

文章编号: 1674-9669(2024)03-0342-09 DOI: 10.13264/j.cnki.ysjksx.2024.03.004

引文格式: 宋华浩, 金会心, 王正兴, 等. 超声波场下氢氧化铝制备超细氧化铝的研究[J]. 有色金属科学与工程, 2024, 15(3): 342-350.

超声波场下氢氧化铝制备超细氧化铝的研究

宋华浩, 金会心*, 王正兴, 雷二帅
(贵州大学材料与冶金学院, 贵阳 550000)

摘要: 超细粉体材料是新型材料的重点研究领域之一。其中超细氧化铝因其强度高、比表面积大等特性被广泛应用于精细陶瓷、复合材料、催化剂及其载体等领域。传统方法制备超细粉体存在着粒径分布大、生产成本过高、污染严重、技术复杂等诸多问题, 而超声波技术因其在超细粉体粒径、粒径分布及形貌调控等方面的独特优势, 逐渐成为超细粉体制备的前沿技术。以氢氧化铝为原料, 采用超声辅助碳酸铝铵热分解法, 通过对氢氧化铝进行酸溶、铝盐的超声沉淀、前驱体的干燥, 最后煅烧制备出粒径为 100~200 nm 的超细 α - Al_2O_3 , 并对产物进行了一系列的表征分析, 探索出了制备粒径较小、分散性好的超细氧化铝的理想工艺参数。

关键词: 超声波; 碳酸铝铵; 超细氧化铝; 粉末

中图分类号: TF8 **文献标志码:** A

Study on preparation of ultrafine alumina by aluminum hydroxide under ultrasonic field

SONG Huahao, JIN Huixin*, WANG Zhengxing, LEI Ershuai
(School of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550000, China)

Abstract: The ultrafine powder material is one of the key research fields of new materials. Ultrafine alumina is widely used in fine ceramics, composite materials, catalysts and their supporters due to its high strength and large specific surface area. The conventional methods of preparing ultrafine powders have many problems, such as large particle size distribution, high production cost, serious pollution and complex technology. However, the unique advantages of ultrasonic technology in controlling the particle size, particle size distribution and morphology of ultrafine powders have gradually become the frontier technology for ultrafine powders preparation. In this paper, aluminum hydroxide was used as raw material, and ultra-fine α - Al_2O_3 with a particle size of 100–200 nm was prepared by ultrasonic-assisted aluminum ammonium carbonate thermal decomposition method through acid dissolution of aluminum hydroxide, ultrasonic precipitation of aluminum salt, drying of precursor and final calcination. The products were characterized and analyzed, and the ideal process parameters for preparing ultrafine alumina with small particle size and good dispersion were explored.

Keywords: ultrasonic; ammonium aluminum carbonate; ultrafine alumina; powder

自然界中氧化铝大部分是稳定态的 α - Al_2O_3 , 其熔点较高, 约为 2 150 °C, 并且具有较高的硬度, 化

学稳定性好。氧化铝有很多由氢氧化铝脱水转变为 α - Al_2O_3 时所生成的中间相, 因此氧化铝种类繁多

收稿日期: 2023-02-22; 修回日期: 2023-05-24

基金项目: 国家自然科学基金地区基金资助项目(52164036)

通信作者: 金会心(1972—), 教授, 主要从事有色金属冶金方面的研究。E-mail: jinhuixin@sina.com

多,包括无定形氧化铝在内多达 12 种,最为常见的有 α - Al_2O_3 、 β - Al_2O_3 和 γ - Al_2O_3 3 种。超细氧化铝一般指粒径范围在 50~500 nm 的粉体,其纯度高、粒度细、粒径分布窄、烧结性能好。超细粉体独有的特征取决于其粒径、形状、表面组成等特性^[1]。纳米级 α - Al_2O_3 具有高强度、耐热、高硬度、抗磨损、耐化学腐蚀等一系列优异特性,在耐火材料、精细陶瓷、涂层等领域具有十分广阔的应用空间^[2-3]。纳米级 γ - Al_2O_3 因其孔隙率高、吸附能力好、比表面积大在生物医学、催化、复合材料等领域被广泛应用^[4-6]。为了满足日益增加的应用需求,对氧化铝粉体制备的要求也越来越高。超细氧化铝的传统制备方法主要分为 3 大类:固相法、气相法和液相法。固相法由于产品颗粒不均匀、产生有害气体等,发展受到限制。气相法对生产设备的气密性要求较高、成本高、产率低等,还处在实验室阶段,很难实现大规模生产。液相法制备条件温和、流程相对简单,随着研究者对制备方法及其工艺的不断改善,产生的废物也可得到有效利用,液相法逐渐成为研究及应用的重点^[7-8]。其中碳酸铝铵热分解法因其在分解过程中产生 NH_3 、 CO_2 , 产生爆炸效应,使粉体自行粉碎,抑制粒子团聚,更适合制备超细粉体^[9-10]。在前驱体碳酸铝铵 (ACCH) 制备过程中,可以通过控制反应条件,使新的沉淀相易于生成、难于长大,从而起到细化晶粒的目的,同时也应避免一次粒子团聚形成二次粒子,为煅烧形成超细氧化铝创造条件。

近年来,超声波与化学反应相结合形成了高能化学的一个分支——声化学,利用了超声波的能量特性和频率特性,在新材料的制备等方面获得了广泛的应用^[11-12]。超声波空化产生的能量能使化学键在空化气泡内发生断裂,水相燃烧或热分解,并能促进非均相界面间的扰动和相界面更新,从而加速界面间的传质和传热过程,对沉淀的形成产生动力学影响;超声波的剪切破碎机理也对颗粒尺寸具有控制作用^[13]。ENOMOTO 等^[14]通过研究在过饱和明矾溶液冷却过程中,超声波对析出的晶体的粒径和分布的影响得出:超声波能加快晶体的形成,而且由于超声波增大了体系内单位体积、单位时间的搅拌能,从而提高单个分子的动能,使晶体粒径分布均一化。李智等^[15]采用功率超声辅助电沉积在合金钢表面制备了晶粒直径小于 30 nm 的纳米镍基金属陶瓷复合层,通过改变功率超声频率可以有效减少纳米金属陶瓷粒子团聚,制备出具有良好综合性能的纳米复合电沉积层。许顺祥^[16]采用超声辅助沉淀法成功制备了平均晶粒尺寸 84 nm 单相纳米硅磷酸钙 (CPS)

