

溶液燃烧法制备纳米 Al_2O_3

朱顺官, 孟庆江, 牟景艳

(南京理工大学 化工学院 江苏 南京 210094)

摘要: 提出了用 $\text{CH}_6\text{N}_4\text{O}$ 取代尿素作为还原性有机燃料, 再与硝酸铝一起形成氧化-还原溶液, 在微波炉内升温加热, 实现了纳米 Al_2O_3 的快速燃烧合成。整个合成过程包括溶液的低温预热到高温浓缩、发泡成沫和着火燃烧, 历时仅需 5 min。通过调节配比已基本消除残留碳, 且使燃烧过程变得平缓, 避免了爆燃现象, 维持了火焰的持续时间。产物经 X 衍射测定, 平均粒径为 44~52 nm。

关键词: 三氧化二铝; 纳米材料; 金属氧化物; 氧化还原反应

中图分类号: TB383, TQ133.1

文献标识码: A

文章编号: 1008-5548(2005)02-0021-03

Solution Combustion Synthesis of Nanosize Alumina

ZHU Shun-guan, MENG Qing-jiang, MU Jing-yan

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing, 210094, China)

Abstract: In this study, the $\text{CH}_6\text{N}_4\text{O}$ was used as the fuel instead of urea and was dissolved in water together with the $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Then the redox solution was formed. When such solution was heated inside the microwave oven, the nanometer alumina was synthesized after a combustion process. Before being ignited, the solution would undergo three stages in 5 min, that is, preheated at a lower temperature, concentrated at a high temperature and foamed. By means of adjusting the proportion of oxidizer and fuel, the phenomenon of deflagration was eliminated, and the residue of carbon almost did not exist among the product. Moreover, the combustion became more smooth. The average diameter of obtained particles of alumina is 44~52 nm with the data of XRD.

Key words: alumina; nanometer materials; metal oxide; redox reaction

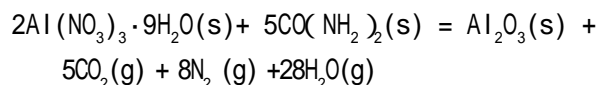
印度科学研究院的 K. C. Patil 教授是溶液燃烧法制备纳米氧化物的开创者。近二十多年来, 已成功制备得到 40 多个品种的纳米级氧化物或氧化物衍生物^[1], 包括一些掺杂的氧化物固熔体。1997 年, 通过应用硝酸铝和尿素形成的水溶液, 经马弗炉或微波炉加热升温, 继而引发燃烧性氧化还原反应, 最终以灰烬的形式获得了唯一的固态氧化物——纳米

尺寸的 Al_2O_3 ^[2]。2000 年, 美国佛罗里达大学 D. C. Floz 教授采用同样方法也得到了纳米 Al_2O_3 ^[3]。

本文中在验证溶液燃烧法的基础上, 通过对还原可燃物的筛选, 使得制备工艺更加合理可行, 并得到了纳米级 Al_2O_3 。

1 溶液燃烧法验证——尿素法

Patil 教授和 Floz 教授在制备三氧化二铝的工艺中, 以尿素作为可燃性物质, 合成反应的方程式为:



所采用的升温方式有:

- (1) 氧化还原溶液先经电热板预热, 再用微波炉加热反应;
- (2) 氧化还原溶液直接在微波炉内加热反应;
- (3) 氧化还原溶液先经电热板预热, 再转入升温至 500 的马弗炉内完成燃烧反应。

经过对氧化物粒度测定比较, 仅以第一种加热方式得到了纳米尺寸, 粒径为 60 nm。其余两种方式得到的粒径为 0.99 μm 和 0.12 μm 。资料上对此的解释在于预热作用, 使得反应物之间得到充分均匀混合, 同时更有利于燃烧前的发泡过程, 致使燃烧产物的颗粒更加趋于细微化。

我们按方式 (1) 进行了试验, 另外还改用微波炉的低火档作定时预热, 得到的效果均不是很理想, 燃烧的情况也很不稳定, 几乎都是爆燃性质的快速反应, 有时尚有几秒的尾火。在减少尿素的用量后, 爆燃的猛烈程度有所缓和, 但达不到资料 [2] 上所说的 11 s 火焰持续时间, 得到的产物粒径都在微米级。或许需要对炉子进行进气-排气改装, 且投料量上也要有所增加, 不过要注意实验安全性的问题。

