

阴极沉淀法制备纳米 Al_2O_3 粉体及表征

徐秀梅¹, 景介辉¹, 吴大青¹, 孙都成²

(1. 黑龙江科技学院 资源环境学院, 黑龙江 哈尔滨 150027; 2. 新疆大学 化学化工学院, 新疆 乌鲁木齐 830046)

摘要: 采用阴极电化学沉淀方法制备氧化铝纳米粉体, 对得到的纳米粉体进行了光吸收性能测试, 并对其形成机理进行了初步的探讨。利用阴离子交换膜为隔膜的电解槽, 在不添加分散剂的情况下, 控制阴极的电流密度在 $150 \sim 500 \text{ A/m}^2$ 范围, 电解一定浓度的硝酸铝溶液, 在阴极室内得到 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀, 在 500°C 下焙烧 2 h, 得到不同粒度的 Al_2O_3 颗粒。用 TEM 和 XRD 分析表明: 当阴极的电流密度为 300 A/m^2 时, 得到的 Al_2O_3 粒度尺寸在 $30 \sim 40 \text{ nm}$ 左右, 晶型为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 对波长为 370 nm 左右的紫外光有一定的吸收能力。

关键词: 电解法; 氧化铝; 纳米粉体

中图分类号: TB383 **文献标识码:** A

文章编号: 1008-5548(2006)04-0015-04

Preparation and Characterization of Nanometer Alumina Powder by Cathode Precipitation Method

XU Xiu-mei¹, JING Jie-hui¹, WU Da-qing¹,
SUN Du-cheng²

(1. School of Resource and Environment, Heilongjiang Scientific and Technological College, Harbin, 150027; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumuqi, 830046, China)

Abstract: Nanometer alumina powder was made by electrochemistry deposition on cathode. The theory of its preparation was elementarily investigated and its light absorption capability was tested. Aluminium hydroxide was made on cathode in the electro bath divided by anion-exchange membrane under the current density of $150 \sim 500 \text{ A/m}^2$ without dispersant. Different sizes of alumina particles were prepared after 2 h under the calcined condition of 500°C . The results analyzed by means of TEM and XRD showed that the crystal of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ was obtained under the current density of 300 A/m^2 with the size of average particles ranging from 30 nm to 40 nm which processes absorption capability for violet light at the wavelength of 370 nm or so to a certainty.

Key words: electrolytic method; alumina; nano-scale powder

超细 Al_2O_3 粉体由于颗粒粒径小、比表面积大,

具有优良的物理化学特性, 广泛应用于涂料、微电子材料、化学催化剂、耐磨结构材料等领域^[1]。目前, 超细 Al_2O_3 粉体的制备技术愈来愈被人们所重视和研究。气相法是直接利用气态或等离子体、激光蒸发、电子束加热等方式将物质变成气态, 使之在气态状态下发生物理和化学反应, 在冷却过程中凝聚长大形成超微粉体^[2,3]; 固相法是分别采用硫酸铝铵热解法、AACH 热解法、氯乙醇法、改良拜尔法和火花放电法等^[4,5]的方法制备超细 Al_2O_3 粉体; 液相法则主要采用溶胶-凝胶法^[6]、醇盐水解法^[7]、化学沉淀法^[8]、微乳液法^[9]等。液相法制备超细 Al_2O_3 粉体方法有产量较大、设备要求不高的优点, 具有广阔的应用前景。本文首次采用一种新型的电化学沉淀方法制备超细 Al_2O_3 粉体, 突破了在醇类溶剂中阳极溶解电化学制备金属铝醇盐后再水解两步法制备超细 Al_2O_3 粉体的工艺, 在不加入分散剂的情况下, 直接在铝盐的水溶液电解制备氢氧化铝沉淀, 然后高温焙烧即可得到超细 Al_2O_3 粉体。