粉体,超声处理能够提高前驱体分散性及元素分布均匀性,进而降低 CPS 成相温度,减少煅烧过程中 CPS 粉体聚集长大。WANG 等^[17]用超声辅助沉淀法制备出 $\text{SBET}=283 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $V_p=2.34 \text{ mL/g}$ 、 $D_p=33.0 \text{ nm}$ 的高分散 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 载体,研究了沉淀剂、洗涤方法和表面活性剂 CTAB 的添加对产品的影响,与传统的沉淀法相比,超声波可以使材料表面附着气泡,降低材料表面能,再加上超声波的冲击作用,可以抑制颗粒团聚,从而细化晶粒。由此可见,超声波有助于制备颗粒均匀的超细粉体材料,并逐渐成为超细粉体制备的前沿技术,但关于超声波辅助制备超细氧化铝粉体方面还有待研究^[18-19]。

本文以氢氧化铝为原料,采用超声辅助碳酸铝铵热分解法,通过对氢氧化铝进行酸溶、铝盐的超声沉淀、前驱体的干燥,最后煅烧制备出超细氧化铝,并对产物进行了一系列的表征分析,探索出了制备粒径较小、分散性好的超细氧化铝的理想工艺参数。

1 实验部分

1.1 实验试剂及仪器

实验试剂为实验室拜耳法制得的氢氧化铝,图 1 所示为其 XRD 物相分析;盐酸,分析纯; NH_4HCO_3 ,分析纯;氨水,分析纯;无水乙醇,分析纯;聚乙二醇 (PEG) 300、1 000、4 000,分析纯;蒸馏水。

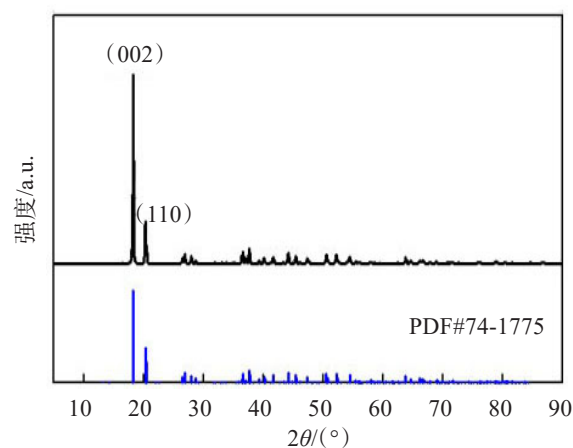


图 1 氢氧化铝 XRD 物相分析

Fig.1 XRD phase analysis diagram of aluminum hydroxide

1.2 实验仪器及设备

实验仪器为 FCF-05 高压反应釜、SHB-IIIIS 循环水式多用真空泵、蠕动泵、JJ-1 精密电动增力搅拌器、NB-600D 超声波清洗机、电子 pH 计、恒温鼓风干燥箱、真空干燥箱、冷冻干燥机、马弗炉等。

通过X射线衍射仪(德国Bruker D8 Advance)对产物进行物相结构分析,利用激光粒度仪(英国Malvern Mastersizer 2000)对产物进行粒度分析,利用扫描电子显微镜观察产品的微观形貌和结构。

1.3 实验方法及流程

氢氧化铝酸溶。将一定量的实验室拜耳法种分制得的氢氧化铝与一定量的盐酸混合,导入高压反应釜中,调节温度与搅拌速度,加热一段时间,将溶解后的氢氧化铝倒出过滤、洗涤,将滤饼放在恒温鼓风干燥箱中80℃烘干,称量渣重,计算溶解率。溶解率计算见式(1):

$$\text{溶解率} = \frac{m_{\text{原}} - m_{\text{渣}}}{m_{\text{原}}} \times 100\% \quad (1)$$

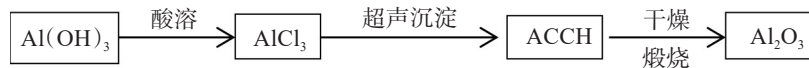


图2 超声波场下氢氧化铝制备超细氧化铝的操作流程

Fig.2 Operation process of preparing ultrafine alumina by aluminum hydroxide under ultrasonic field

2 结果与讨论

2.1 氢氧化铝的酸溶

酸溶过程中,氢氧化铝与盐酸反应生成氯化铝,其反应方程式见式(2):



探究不同因素对Al(OH)₃酸溶效果的影响,改变HCl浓度、温度、溶解时间、液固比,Al(OH)₃溶解结果如图3所示。图3(a)结果表明:氢氧化铝的溶解率随HCl浓度的增大而增大。常温常压下盐酸的最高浓度一般为36%~38%,浓度过高,挥发速率太快,因此为防止HCl大量挥发污染环境,宜采用的盐酸浓度为36%~38%。图3(b)结果表明:氢氧化铝的溶解率随溶解温度的升高而增大。该反应为吸热反应,因此温度越高越有利于反应的进行。但温度过高时HCl挥发严重,导致H⁺的浓度下降,反而不利于反应的进行,溶解温度应控制在120℃左右。图3(c)结果表明:反应时间越长反应越彻底,当反应进行到一定程度时,H⁺的浓度下降,反应速率减慢。当溶解时间为2h时,溶解率可达91.22%。图3(d)结果表明:液固比较小时,搅拌不充分,溶解效果较差。液固比较高时,盐酸浓度变小,溶解率变低。宜采用的较优液固比为3.25:1。

探究超声波预处理对Al(OH)₃酸溶效果的影

响,先将氢氧化铝放入超声波场预处理10min,控制溶解温度为120℃、盐酸浓度为37%、时间为2h、转速为20r/min、液固比为3.25:1,溶解率可达93.18%。这是由于超声波的空化作用可将氢氧化铝粉末分散,增大反应面积,提高氢氧化铝的溶解率。

