

文章编号 :1000-2278(2011)03-0448-05

# 液相化学合成法制备高纯 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 超细粉体

唐志阳

(无锡工艺职业技术学院, 江苏 宜兴 214206)

## 摘要

综述了目前制备高纯  $\text{Al}_2\text{O}_3$  超细粉体的三大类方法,对其中应用和研究最多的液相化学合成法的各种方法作了较详细的介绍,分析了各种方法的优缺点。简述了高纯  $\text{Al}_2\text{O}_3$  超细粉体的特性及应用。

关键词 液相化学合成 纯度  $\text{Al}_2\text{O}_3$  超细粉体 制备

中图分类号 :TQ174.75 文献标识码 :A

## 0 引言

高纯  $\text{Al}_2\text{O}_3$  超细粉体具有高熔点、高强度、高硬度、电阻高、机械性能好、耐磨、耐高温、抗氧化、耐腐蚀、比表面积大、反应活性高、绝缘性好,在低温下易于成型等优异特性。同时  $\text{Al}_2\text{O}_3$  超细粉体由于纯度高、颗粒细小且分布均匀,其表面电子结构和晶体结构发生较大的变化,因而具有小尺寸效应、表面效应、量子效应以及宏观量子隧道效应等特殊性能,是一种极为重要的结构及功能陶瓷材料,被应用于精细陶瓷、催化剂载体、复合材料、荧光材料、湿敏性传感器、切削工具、研磨材料及红外吸收材料等许多方面,在光、电、医疗和信息等领域有着广泛的应用<sup>[1][2]</sup>。

近年来随着高纯  $\text{Al}_2\text{O}_3$  超细粉应用领域的迅速拓宽,国内外对高纯  $\text{Al}_2\text{O}_3$  超细粉体的制备方法进行了大量的研究。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  超细粉体的制备方法很多,到目前为止大致可分为:气相法、液相化学合成法和固相法三种<sup>[3]</sup>。其中气相法和固相法虽然有各自的优点,但气相法对设备的要求非常严格,操作也很复杂,且产率低,成本偏高,粉末的收集较困难;固相法的缺点是能耗较大,效率低,产品粒径不够微细,粒子易氧化变形,噪音大,粉末的收集困难。液相化学合成法是目前实验室和工业上普遍采用的合成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  超细粉体的方法,它的优点是具有控制在分子水平上

均匀合成的特点,能有效而合理地控制所制备的粉体的粒度,所制备的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  超细粉体表面活性高、平均粒径小、粒径分布窄、纯度高、均匀性好、成本低,且设备简单,制备工艺影响因素可控,产品收集容易,是研究最多和最有希望的方法<sup>[4]</sup>。

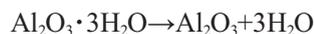
## 1 制备高纯 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 超细粉体常用的液相化学合成法

### 1.1 溶胶-凝胶法

该法利用不同的前驱体(金属铝、铝的无机物、铝的有机物)经水解制备氢氧化铝溶胶,溶胶经脱水或除阴离子变成凝胶,加热凝胶得到无水  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。由溶胶变成凝胶是此法的关键,粉粒的大小和形状由此控制。凝胶过程的脱水可采用有机溶剂萃取或直接加热干燥<sup>[5]</sup>。

#### 1.1.1 有机铝水解溶胶-凝胶法

有机铝水解主要有醇铝即烷氧基铝水解和烷基铝水解工艺。水解后得到的水合  $\text{Al}_2\text{O}_3$  通过高温焙烧即可制得超细  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。反应式如下:



式中  $\text{Al}(\text{OR})_3$  为醇铝,  $\text{AlR}_3$  为烷基铝,  $\text{R}$  为烷基。该法所得产品平均粒径比其它工艺小,粒径可小于

0.1 μm, 纯度高(可达5N级)。水解时生成的ROH可以循环使用, 以降低成本。该法的特点是制备工艺复杂、过程控制比较困难且成本高<sup>[6]</sup>。

### 1.1.2 无机铝盐溶胶 - 凝胶法

该法是用无机铝盐在一定的条件下水解形成均匀透明的凝胶, 这种凝胶体可直接用烘箱烘干而不会产生硬团聚, 干胶在不同的温度下进行热处理, 即可得到不同晶型的、粒度在亚微米级且尺寸较均一的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>超细粉体。该法克服了有机铝水解溶胶 - 凝胶法原料来源少、成本高的缺点, 较适宜应用于高纯Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>超细粉的工业化生产。该法有下列三种:

