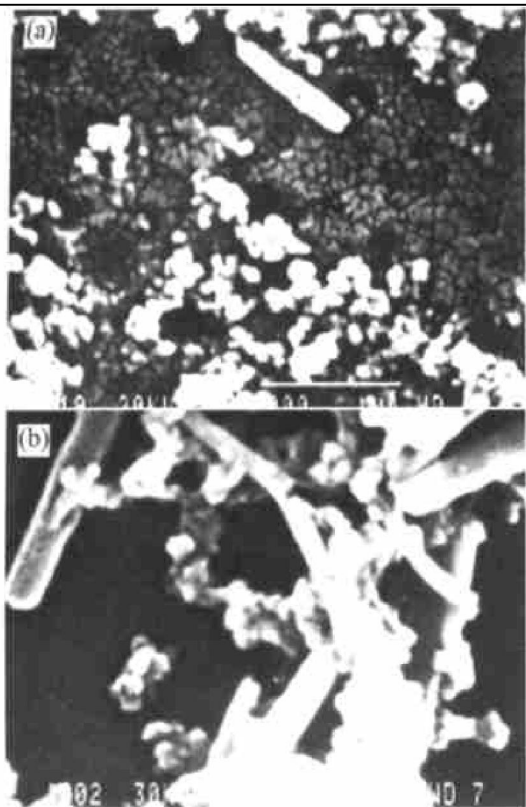


图 3 前驱体颗粒 B 的转变过程

Fig. 3 Change of precursor B

(a) -28 h; (b) -64 h

键以及残余离子(如 SO_4^{2-} , NH_4^+ 等)皆能使颗粒相互连接形成比较稳定的凝胶结构,而且由氢键形成内部结构时,分子链可以部分平行排列成束,形成局部有序的结构,宏观上即表现为规则的杆状或片状结构^[6]。

研究发现:无超声辐射的前驱体颗粒 A 陈化 2 h 后就有颗粒开始定向聚集,至 20 h 后球形颗粒完全转变为杆状团聚体,28 h 后杆状团聚体又逐渐转变为片状形貌;而采用超声辐射作用的前驱体颗粒 B 经 20 h 陈化后仍为球形粒子,28 h 后颗粒开始定向聚集并向杆状团聚体过度,陈化 64 h 后球形颗粒与杆状仍共同存在。可见采用超声辐射后,前驱体颗粒由球形向杆状或片状形貌转变极为缓慢,形成三维网络结构更为困难,即延长了沉淀颗粒向凝胶的转变过程。超声辐射的这种作用可以从以下二方面来探讨。首先,由于在超声辐射的作用下,形成的前驱体沉淀颗粒细小、形状较规整、对称且颗粒间较分散,颗粒间的相互搭接需要较长的扩散距离,从而需要更多的时间方可完成;其次,超声辐射改变了前驱体沉淀颗粒表面的结构与状态,破坏了颗粒质点间的范德华力、氢键及其它化学键,削弱了颗粒间的相互作用力,同时范德华力、氢键及其它化学键的恢复可能需要较长的时间,亦即延迟了沉淀颗粒相互联结成三维网络向凝胶的转变过

程。

在陈化阶段超声辐射作用不仅表现在沉淀颗粒向凝胶的转变过程中,还表现于最终凝胶的三维网络状结构上。由于在超声辐射的作用下,前驱体颗粒分散良好,陈化时形成的凝胶三维网络状骨架结构空间空位较大即毛细管大,产生的相应的毛细管力较小,水不易进入骨架孔隙中,因而凝胶为含有较少的包藏水和牢固吸附水的三维疏松网络状骨架结构。这种含水量较低、颗粒间毛细管力较小的三维疏松网络状骨架结构的凝胶,能有效地降低干燥脱水过程中颗粒间的进一步团聚。