综上所述,超声波预处理有利于氢氧化铝的溶解,其较优溶解条件为:溶解温度为120℃、盐酸浓度为37%、时间为2h、转速为20r/min、液固比为3.25:1。

前驱体ACCH的制备。配制适当浓度的NH₄HCO₃溶液,加入分散剂混合均匀,将氢氧化铝酸溶后得到的AlCl₃溶液与分散剂混合均匀,通过蠕动泵按一定的速度滴加到NH₄HCO₃溶液中,AlCl₃与NH₄HCO₃的物质的量之比为1:4,并持续搅拌,将整个反应体系置于超声波清洗机中,反应过程中利用氨水调节pH值保持在9~10,将沉淀过滤、洗涤、烘干,得到前驱体ACCH。

ACCH的煅烧。将制备好的前驱体ACCH放入马弗炉中加热,前驱体高温下受热分解生成NH₃和CO₂气体,可以有效地防止粉末团聚,得到超细氧化铝粉末。图2所示为氢氧化铝超声波场下制备超细氧化铝的工艺流程。

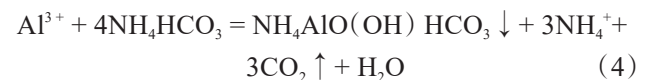
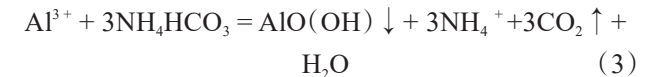
响,先将氢氧化铝放入超声波场预处理10min,控制溶解温度为120℃、盐酸浓度为37%、时间为2h、转速为20r/min、液固比为3.25:1,溶解率可达93.18%。这是由于超声波的空化作用可将氢氧化铝粉末分散,增大反应面积,提高氢氧化铝的溶解率。

综上所述,超声波预处理有利于氢氧化铝的溶解,其较优溶解条件为:溶解温度为120℃、盐酸浓度为37%、时间为2h、转速为20r/min、液固比为3.25:1。

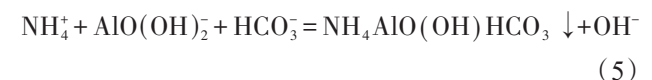
2.2 前驱体ACCH的制备

2.2.1 前驱体ACCH的制备机理

反应体系的pH值和反应物浓度不同时,铝盐溶液和NH₄HCO₃溶液反应会生成2种不同的产物γ-AlO(OH)和NH₄AlO(OH)HCO₃,其化学反应方程式分别为式(3)和式(4)^[20]:



NH₄AlO(OH)HCO₃的生成所经过的反应如式(5)所示:



因此,要想得到纯度较高的前驱体ACCH,必须控制溶液中NH₄⁺、AlO(OH)₂和HCO₃⁻的浓度。

根据图4的NH₄HCO₃和铝盐体系中各物种浓度与溶

液pH值关系曲线^[21]可以看出,当反应体系的pH值在9~10时,溶液中 NH_4^+ 、 $\text{AlO}(\text{OH})_2$ 和 HCO_3^- 的浓度的值足够

大,并且为防止局部浓度过大,反应过程中应不断搅拌,这样反应式(5)就可以发生,得到前驱体ACCH。

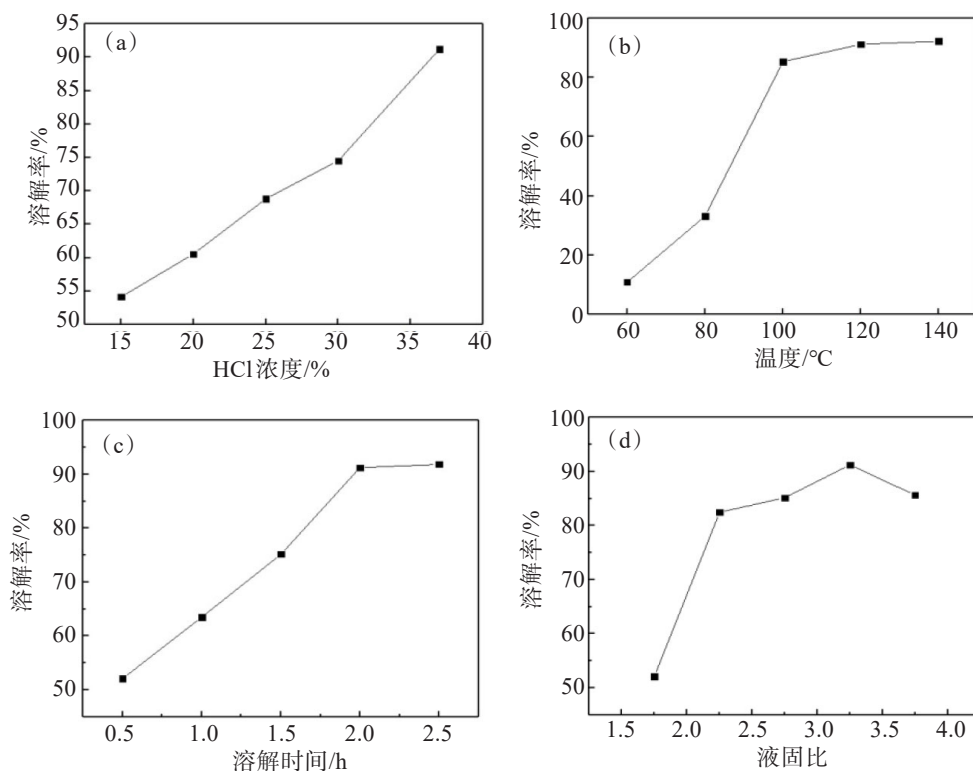


图3 不同因素对氢氧化铝酸溶效果的影响:(a)HCl浓度;(b)温度;(c)溶解时间;(d)液固比

Fig.3 Effect of different factors on acid dissolution of aluminum hydroxide: (a) HCl concentration; (b) temperature; (c) dissolution time; (d) liquid-solid ratio