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

电动搅拌器; 自制以阴离子交换膜(3362-BW 型, 上海化工厂)为隔膜的两室电解槽(阴极室为敞开体系); LE438 型 pH 酸度计(梅特多-托利仪器), 铂电极和钨钛电极; 直流电源(HY1791-10S 型, 江苏淮阴仪表厂); KQ3200 型超声波发生器; B800 型离心机。

硝酸铝, 聚乙二醇(1500), 氢氧化钠, 硝酸钠, 无水乙醇均为分析纯。

1.2 Al_2O_3 粉体的制备

取 0.4 mol/L 硝酸铝 400 mL (加入适量的硝酸钠)和适量的 0.5 mol/L 硝酸钠溶液, 分别加入电解槽的阴极室和阳极室, 在恒定电流的电解过程中, 在阳极室有氧气释放的(用氢氧化钠溶液控制阳极

收稿日期: 2005-11-28, 修回日期: 2006-02-22。

第一作者简介: 徐秀梅(1967-), 女, 硕士研究生, 副教授。电话: 0451-88037681, E-mail: xjdxjjh@sina.com,

室的 $\text{pH} > 7$) 同时, 在强烈的搅拌作用下, 在阴极室溶液开始形成白色的乳浊液, 当溶液的 pH 值上升到 5.5 时, 终止反应。将沉淀用真空泵抽滤。先用蒸馏水反复洗涤, 检查无 NO_2^- 、 NO_3^- 离子, 然后用无水乙醇洗涤 3 次, 将沉淀置于温度为 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 的恒温鼓风干燥箱内干燥 2 h, 可得到 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 将其在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下灼烧 2 h, 则得到的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体。

在阴极室的硝酸铝溶液中加入 1.50% 聚乙二醇 (占溶液中硝酸铝的质量分数), 其制备方法同上。

1.3 样品分析

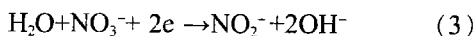
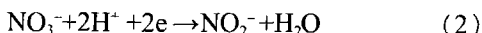
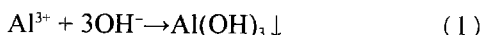
TG-DTA 热分析是采用 NETZSCH STA449C 型热分析仪, 实验条件: 最高温度为 $820\text{ }^\circ\text{C}$, 升温速度为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 实验气氛为空气; 采用 DX-1000CSC 型 X 射线衍射仪分析晶体结构, 选用 Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 辐射, 工作电流为 30 mA, 工作电压为 35 kV; 采用 H-600 型透射电镜分析观察粉末颗粒形貌、大小及分布; 用 UV-2450 分光光度计测定其吸光曲线。

Al_2O_3 的光吸收特性: 由电化学沉淀法制备出的 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧 2 h 得到 Al_2O_3 , 在蒸馏水中经超声分散、离心分离后取上层清液, 利用 UV-2450 分光光度计测定其吸光曲线。

2 实验结果与讨论

2.1 纳米 Al_2O_3 形成机理

采用阴离子交换膜为隔膜两室电解方法, 控制阴极的恒定电流密度, 在阴极室中溶液的离子电极电势 $E(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) < E(\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-) < E(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-)$, 首先在阴极上发生 NO_3^- 与 H^+ 电化学反应或水的电解反应, 消耗溶液中的 H^+ , 促使硝酸铝溶液的 pH 值升高, 在一定条件下使 OH^- 与 Al^{3+} 反应生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀 (见反应 (2)~(4)), 同时可以有效避免金属离子在阴极上被还原。在阴极室反应方程式如下:



在电解过程中, 阴极表面形成类似均匀释放沉淀离子的模板, 较好地控制阴极室电解消耗溶液中的 H^+ 或电解水产生 OH^- 的生成速度, 从而就有效地控制 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的生成速度。通过控制在阴极周围形