2.3 超声辐射对粉体性能的影响

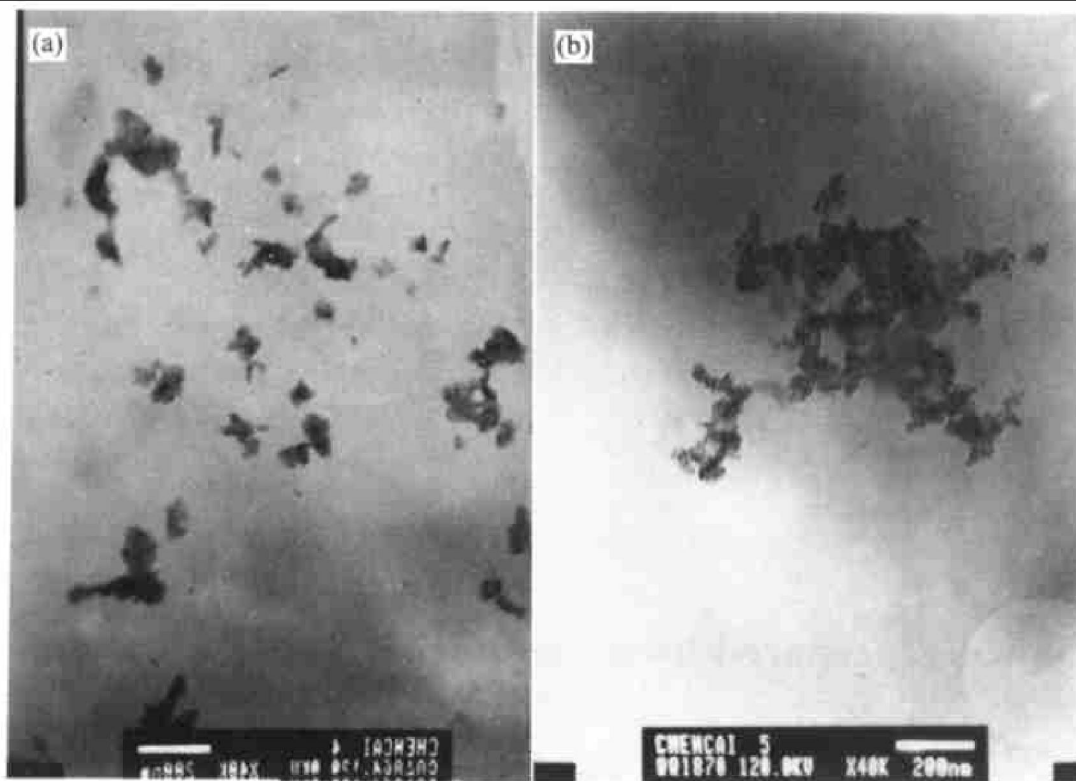
实验测得不同粉体的一次平均粒径 d_{TEM} 如表 2 所示。可见采用超声辐射处理的 B、C 粉体的一次平均粒径 d_{TEM} 大大降低。

表 2 Al_2O_3 粉体的粒径Table 2 Particle size of Al_2O_3 powder

Sample	A	B	C
d_{TEM}/nm	85	12	15

Al_2O_3 具有较高的熔点(2 050 °C),但其前驱体 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 在 350 °C 便会完全分解为无定形 Al_2O_3 ,同时释放出大量的 CO_2 ,伴随巨大的冲击气流会部分地破坏、击碎母体颗粒,从而细化无定形 Al_2O_3 颗粒,无定形 Al_2O_3 在 500 °C 就开始转变为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^[11]。本实验过程中通过严格控制 Al_2O_3 颗粒的灼烧、转相温度,使其在 900~1 100 °C 完全转化为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,避免粉料间的烧结。在较低煅烧温度下, Al_2O_3 晶核是通过物质转相形成的,没有长距离的物质迁移,粉体颗粒大小和形貌与 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 前驱体的颗粒有非常紧密的关系,而且前驱体颗粒之间的结合状态对煅烧粉末的团聚体大小、形状和强度也有十分重要的影响,因此经超声处理得到的骨架颗粒细小,颗粒结合松散,含有较少的包藏水和牢固吸附水的三维网络结构的前驱体凝胶经干燥、煅烧后得到的粉体颗粒更为细小。

图 4 所示为 Al_2O_3 粉体 B、C 的 TEM 形貌。可见采用较高超声频率(40 kHz)辐射处理制备的 C 粉较采用低频率(25 kHz)制备的 B 粉颗粒的粒径只稍有所增加,但颗粒的团聚程度却显著增加。根据 DLVO 理论^[12],颗粒之间的位能等于与粒子间距离成函数关系的范德华吸引力位能和静电斥力位能之和,若体系中粒子布朗运动平均动能大于两

图 4 Al_2O_3 粉体的 TEM 形貌Fig. 4 TEM images of Al_2O_3 powder B and C

(a) —Powder B; (b) —Powder C

个颗粒之间的最大位能, 颗粒之间发生聚集碰撞与长大。随着频率的提高, 引起前驱体沉淀物微粒运动的振动速度加快, 粒子布朗运动平均动能增加, 可能导致体系中微粒布朗运动平均动能大于颗粒之间的最大位能, 引起颗粒相互发生碰撞、粘合, 产生超声凝聚, 造成粉体的粒径及团聚程度加大。