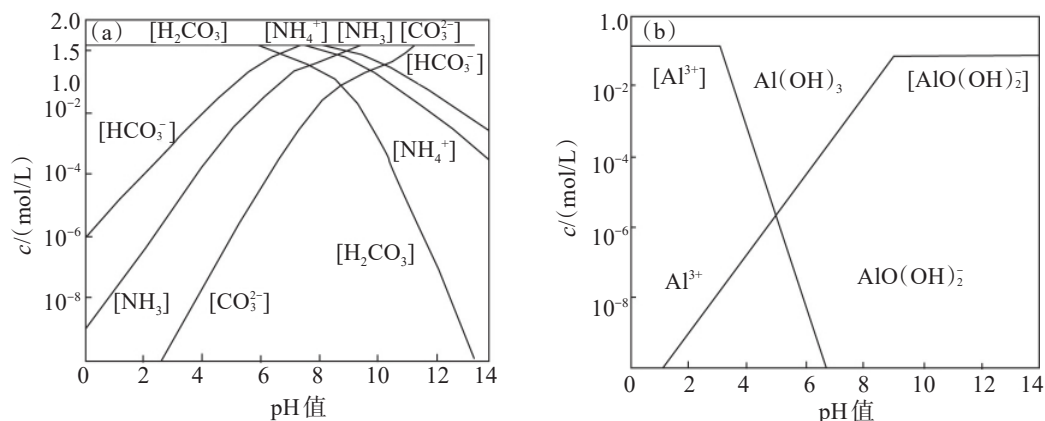


图4 各物种浓度与pH值关系曲线^[21]:(a) NH_4HCO_3 体系;(b) Al^{3+} 盐体系

Fig.4 Relationship curve between species concentration and pH value: (a) architecture of NH_4HCO_3 ; (b) architecture of Al^{3+} salt

2.2.2 不同条件对前驱体ACCH粒度的影响

探究 NH_4HCO_3 浓度对产物物相的影响,控制反应条件为 AlCl_3 浓度为0.2 mol/L、滴加速度为16 mL/min、超声波强度120 W、分散剂为PEG-300、分散剂添加量为16%,图5所示为反应产物的XRD物相分析图。从图5可知, NH_4HCO_3 浓度为2.0 mol/L时 NH_4^+ 、 $\text{AlO}(\text{OH})_2$ 和 HCO_3^- 浓度足够高,产物为单一物

相的ACCH,具有较高的结晶度;当 NH_4HCO_3 浓度较低时,会有 $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ 生成, $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ 的表面电性强,易团聚,分散效果差,煅烧时会发生硬团聚现象。考虑到 NH_4HCO_3 常温下溶解率不高,因此确定 NH_4HCO_3 溶液的反应初始浓度为2.0 mol/L。

探究 AlCl_3 滴加速度对前驱体ACCH粒度的影响,控制反应条件为 AlCl_3 浓度为0.2 mol/L、

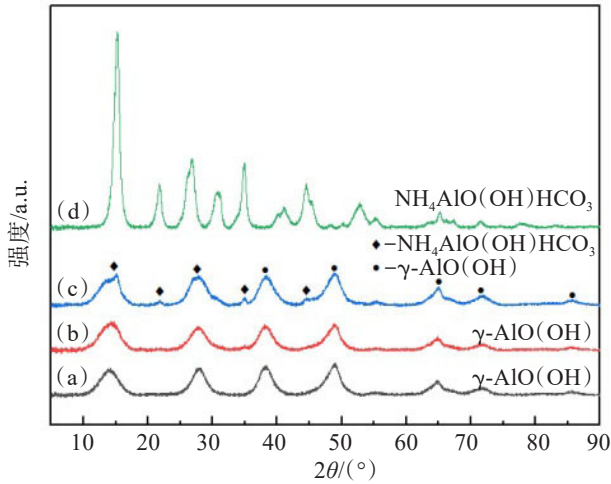


图5 不同 NH_4HCO_3 浓度产物物相分析: (a) 0.5 mol/L; (b) 1.0 mol/L; (c) 1.5 mol/L; (d) 2.0 mol/L

Fig.5 Phase analysis of products with different NH_4HCO_3 concentrations: (a) 0.5 mol/L; (b) 1.0 mol/L; (c) 1.5 mol/L; (d) 2.0 mol/L

NH_4HCO_3 浓度为2.0 mol/L、超声波强度120 W、分散剂为PEG-300、分散剂添加量为16%。如图6所示,滴加速度为12~16 mL/min时,随着 AlCl_3 滴加速度的增大前驱体ACCH的粒径逐渐减小,这是因为随着滴加速度的增大反应速度加快,晶核没有足够的时间长大,导致产物的粒径较小;滴加速度大于16 mL/min时,

AlCl_3 没有及时分散开,导致局部浓度过大,pH减小,不能维持生成ACCH的条件,导致产物粒径增大。因此,较优的滴加速度应控制在16 mL/min左右。

在铝盐沉淀过程中,由于产物的粒径较小,容易发生自发团聚,极易形成二次粒子。添加表面活性剂可以有效降低体系表面张力,减少粉末硬团聚。控制反应条件为 AlCl_3 浓度为0.2 mol/L、 NH_4HCO_3 浓度为2.0 mol/L、超声波强度120 W、滴加速度为16 mL/min、分散剂添加量为16%,探究分散剂种类对前驱体ACCH粒度的影响。实验结果如表1所列,PEG-4 000的分散效果最好。PEG的醚键和羟基是2种亲水基并且没有疏水基,因此容易与胶粒的表面形成较强的氢键,形成一层大分子亲水膜覆盖在胶粒表面,起到空间位阻作用,从而减少粉末团聚。

探究分散剂添加量对前驱体ACCH粒度的影响,控制反应条件为 AlCl_3 浓度为0.2 mol/L、 NH_4HCO_3 浓度为2.0 mol/L、超声波强度120 W、滴加速度为16 mL/min、分散剂为PEG-4 000。图7结果表明随着PEG-4 000添加量的增加,其空间位阻效应增强,分散作用提高,前驱体ACCH的粒径逐渐变小。但分散剂的用量需适度,当分散剂的添加量过多时,分散剂的自吸附性又会导致粉末发生软团聚,分散作用减弱,因此PEG-4000的较优添加量为反应原料质量的16%。