成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 晶核生成的过饱和状态, 溶液中 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 晶核形成速度大于其晶粒的生长速度^[10], 可以获得凝聚少并且颗粒均匀的超微 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉体。又由于 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的晶核是在阴极表面的过饱和区域形成的, 聚并或生长为超微晶粒后, 离开过饱和区域后, 不再生长 (本体溶液无沉淀离子), 当形成的晶粒二次到达阴极表面时, 就有可能其生长所需的能量大于形成晶核及晶核生长所需的能量, 可有效避免前后聚并或生长为超微晶粒尺寸大小不一。在强烈的搅拌作用下, 既可以避免溶液中的各种离子在反应过程中浓度的变化给阴极的电流密度及形成晶体粒度的影响, 又可以避免沉淀沉积在电极上, 同时在阴极上产生的气体也可以在晶体形成过程中起到空间位阻的作用, 并能有效地预防颗粒之间的“接触再结晶”造成的硬团聚。

2.2 热重分析

图 1 为阴极电流密度为 $300\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 时电化学沉淀法制备的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的 TG-DTA 曲线, 如图 1 所示。当温度达到 $480\text{ }^\circ\text{C}$ 温度时, TG 曲线不再下降, 失重约为 34.80%, 基本符合 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的理论失重 34.62%, 因此焙烧温度确定为 $500\text{ }^\circ\text{C}$, 在此温度下焙烧 2 h 得到 Al_2O_3 。DTA 曲线在 $350\sim 550\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内有一个 Al_2O_3 结晶时的放热峰, 而在 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 热分解过程中未出现明显的吸热峰, 这可能是由于热分解过程吸热峰较小而被结晶时强烈的放热峰所掩盖。

2.3 不同电流密度对 Al_2O_3 粒度的影响

分别在阴极的电流密度为 150、300、500 A/m^2 的条件下, 电化学法制备的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀, 在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧 2 h 后, 得到 Al_2O_3 的 TEM 照片见图 2, 其中 (a) 为电流密度为 $150\text{ A}/\text{m}^2$ 制得 Al_2O_3 , 颗粒粒径约为 100 nm 左右, 颗粒之间略有团聚; (b) 为电流密度为 $300\text{ A}/\text{m}^2$ 制得 Al_2O_3 , 颗粒粒径约为 40~50 nm 左右, 颗粒间分散较好; (c) 为当电流密度达到 500

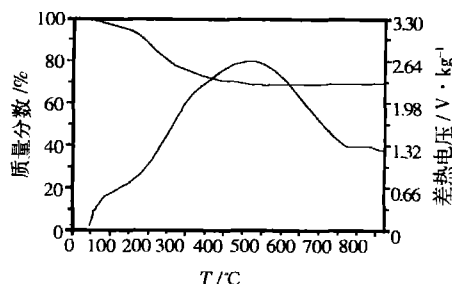


图 1 氢氧化铝的 TG-DTA 曲线

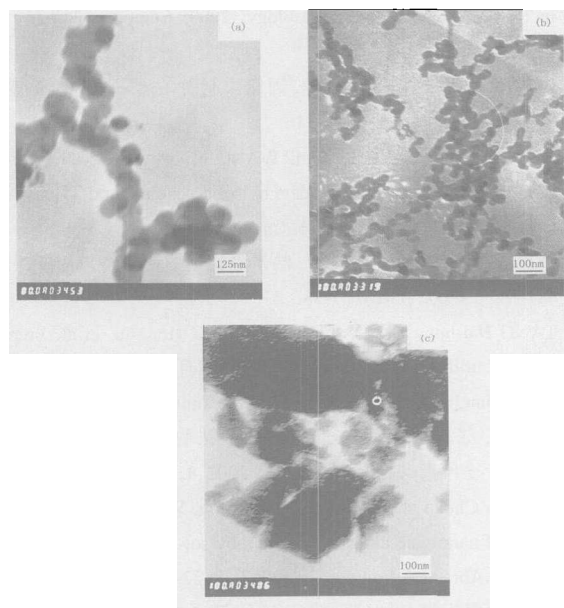
Fig.1 TG-DTA curves of aluminium hydroxide