综上所述, 超声辐射既可因空化作用而促使颗粒细化、分散, 也可因声场及反应介质体系中各种力的作用使颗粒团聚, 因此, 必须选择适当的声学参数, 控制好反应介质体系的物理化学性质, 这有待于以后进一步深入探讨。

3 结论

1) 超声辐射通过对液体介质的空化作用而有效地细化了前驱体 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 沉淀颗粒, 抑制前驱体颗粒的聚集。

2) 超声辐射延缓了前驱体颗粒向凝胶的转化过程, 得到了含较小包藏水及牢固吸附水的三维疏松网络状骨架结构的凝胶。

3) 采用超声辐射工艺制得了一次粒径为 12 nm 的 Al_2O_3 粉体, 但过高的超声频率易引起颗粒间的聚合。

REFERENCES

- [1] 冯 若, 李化茂. 声化学及其应用[M]. 合肥: 安徽科学技术出版社, 1992.
FENG Ruo, LI Huamao. Sonochemistry and Application[M]. Hefei: Anhui Science and Technology Press, 1992.
- [2] Suslick K S, Hyeon T. Sonochemical synthesis of nanophase metals alloys and carbides [J]. Mater Sci Form, 1996, 58(4): 225 - 227.
- [3] Suslick K S, Choe S B, Cichowlas A A, et al. Sonochemistry of amorphous iron [J]. Nature, 1991, 353 (6343): 414 - 415.
- [4] 梁新义, 秦永宁, 齐晓周, 等. 超声共沉淀法制备 LaCoO_3 纳米微晶的研究[J]. 化学物理学报, 1998, 11(4): 375 - 378.
LIANG Xirui, QIN Yongning, QI Xiaozhou, et al. Study on the LaCoO_3 nanocrystalline prepared by coprecipitation under ultrasonic radiation [J]. Chinese Journal of Chemical Physics, 1998, 11(4): 375 - 378.
- [5] Onuchkwu A I, Mshelia P B. The production of oxygex gas [J]. J Chem Educ, 1985, 62(9): 809 - 811.
- [6] YAO Nan, XIONG Guo-xing, SHENG Shi-shang. Ultrasound as a tool to synthesize nano-sized silica-alumina catalysts with controlled mesoporous distribution by a novel sol-gel process [J]. Catalysis Letters, 2002, 78

- (1): 37 - 41.
- [7] Gupta, Ram B, Chattopalladhyay, et al. Method of forming nanoparticle and microparticles of controllable size using supercritical fluid and ultrasound [P]. US 20020000681. 2002. 1. 3.
- [8] 田圣明. 沉淀法的研究及其应用现状[J]. 材料导报, 2000, 14(2): 47 - 51.
TIAN Sheng-min. The investigation and application on the method of precipitation[J]. Mater Rev, 2000, 14(2): 47 - 51.
- [9] 黄开辉, 万惠霖. 催化原理[M]. 北京: 科学出版社, 1983.
HUANG Kai-hui, WAN Huilin. Principle of Catalysis [M]. Beijing: Science Press, 1983.
- [10] Yu Jimmy, Yu Jia-guo. Preparation of highly photocatalytic active nano-size TiO_2 particles via ultrasonic irradiation [J]. Chemical Communications, 2001, 19: 1942 - 1943.
- [11] Faneli A J, Burlew J V. Preparation of fine alumina power in alcohol [J]. J Am Ceram Soc, 1986, 69(8): c175 - c175.
- [12] 沈 钟, 王果庭. 胶体与表面化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997.
SHEN Zhong, WANG Guo-ting. Colloid and Surface Chemistry [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1997.

Al_2O_3 nanopowder prepared by precipitation under ultrasonic radiation

CHEN Xuemei¹, CHEN Caifeng², CHEN Zhigang²

(1. National Engineering Research Center of Ultrafine Powder,

East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: The $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ particle with an average diameter of 12 nm was prepared by precipitation method under ultrasonic radiation using $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ and NH_4HCO_3 as raw materials. The effects of ultrasonic radiation on the size and appearance of precursor and Al_2O_3 particle were investigated by means of SEM and TEM, the mechanism was also studied. The results show that because of the cavitate ultrasonic radiation can not only make the precursor smaller and reduce its agglomeration, but also slow down the speed of change to gel. Ultrasonic radiation can refine $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanoparticle effectively, but too high ultrasonic frequency will cause further agglomeration between particles.

Key words: ultrasonic; precipitation; Al_2O_3 nanopowder

(编辑 袁赛前)