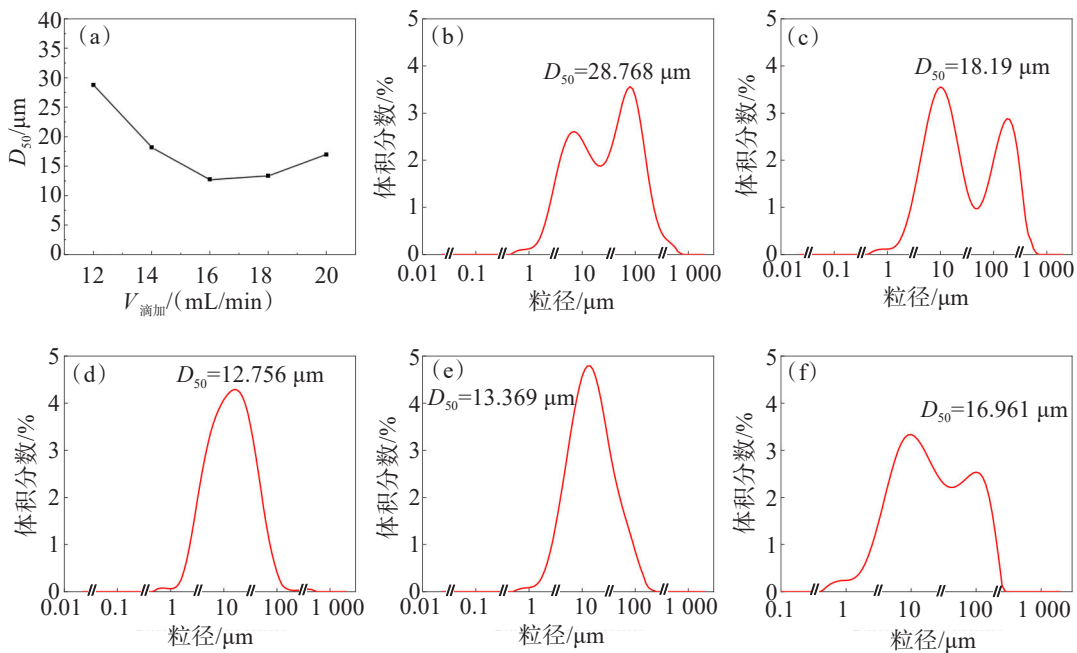


图6 (a) AlCl_3 滴加速度对前驱体ACCH粒度的影响; (b) 12 mL/min; (c) 14 mL/min; (d) 16 mL/min; (e) 18 mL/min; (f) 20 mL/min

Fig.6 (a) Effect of droplet acceleration of AlCl_3 on particle size of ACCH precursor; (b) 12 mL/min; (c) 14 mL/min; (d) 16 mL/min; (e) 18 mL/min; (f) 20 mL/min

表 1 分散剂种类对前驱体 ACCH 粒度的影响

Tab.1 Effect of dispersant type on particle size of ACCH precursor

分散剂种类	$D_{50}/\mu\text{m}$
无分散剂	36.414
无水乙醇	9.414
PEG-300	12.756
PEG-1 000	10.015
PEG-4 000	8.585

超声波的机械扰动会对沉淀形成过程产生动力学影响,超声波空化产生的剪切破碎力对颗粒尺寸

具有控制作用。探究超声波强度对前驱体 ACCH 粒度的影响,控制反应条件 AlCl_3 浓度为 0.2 mol/L、 NH_4HCO_3 浓度为 2.0 mol/L、滴加速度为 16 mL/min、分散剂为 PEG-4 000、添加量为 16%。图 8 结果表明,随着超声波强度的增大,前驱体 ACCH 的粒径逐渐减小。超声波强度增大,提高了体系内单位体积、单位时间的搅拌能,从而提高单个分子的动能,加快晶体的形成,抑制晶体长大,使晶体粒径分布均一化。而且随着超声波强度的增大,其空化所产生的冲击波也随之增大,产生的剪切力变大,可以切断晶粒之间的化学键,进一步细化晶粒。当超声波强度增加到 240 W,颗粒尺寸变化不明显,说明超声波的作用减弱。所以,超声波强度可控制在 240 W。

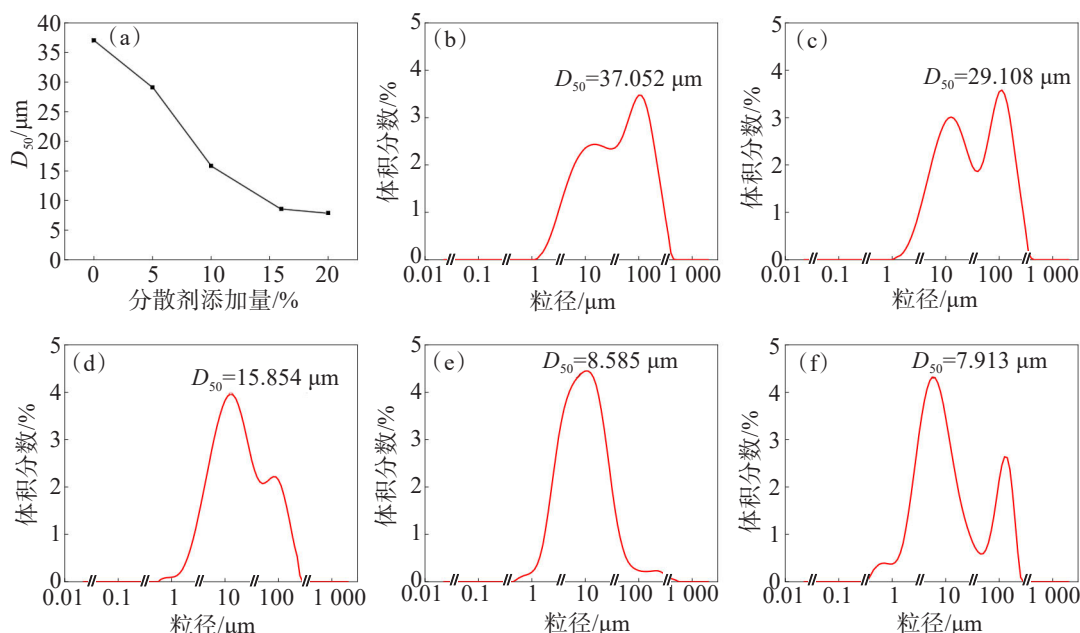


图 7 (a)分散剂添加量对前驱体 ACCH 粒度的影响;(b)0%;(c)5%;(d)10%;(e)16%;(f)20%

Fig.7 (a) Effect of dispersant addition on ACCH precursor particle size; (b) 0%; (c) 5%; (d) 10%; (e) 16%; (f) 20%