A/m^2 时,得到颗粒间团聚严重的 Al_2O_3 ,最大颗粒粒径达到 300 nm 以上。(c)可能是由于电解过程中释放的沉淀离子 OH^- 过快,在阴极表面形成的晶核处于过饱和状态,在此状态下沉淀离子过量,而 Al^{3+} 离子不足,部分 Al^{3+} 以 AlO_2^- 形式吸附在 $Al(OH)_3$ 晶体的表面,在强烈搅拌的作用下,离开过饱和区域,迅速与本体溶液中的 Al^{3+} 发生双水解反应,在 $Al(OH)_3$ 晶体表面或晶体之间形成新的晶核,造成颗粒中晶核接触再结晶,颗粒迅速生长。(a)颗粒较大的原因可能是阴极释放沉淀离子不足,没有达到形成有利于大量生成晶核的溶质的过饱和浓度,处于这种状态的过饱和区域的溶质浓度有利于晶核成核和晶核生长同步生长,没有将两过程有效分开,使形成的晶粒急剧增大。(b)在制备纳米 Al_2O_3 的前驱体的过程中,控制阴极电流密度为 $300 A/m^2$ 时,在阴极表面可以形成 $Al(OH)_3$ 的过饱和区域,有利于大量晶核迅速生成,此时晶核的生成速度大于晶核本身生长的速度,有利于形成超微单分散体系;在阴极表面形成的 $Al(OH)_3$ 晶粒进入到本体溶液中,由于溶液本体中无沉淀离子 OH^- ,因此不能与溶液中 Al^{3+} 发生化学沉淀反应,晶粒不再生长或接触再结晶;在阴极表面的溶质的过饱和区内,晶核的粒子生长或凝聚形成晶粒所需的能量小于从溶液本体重新进入过饱和区内的晶粒再生长所需的能量,这样可以避免制备的前驱体颗粒大小不均的

现象。以上因素都可能有利于在溶液中制备的纳米 $Al(OH)_3$ 沉淀物,对其在特定的温度下热处理,即可得到所需的纳米 Al_2O_3 粉体。

2.4 分散剂聚乙二醇对 Al_2O_3 粒度的影响

采用添加 1.5% 聚乙二醇,在阴极电流密度为 $500 A/m^2$ 条件下电解,得到的沉淀 $Al(OH)_3$,在 $500^\circ C$ 温度下热处理 2 h,得到的 TEM 照片(图 3(a)),与未加分散剂同等条件制备的 Al_2O_3 的 TEM 照片(图 3(b))相比较,可以看出,聚乙二醇并没有起到有效的分散作用,颗粒粒度未发生明显的变化。这可能是由于阴极释放的沉淀离子过快,在沉淀离子 OH^- 过量情况下,而阴极区的 Al^{3+} 离子不足,部分 Al^{3+} 以 AlO_2^- 形式吸附在 $Al(OH)_3$ 晶体的表面,在强搅拌的作用下,离开过饱和区域,迅速与本体溶液中的 Al^{3+} 发生水解反应,在 $Al(OH)_3$ 晶粒表面形成新的晶核,造成晶粒本体迅速生长或“搭桥”生长。虽然分散剂在过饱和区域可以形成空间位阻,使晶粒之间被有效隔离,但是被隔离的颗粒进入本体溶液后,溶液中的 Al^{3+} 仍然可以扩散进入到 $Al(OH)_3$ 晶体表面与 AlO_2^- 继续反应,在晶粒的表面生长出新的晶核,造成颗粒尺寸迅速增长达到 100 nm 以上。因此要有效地控制晶粒的尺寸大小形成,严格控制好阴极释放沉淀离子 OH^- 的生成速度,避免在阴极区域形成 AlO_2^- 离子,使其吸附在 $Al(OH)_3$ 晶粒表面或自身进入本体区域继续水解生长。