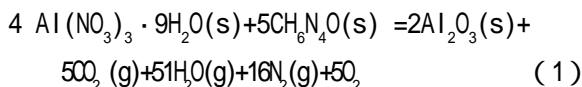
收稿日期: 2004-06-23 修回日期: 2004-09-15

第一作者简介: 朱顺官 (1962-), 男, 副研究员。

2 $\text{CH}_6\text{N}_4\text{O}$ 法

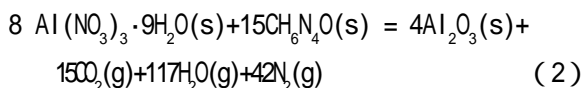
这是一种含胍基团的有机燃料，易溶于水。

根据氧化还原化合价配平的化学反应方程式为：



硝酸铝的总化合价是 -15, CH的总化合价是+8,

根据化学计量法配平的化学反应方程式为：



其中(1)反应所需的 $\text{CH}_6\text{N}_4\text{O}$ 量比(2)反应少。

以1.0 g投料量下,经合成对比,可以得知反应是以(1)方式进行的,(2)反应中10 mol的 $\text{CH}_6\text{N}_4\text{O}$ 与8 mol硝酸铝反应,剩下的5 mol $\text{CH}_6\text{N}_4\text{O}$ 进行不完全燃烧,产生极少量的残留碳。试验结果见表1。

表1 两种摩尔比下的实验结果

| 反应 | 反应程度 | 反应时间 | 产物粒度 | 有无碳残留 |
|-----|-------|------|------|-------|
| (1) | 剧烈、完全 | 极短 | 较大 | 无 |
| (2) | 剧烈、完全 | 极短 | 较大 | 有 |

3 实验结果与表征

按反应(1)比例,连续制备20批,效果完全一致,在微波炉拨至“高火”档后,整个溶液的燃烧,均在2 min内完成。图1是燃烧产物的实物照片。不难看出,燃烧产物非常蓬松,确实如“灰烬”一般,移动过程中会随风而引起漂浮。在对试样做了研磨或研磨-振荡分散处理后,即呈极细的粉末状。

3.1 经研磨处理的 Al_2O_3

把用 $\text{CH}_6\text{N}_4\text{O}$ 制得的氧化铝放在研钵中充分研

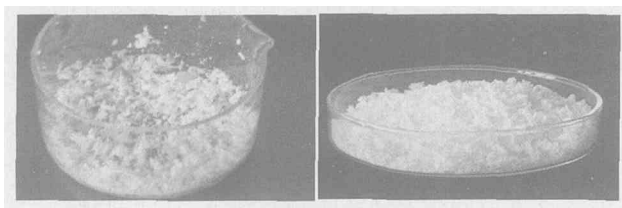


图1 燃烧产物的照片

磨,然后用X射线衍射法对其进行表征,得到的X射线扫描图如图2所示(扫描步长 0.05° ,扫描范围 $10 \sim 80^\circ$)。

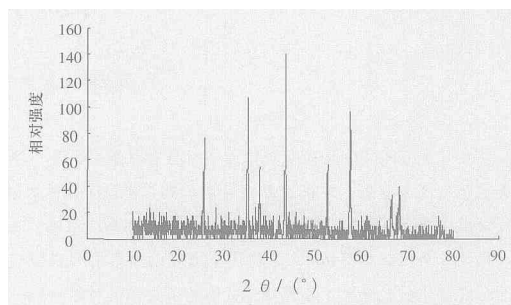


图2 研磨后 Al_2O_3 的X衍射图

与标准谱图对照,得出氧化铝晶体为斜六方晶型(rhombohedral),谱图中各个主要峰与之吻合得比较好。取其中的主峰(如图3),读取其峰位并测量其峰宽:峰位: 43.3091° ;半峰宽: 0.2526° 。

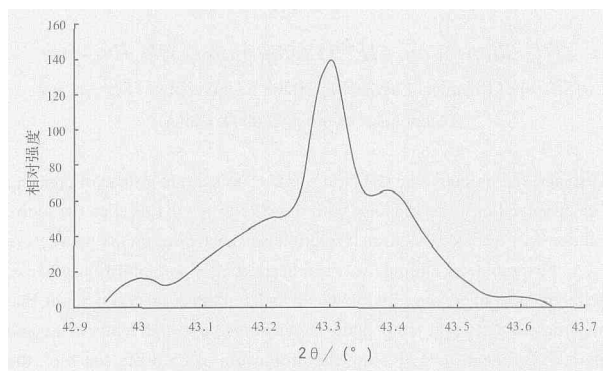


图3 研磨后 Al_2O_3 的X衍射图主峰

根据Sherrer公式: $D = \frac{K}{\cos}$

其中 $K=0.89$, $\lambda=0.15406 \text{ nm}$ 。

系统误差 0.09° , 取 3.14 ,得:

$$=(0.2526 - 0.09) \cdot \lambda / 180 = 0.00284$$

$$=43.3091^\circ / 2 = 21.65453^\circ$$

,将相关数据代入Sherrer公式,得:

$$D = 52.01008 \text{ nm}$$

即所得产品的平均粒度为52 nm。

3.2 经研磨/振荡分散处理的 Al_2O_3

把用 $\text{CH}_6\text{N}_4\text{O}$ 制得的氧化铝放在研钵中充分研磨,然后放入一个烧杯中,加入40 mL异丙醇,放

在超声波清洗器中振荡30 min,然后取出静置2 h,滤去上层清液,然后放入恒温干燥箱中在60 °C下干燥24 h,然后进行XRD测定,得到的X射线扫描图如图4所示(扫描步长0.05°,扫描范围10~80°)。