除在反应过程中加入分散剂和置于超声波场中,有机溶剂洗涤也是消除粉末团聚的一个良好方法。目前使用最多的有机溶剂为无水乙醇,使用无水乙醇多次洗涤烘干后即可得到分散良好的碳酸铝铵粉末。其作用机理如图 9 所示:有机溶剂官能团能取代胶粒表面部分非架桥羟基,并起到一定的空间位阻作用,从而消除了硬团聚。其次,有机溶剂能够将 H_2O 置换掉,可以很好地避免由于水的氢键作用形成的硬团聚。如表 2 所列,对比蒸馏水洗涤和无水乙醇洗涤后对前驱体 ACCH 的粒径大小发现,使用无水乙醇洗涤的

ACCH 粒径明显减小。

洗涤过后的 ACCH 需要干燥来脱去其中的自由水和结合水,对比图 10(a)和图 10(b)发现,与放入恒温鼓风干燥箱进行干燥的常规干燥方法相比,真空干燥的气压小,晶体脱水过程中的毛管力小,可以有效防止毛细管孔壁收缩,能够得到形貌规则、颗粒大小均匀且边界较清晰、分散性较好的类球形颗粒。图 11 所示为产物的 XRD 谱图,通过对比 JCPDF 卡片可知,最终产物为 ACCH。

综上所述,控制反应条件 AlCl_3 浓度为 0.2 mol/L、 NH_4HCO_3 浓度为 2.0 mol/L、超声波强度 240 W、滴加

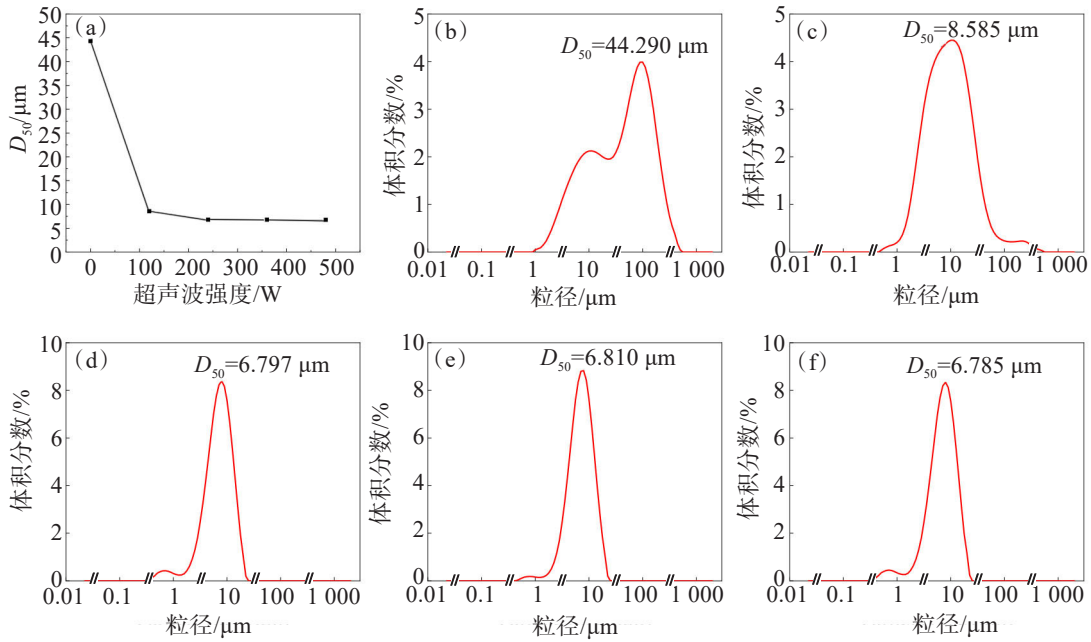


图8 (a) 超声波强度对前驱体ACCH粒度的影响; (b) 0; (c) 120 W; (d) 240 W; (e) 360 W; (f) 480 W
 Fig.8 (a) Effect of ultrasonic intensity on particle size of ACCH precursor; (b) 0; (c) 120 W; (d) 240 W; (e) 360 W; (f) 480 W

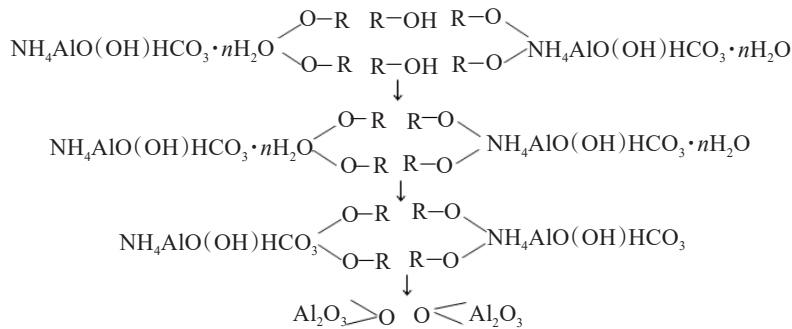


图9 无水乙醇洗涤消除硬团聚机理

Fig.9 Mechanism of removing hard agglomeration by washing with anhydrous ethanol

表2 洗涤方式对前驱体ACCH粒度的影响

Table 2 Effect of washing mode on particle size of ACCH precursors

洗涤方式	$D_{10}/\mu\text{m}$	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{90}/\mu\text{m}$
蒸馏水洗涤	3.202	32.624	150.837
无水乙醇洗涤	2.967	6.797	12.787

速度为 16 mL/min、分散剂为 PEG-4 000、添加量为 16%，再经过无水乙醇洗涤、真空干燥，可制得结晶好、晶粒发育完整、分散性好的类球形的前驱体 ACCH，其中位粒径为 6.797 μm，与未经超声波辅助制备的前驱体 ACCH 相比，经超声波辅助制备的前驱体 ACCH 中位粒径降低 85%，分散性大大提高，为后

续煅烧形成高分散性的超细 Al₂O₃ 粉体创造了条件。

2.3 ACCH 的煅烧

ACCH 分解反应式为式(6)所示：

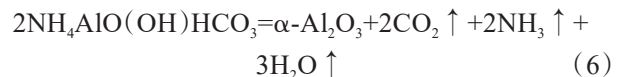


图 12 所示为前驱体 ACCH 的 TG-DSC 曲线，在 100 °C 之前的失重主要是由于前驱体表面吸附水的脱除；在 170~200 °C 之间有明显的失重，相应地在 DSC 曲线上 200 °C 附近有一个很强的吸热峰，这是由于在 170~200 °C 之间 ACCH 吸收大量热量发生剧烈分解，同时放出 CO₂、NH₃、H₂O 气体所致。在 1 150 °C 左右时，DSC 曲线出现明显的放热峰而此时的 TG 曲线没有变化，证明 1 150 °C 时，产物为稳定的晶体结构。根据 TG-DSC 曲线，将煅烧温度设定为 1 150 °C。