(a) $150 A/m^2$, (b) $300 A/m^2$, (c) $500 A/m^2$

图 2 在 $500^\circ C$ 焙烧后制备的 Al_2O_3 TEM 照片

Fig.2 TEM photos of Al_2O_3 at the temperature of $500^\circ C$

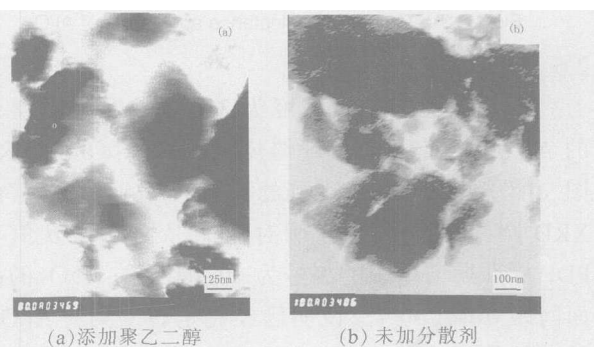


图 3 在 $500^\circ C$ 温度下热处理得到的 Al_2O_3 的 TEM 照片

Fig.3 TEM photos of calcined aluminum hydroxide at the temperature of $500^\circ C$

2.5 不同粒度的 Al_2O_3 的 UV-Vis 紫外漫反射

在阴极电流密度为 $300 A/m^2$ 时电化学沉淀法制备的 Al_2O_3 ,在 $500^\circ C$ 下焙烧 2 h,得到 $\gamma-Al_2O_3$,测得其吸光度曲线(见图 4)。测试结果表明:随着 Al_2O_3 的颗粒粒度减小,得到的 Al_2O_3 的在紫外光区吸光度逐渐增加。本实验采用同一介质体系,其他散

射因素基本相同,其相对吸光强度可以认为主要是由 Al_2O_3 粒子的光吸收所引起的并与其浓度成正比,同时 Al_2O_3 颗粒粒度与转入液相的数量有一定的关系。因商品 Al_2O_3 颗粒较大(平均粒径 $>1\ \mu\text{m}$),离心分离后进入液相的微粒很少,紫外光的吸光强度很低;而电化学沉淀得到的 Al_2O_3 ,在焙烧温度 $500\ ^\circ\text{C}$ 得到的 Al_2O_3 ,其颗粒粒度均 $40\ \text{nm}$ 左右,离心后进入溶液中的微粒大于商品 Al_2O_3 的微粒,因此其紫外-可见光区光吸收明显高于商品 Al_2O_3 的光吸收。由图 4 曲线(b),在波长 $280\ \text{nm}$ 和 $390\ \text{nm}$ 左右出现两个紫外吸收峰,这与以往报道的纳米氧化铝在 $250\ \text{nm}$ 以下对紫外光有很强的吸收不同,明显出现光吸收带红移,这可能由于形成纳米氧化铝粒子过程中,粒子的表面晶格畸变增大,表面缺陷增多,导致表面束缚态的形成,从而在能隙之间形成了一系列介稳态能级,使吸收边发生红移现象^[11]。

2.5 不同粒度的 Al_2O_3 的 UV-Vis 紫外漫反射

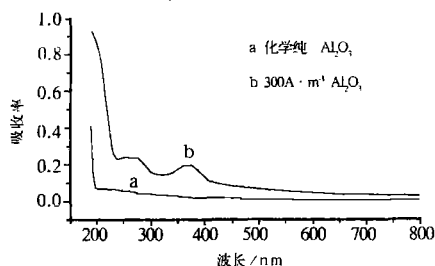


图 4 Al_2O_3 的 UV-Vis 紫外漫反射

Fig.4 UV-Vis diffuse reflectance spectrums of Al_2O_3

2.6 XRD 表征

图 5 是阴极电流密度为 $300\text{A}/\text{m}^2$ 时电解得到的 $\text{Al}(\text{OH})_3$,在不同温度焙烧得到的 Al_2O_3 的 XRD 图。由图 5 可以看出:得到的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀热分解的 XRD 图中的各衍射峰所对应的晶面间距 d 值与 PDF 标准图谱库中的编号为 10-0425 的 Al_2O_3 的晶面间距 d 值相吻合,说明已经完全转变为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,随着焙烧温度的上升, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的特征衍射峰逐渐