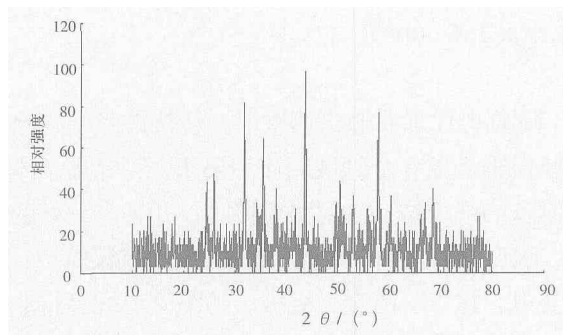


图4 研磨和溶剂分散后 Al_2O_3 的X衍射图

取其中的主峰(如图5),读取其峰位并测量其峰宽:峰位:43.6654°;半峰宽:0.2833°。根据Scherrer公式可得,所测样品的平均粒度为43.8 nm。

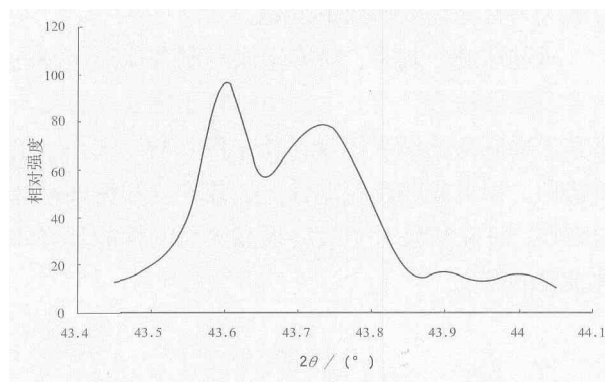


图5 研磨和溶剂分散后 Al_2O_3 的X衍射图主峰

4 分析与讨论

从XRD图可以看出,放在异丙醇中用超声波分散过的氧化铝的晶型没有变化,而X射线衍射相对强度大幅度降低,主峰的半峰宽有明显增加,这说明用异丙醇分散过以后,氧化铝的平均粒度减小了,而且粒度分布变窄了,粒度变得更加均匀。

Patil教授和Floz教授制得的 Al_2O_3 粒度分别是55 nm和60 nm,我们所得到的粒度比其略小几个纳米,数值十分相近,这表明氧化还原组分中用 $\text{CH}_6\text{N}_4\text{O}$ 替代尿素不但可行,而且具有一定的优势。

5 结论

(1) 溶液燃烧法是一种有效的制备纳米氧化物的技术手段,具备低耗、快速、安全、可靠等特点;

(2) 氧化还原组分中的可燃物质,应由实际试验来结果来调整配比。为避免残留碳,可尝试用硝酸铵使之完全氧化。

(3) 相对而言,要稳定制备纳米 Al_2O_3 ,则 $\text{CH}_6\text{N}_4\text{O}$ 要比尿素更具实用性。

参考文献:

- [1] Patil K.C., Aruna S.T., Tanu Mimani. Combustion synthesis[J]. Current Opinion in Solid State & Materials Science, 1997, 2: 158-165
- [2] Mimani T., Patil K.C. Solution combustion synthesis of oxides and their composites[J]. Mater Phys Mech, 2001, 4: 134-137.
- [3] Floz D.C., Clark D.E. Microwave synthesis of alumina powder[J]. The American Ceramic Society Bulletin, 2000, 3: 63-67.

简 讯

第六届全国颗粒测试学术会议召开

第六届全国颗粒测试学术会议于2005年4月12日~14日在江西井冈山召开,来自钢铁研究总院、石油化工研究院、上海理工大学、华南师范大学、浙江大学等单位的著名颗粒测试专家以及企业界的代表共100多人参加了会议。会议代表中,除了矿冶、泥沙、石油化工、建材、医药、机械等行业应用测试仪器的粉体企业,国内外主要生产、销售颗粒测试仪器的单位都派代表参加,如国内的欧美克、百特、精新、微纳、辽宁仪表所、核工业化冶院、天津大学、中科院南京地理所等;以及国外的英国马尔文、美国TSI、贝克曼

-库尔特、麦克、日本堀场、荷兰安米德、瑞士华嘉(销售美国康塔及麦奇克公司产品)、德国新帕泰克等。

本次会议除了学术交流,专题讨论了粒度仪的品质衡量指标:准确度、重复性、分辨率及全国范围的颗粒联测活动,激光散射粒度仪的检定规程,粒度标准工作和标准颗粒。到会的23名颗粒测试专业委员会委员、ISO/TC168代表、国家标准物质中心、北京理化分析测试中心、上海测试院、上海颗粒学会、3家生产标准颗粒单位的代表以及到会的企业代表都做了发言。(胡荣泽)