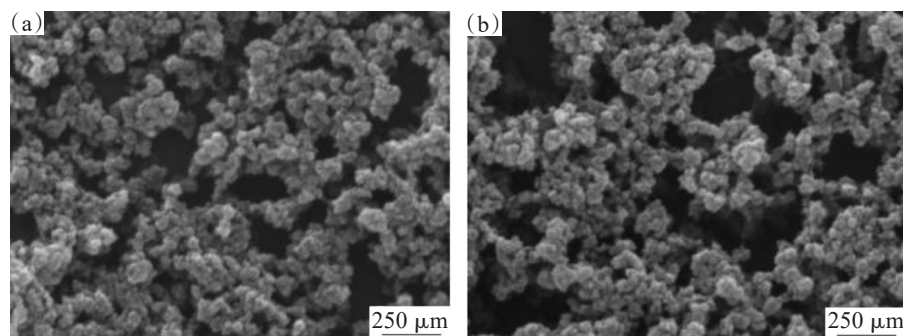


图 10 前驱体 ACCH 的 SEM 图: (a) 常规干燥; (b) 真空干燥

Fig.10 SEM diagram of ACCH precursor: (a) conventional drying; (b) vacuum drying

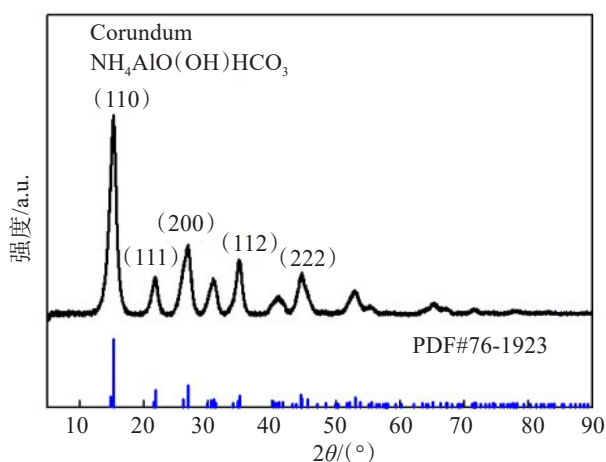


图 11 前驱体 ACCH 的 XRD 谱

Fig.11 XRD diagram of ACCH precursor

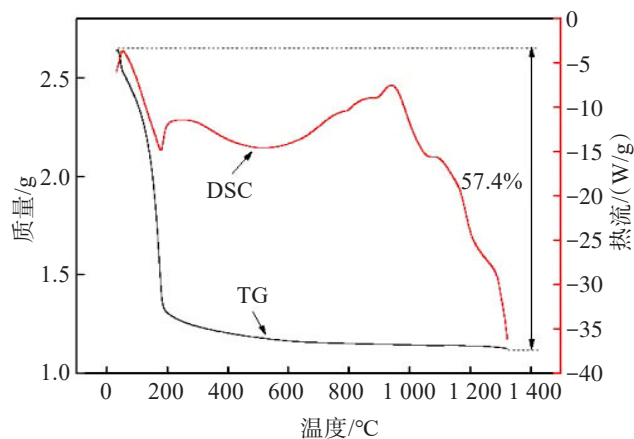


图 12 前驱体 ACCH 的 TG-DSC 曲线

Fig.12 TG-DSC curve of ACCH precursor

根据图 13 可知,煅烧温度为 1 150 °C、保温为 2 h 时,产物 XRD 图的衍射峰的位置为 $2\theta=35.158^\circ$, $d=2.550\text{ nm}$; $2\theta=43.359^\circ$, $d=2.085\text{ nm}$; 相对强度 I/I_{Max} 分别为 94.3 和 100.0, 主晶面分别为 (104)、(113)。对照 JCPDF 卡片,最终产物为单一相 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 具

有较高的结晶度。图 14 所示为煅烧产物 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 SEM 照片。从 SEM 图片可以看出,产品形貌均匀,分散性好,根据 SEM 图片得出煅烧产物粒径分布图,如图 15 所示,产品平均粒径 159.1 nm, 粒度分布窄。按照粉体工程的定义,超细粉末的粒径范围在 1 nm 到 1 μm 之间,因此经煅烧制备出的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 是超细氧化铝。

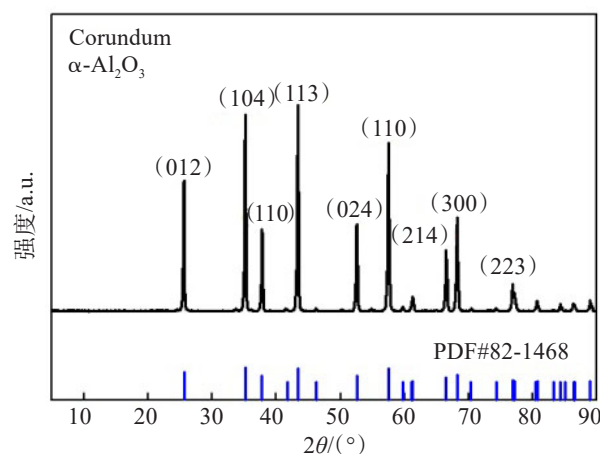


图 13 煅烧产物 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 XRD 图谱

Fig.13 XRD diagram of calcined product $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

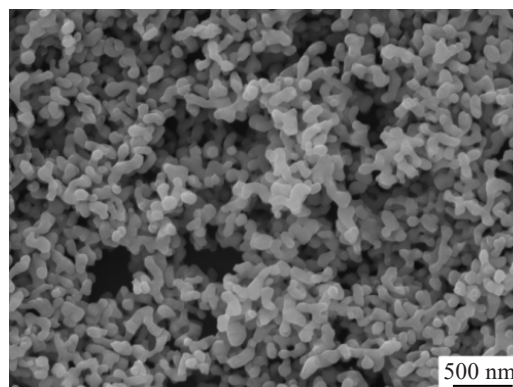


图 14 煅烧产物 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 SEM 图像

Fig.14 SEM diagram of calcined product $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