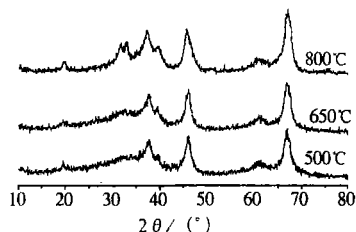


图 5 在不同温度焙烧得到的 Al_2O_3 的 XRD 谱图

Fig.5 XRD pattern of calcined Al_2O_3 at different

增强,其结构为立方晶系,空间群为 $O^7\text{-}FD3M$ 。

3 结 论

(1)在利用电化学沉淀法制备 Al_2O_3 的前驱体时,只有控制较合适的电流密度,才能制备出纳米 Al_2O_3 。随着焙烧温度的升高, Al_2O_3 的 XRD 特征衍射峰强度增大,说明其结构进一步结晶。

(2)在阴极电流密度为 $300\ \text{A}/\text{m}^2$ 时电化学沉淀法制备的 Al_2O_3 在紫外区出现两个吸收峰,光吸收带有红移现象,有利于拓展传统的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的应用范围,可以作为半导体材料、紫外吸收材料使用。

参考文献(References):

- [1] 张永刚,闫裴. 纳米氧化铝的制备与应用[J]. 无机盐工业, 2001, 33(3): 19-22.
ZHANG Yong-gang, YAN Pei. Preparation and application of Al_2O_3 nano-powder[J]. Inorganic Chemical Industry, 2001, 33(3): 19-22. (in Chinese)
- [2] 张泰. 纳米材料的制备技术与进展[J]. 辽宁化工, 1999, 28(1): 3-8.
ZHANG Tai. Preparation technology and progress of nano-materials [J]. Liaoning Chemical Technology, 1999, 28(1): 3-8. (in Chinese)
- [3] 潘泽琳,袁崇良,戴建国,等. 高纯超微粉 Al_2O_3 实验与应用[J]. 中国粉体技术, 2000, 6(专辑): 246-249.
PAN Ze-lin, YUAN Chong-liang, DAI Jian-guo, et al. Experiment and application of highly pure and superfine powder Al_2O_3 [J]. China Powder Science and Technology, 2000, 6(suppl): 246-249. (in Chinese)
- [4] 杜艳君,王利娟,王茂生,等. 固相法制备纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体[J]. 化学世界, 2004, (3): 115-116.
DU Yan-jun, WANG Li-juan, WANG Mao-sheng, et al. Preparation of nano-sized Al_2O_3 powders by solid-state method [J]. Chemistry World, 2004(3): 115-116. (in Chinese)
- [5] 唐海红,焦淑红,杨红菊,等. 纳米氧化铝的制备与应用[J]. 中国粉体技术, 2002, 8(6): 37-38.
TANG Hai-hong, JIAO Shu-hong, YANG Hong-ju, et al. Preparation and utilization of nanometer alumina[J]. China Powder Science and Technology, 2002, 8(6): 37-38. (in Chinese)
- [6] 黄传真,张树生,王宝友. 溶胶-凝胶法制备纳米氧化铝粉末的研究[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2002, 1: 22-25.
HUANG Chuan-zhen, ZHANG Shu-sheng, WANG Bao-you. Preparation of nanoscale alumina powders by sol-gel technology[J]. Diamond & Abrasives Engineering, 2002(1): 22-25. (in Chinese)
- [7] 唐芳琼,郭广生,侯丽萍. 纳米 Al_2O_3 粒子的制备[J]. 感光科学与光化学, 2001, 19(3): 198-201.

(下转第 30 页)

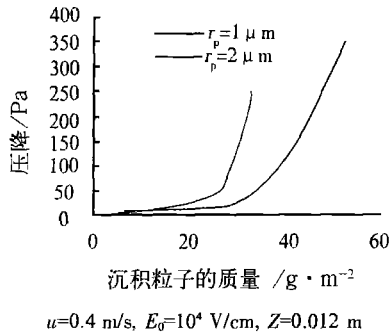


图2 两种粉尘粒子的压降曲线

Fig.2 The pressure drop curve of different particle size

越大,压力损失越小,如图3所示。

在本文的计算中,没有考虑由于沉积下来的带电粒子会使原来的电场减弱这个影响,因为在强电场作用下,这个影响可以忽略。

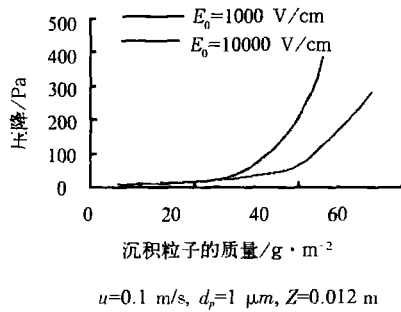


图3 不同外加电场下的压降曲线

Fig.3 The pressure drop curve of different electric field

3.2.3 纤维厚度

在纤维过滤器的设计思想中,首先要满足的是效率要求,在这个前提下同时要使过滤器的阻力要小,所以一般增加过滤器的厚度虽然使阻力有点上升,但能显著提高过滤效率,如图4所示。

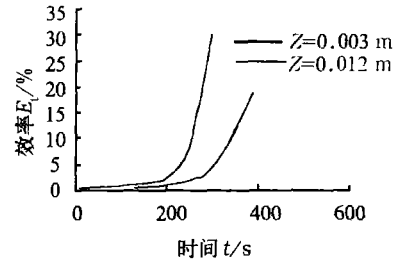


图4 不同厚度纤维的过滤效率曲线

Fig.4 The filtration efficiency of different fiber depth

4 小结

静电增强纤维过滤器是一种新型的技术,在设计这种过滤器时要综合考虑各因素对效率和压降影响,然而目前对于静电增强纤维过滤阻塞阶段的理论研究很少,因此本文从理论上预测了各参数对过滤器效率和压降的变化,为这种新型纤维过滤器设计和优化提供了理论基础。

参考文献 (References):

- [1] THOMAS D, PENICOT P, CONTAL P. Clogging of fibrous filters by solid aerosol particles experimental and modeling study [J]. Chemical Engineering Science, 2001, 56: 3549-3561.
- [2] WU Zhangfa, WALTERS J K, THOMAS D W P. The deposition of particles from an air flow on a single cylindrical fiber in a uniform electrical field[J]. Aerosol Science and Technology, 1999, 30: 62-70.
- [3] DAVIES C N. Air filtration[M]. Academic Press, 1979.

上接第18页

- TANG Fang-qiong, GUO Guang-sheng, HOU Li-ping. Preparation of nanometer Al_2O_3 particles [J]. Photographic Science and Photochemistry, 2001, 19(3): 198-201. (in Chinese)
- [8] 张艾飞, 刘吉平. 沉淀法制备纳米氧化铝粉体的新工艺研究[J]. 无机盐工业, 2003, 35(2): 27-28.
- ZHANG Ai-fei, LIU Ji-ping. New technology for preparation of nanometer alumina powders by precipitation method[J]. Inorganic Chemical Industry, 2003, 35(2): 27-28. (in Chinese)
- [9] 陈龙武, 甘礼华, 岳天仪, 等. 微乳液反应法制备纳米氧化铝超细微粒[J]. 高等学校化学学报, 1995, 16(1): 13-16.
- CHEN Long-wu, GAN Li-hua, YUE Tian-yi, et al. Preparation of

- Al_2O_3 nano-particles by microemulsion reaction[J]. Chemical Journal of Chinese University, 1995, 16(1): 13-16. (in Chinese)
- [10] 张昭, 彭少方, 刘栋昌. 无机精细化工工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 15-17.
- ZHANG Zhao, PENG Shao-fang, LIU Dong-chang. Inorganic Fine Chemical Technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 15-17. (in Chinese)
- [11] 张立德. 超细粉体制备与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 388-389.
- ZHANG Li-de. Preparation and Application of Ultrafine Powders [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 15-17. (in Chinese)