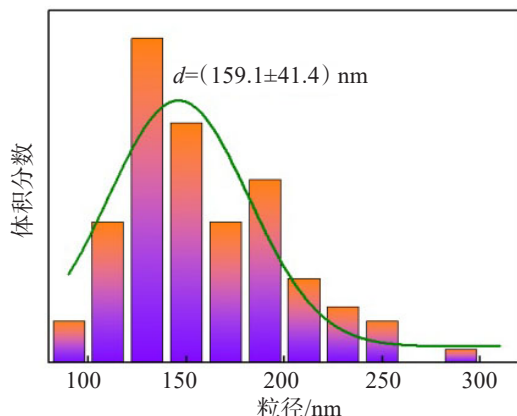


图15 煅烧产物 α - Al_2O_3 的粒径分布

Fig.15 Particle size distribution of calcined product α - Al_2O_3

3 结论

1) 氢氧化铝的较优酸溶条件为溶解温度 120 °C、盐酸浓度 37%、时间 2 h、转速 20 r/min、液固比为 3.25:1, 超声波预处理有助于提高溶解率。

2) 沉淀过程中, 控制反应条件为 AlCl_3 浓度为 0.2 mol/L、 NH_4HCO_3 浓度为 2.0 mol/L、超声波强度 240 W、滴加速度为 16 mL/min、分散剂为 PEG-4 000、添加量为 16%, 经过无水乙醇洗涤、真空干燥, 制得了结晶好、晶粒发育完整、分散性好的类球形的前驱体 ACCH, 其中位粒径为 6.797 μm 。

3) 前驱体 ACCH 经 1 150 °C、保温 2 h 煅烧后, 可以得到分散性好的平均粒径为 159.1 nm 的 α - Al_2O_3 。

参考文献:

- [1] GURMEN S, EBIN B, STOPIĆ S, et al. Nanocrystalline spherical iron-nickel (Fe-Ni) alloy particles prepared by ultrasonicspraypyrolysisandhydrogenreduction(USP-HR)[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 480(2): 529-533.
- [2] 梁锡炳, 盛晓方, 李兴刚, 等. 纳米氧化铝改性 VW75 镁合金微弧氧化陶瓷层抗热震性能研究[J]. 稀有金属, 2019, 43(7): 679-685.
- [3] 程科恺, 常启兵, 汪永清, 等. 以纳米氧化铝为助烧结剂制备 α - Al_2O_3 陶瓷膜支撑体[J]. 中国陶瓷, 2013, 49(10): 9-12.
- [4] SPIRINA L V, BAKINA O, KAZANTSEV S O, et al. Effect of γ - α - Al_2O_3 nanostructure surface morphology on lipid Peroxidation and cathepsin activity in neuro-2a neuroblastoma cells[J]. Journal of Cluster Science, 2023, 34(1): 237-242.
- [5] KABAKC G Ç, ASLAN Ö, BAYRAKTAR E. Impact behaviour of recycled rubber-based composites reinforced with glass bubbles and alumina fibers (γ - Al_2O_3)[C]//Society for Experiment Mechanics Annual conference and Exposition, Springer International Publishing, 2023.
- [6] YANG Q, LIU H, YUAN P, et al. Single carbon vacancy traps atomic platinum for hydrogen evolution catalysis[J]. Journal of the American Chemical Society, 2022, 144(5): 2171-2178.
- [7] 朱忠南, 吕国志, 李晓飞, 等. 高铁赤泥熔融还原过程中钠铝硅的行为研究[J]. 有色金属科学与工程, 2023, 14(6): 773-780.
- [8] 金会心, 王尚杰, 肖媛丹, 等. 赤泥与粉煤灰资源特性及其协同利用现状研究[J]. 贵州大学学报(自然科学版), 2022, 39(2): 18-26.
- [9] 李颖, 余瑜, 王子铭, 等. 超声波电沉积制备 Fe-Ni-Co 合金箔[J]. 江西冶金, 2024, 4(1): 128-135.
- [10] 季洪海, 凌凤香, 张会成, 等. 柱状碳酸铝铵团簇的合成及相变研究[J]. 石油炼制与化工, 2020, 51(2): 62-70.
- [11] 殷倩楠, 金会心, 肖媛丹, 等. 异丙醇溶析铝酸钠溶液制备高纯氢氧化铝[J]. 有色金属科学与工程, 2021, 12(4): 33-41.
- [12] MODARRES-GHEISARI S M M, GAVAGSAZ-GHOACHANI R, MALAKI M, et al. Ultrasonic nano-emulsification-A review[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2019, 52: 88-105.
- [13] 卢小琳, 国伟林, 王西奎. 超声化学法制备无机纳米材料的研究进展[J]. 中国粉体技术, 2004 (1): 44-48.
- [14] ENOMOTO N, SUNG T H, NAKAGAWA Z E, et al. Effect of ultrasonic waves on crystallization from a supersaturated solution of alum[J]. Journal of Materials Science, 1992, 27(19): 5239-5243.
- [15] 李智, 宋万彤, 陈伟荣, 等. 变频超声对纳米金属陶瓷复合电沉积层组织及性能的影响[J]. 材料保护, 2021, 54(12): 104-110.
- [16] 许顺祥. 超声辅助沉淀法制备纳米硅磷酸钙粉体及性能研究[D]. 上海: 上海师范大学, 2020.
- [17] WANG W Y, YANG Y Q, LUO H A, et al. Ultrasound-assisted preparation of titania - alumina support with high surface area and large pore diameter by modified precipitation method[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(7): 3430-3434.
- [18] 刘铃声, 王荣, 马升峰, 等. 超声波在制备稀土纳米材料中的研究现状[J]. 稀土, 2020, 41(1): 133-143.
- [19] 胡佩业, 范阳阳, 孔亚鹏, 等. 低温铝电解研究进展[J]. 江西冶金, 2023, 43(2): 135-141.
- [20] 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 (3): 268-271.
- [21] 施辉献, 张磊, 杨妮, 等. 碳酸铝铵制备过程中工艺参数对粒度的影响[J]. 轻金属, 2020, 49(2): 18-22.

(责任编辑: 王庆龙)