#### (1) 以无机盐为先驱体, 柠檬酸作配体的溶胶 - 凝胶法

该法是将分析纯Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O和柠檬酸按一定配比溶于水中, 加入适量分散剂, 用浓HNO<sub>3</sub>或NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O调节溶液到一定的初始pH值, 得到无色透明溶液, 经微孔滤膜过滤后, 将该溶液在一定温度下缓慢蒸发, 得到具有一定粘度和流动性的淡黄色透明溶液, 静置、干燥后得到黄色透明凝胶, 在580℃左右焙烧数小时, 得到平均粒径为14nm, 纯度达99.98%的球形γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉。用该法制备高纯Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>超细粉未具有原料便宜, 设备简单, 粒子分散性好等优点<sup>[7]</sup>。

#### (2) 以无机盐为先驱体, 胺盐为催化剂的溶胶 - 凝胶法

该法采用分析纯Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O和六次甲基四胺为原料, 在室温下不断搅拌的同时, 向一定浓度的硝酸铝溶液缓慢加入适量的六次甲基四胺溶液, 继续搅拌得到透明溶胶, 经50℃水浴15min, 得到透明凝胶。凝胶经陈化和70℃干燥后, 通过700℃热处理, 可得到平均粒径为10nm以下的球形γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉, 再在1100℃热处理可得α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉。用该法制得的样品在热处理过程中相变过程简单, 且稳定相α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>能在较低温度下得到, 从而可避免纳米粉粒度的过度粗化和纳米粉的硬团聚。

#### (3) 以AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O为原料, OP和PEG为表面活性剂的溶胶 - 凝胶法

该法采用AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O为原料, 同时考虑到OP对溶胶乳化作用和PEG的空间位阻作用的结合能起到更好的分散作用。实验过程是将适量的OP和PEG混合表面活性剂溶液加入100ml 5%AlCl<sub>3</sub>溶液中, 在磁

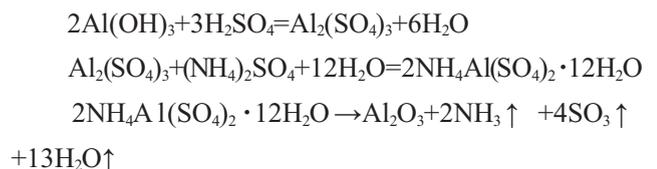
力搅拌下, 滴加氨水到pH值为8, 继续搅拌20min后, 把溶胶乳化液移入烘箱到半凝胶状, 然后置于Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>坩埚中, 以10℃/min升温速度在马弗炉中分别升至设定煅烧温度(1100℃和1200℃), 恒温30min, 即直接得到一平均粒径为70nm颗粒均匀的α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉体。研究表明, 该法具有操作简便, 所用原料价格便宜等特点, 是一种技术先进经济合理的工艺方法。

### 1.2 热分解法

该方法是将铝盐或铝的氢氧化物加热焙烧使其分解, 待H<sub>2</sub>O或SO<sub>3</sub>或NH<sub>3</sub>……挥发后先形成γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 再转变为α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末。常用的铝盐有硝酸铝、硫酸铝、硫酸铝铵等。例如用硫酸铝铵热分解法可制得纯度99.9%以上, 粉末粒度0.5 μm以下的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉<sup>[8]</sup>。

#### 1.2.1 硫酸铝铵热分解法

该法一般先用硫酸溶解Al(OH)<sub>3</sub>, 制得硫酸铝溶液后, 加入硫酸铵与之反应, 制得硫酸铝铵。严格控制反应温度、配比和pH值, 进行合成、结晶, 可循环利用系统中的母液。通过硫酸铝铵的多次精制, 净化除去K、Na、Ca、Mg、Fe、Si等杂质及机械混入物, 得到精制硫酸铝铵。硫酸铝铵在脱水炉中脱水后, 进高温炉分解生成Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>产品。其反应过程可表述如下:

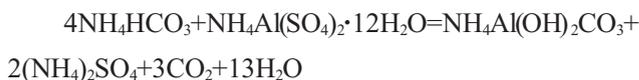


该方法的关键是要制备很纯的硫酸铝铵, 因此要采用高纯度的原料(包括水), 否则即使多次结晶提纯仍难以满足要求。还有硫酸铝铵脱水成无水硫酸铝铵时要注意不能让硫酸铝铵在结晶水中溶解, 否则会生成多孔隙特别轻的产品, 在产品煅烧过程中, 收集炉气制成的硫酸铵可以循环使用。这种工艺的特点是比较简单, 制得的粉体团聚少, 但存在热溶解现象, 脱水硫酸铝铵体积膨胀, 热分解中产生污染环境的SO<sub>3</sub>气体等。且生产周期长, 难以实现规模化生产。

#### 1.2.2 硫酸铝铵(AACH)热分解法

该法是硫酸铝铵热分解法的改进方法。它是在用硫酸溶解Al(OH)<sub>3</sub>获得硫酸铝后, 再用硫酸铵与之反应, 得到硫酸铝铵, 再将硫酸铝铵重结晶精制, 然后将精制硫酸铝铵(记作AIA)配成近似饱和水溶液, 另取精制碳酸氢铵(记作AHC)配成所定浓度水溶液, 并

加纯氨水调节所需 pH 值。按实验规模,将一定量的 AA 溶液边搅拌边加入至 AHC 溶液中,反应生成碳酸铝铵  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$  (记作 AACH)。沉淀经老化、沉降、过滤、洗涤、烘干、研碎后,加入添加剂混匀,在  $1100^\circ\text{C}$  以上的温度下热分解制得  $\text{Al}_2\text{O}_3$  超细粉。化学反应式如下:



在该工艺的生产过程中,要注意掌握  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  和  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$  的摩尔比和反应温度。这种工艺的特点是生产工艺要求严格,杂质的剔除比较困难。

该工艺制得的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉物化性能水平高,但中间工序较多,也存在成本问题,不过它不存在硫酸铝铵热分解法那样的热解熔融现象,生成粉体的粒径易控制,热分解时不产生公害严重的  $\text{SO}_3$  气体,尤其是烧结活性高。

### 1.2.3 精制硫酸铝热分解法

该方法是将原料制成精制硫酸铝,硫酸铝经反复精制后热解生成  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。该方法的优点是反应原理和工艺流程简单,产品粒度细。缺点是纯度难以达到高纯超细  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的要求。此外,煅烧生成的有害气体对环境的污染以及对设备的腐蚀都比较严重。

### 1.3 沉淀法

沉淀法就是在金属盐溶液中加入适当的沉淀剂,得到前驱体沉淀,再热解煅烧沉淀物得到纳米陶瓷粉体。沉淀法因原料成本低,设备及工艺简单,易于工业化,在生产高纯超细氧化铝粉末时有其优势。近年来研究使用的不同沉淀法反应体系主要有以下三种:硝酸铝—碳酸铵体系、硫酸铝铵—碳酸氢铵体系及无机盐—尿素均相沉淀体系<sup>[9]</sup>。孙韵等<sup>[10]</sup>以廉价的硫酸铝铵和碳酸氢铵为主要原料,制备出了成本较低、性能较好的纳米氧化铝粉。试验过程如下:

在室温下,将一定量的  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  分别配成  $1.5\text{mol/L}$  和  $6.75\text{mol/L}$  的溶液,将  $\text{AlCl}_3$  溶液缓缓加入到  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  溶液中,并不断搅拌,同时用  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  调节反应体系的 pH 值在 7.5 左右。反应 60min 后,加入表面活性剂或者将反应得到的沉淀用无水乙醇浸泡洗涤,干燥即得  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{HCO}_3$  前驱体粉末,再经过煅烧得到纳米氧化铝粉体。此法制得

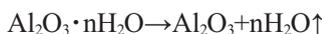
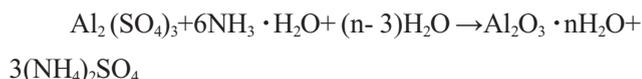
的纳米氧化铝,纯度达 99.8%,粒径为 7~20nm,成本约为 30 元/kg。

### 1.4 水热合成法

水热合成法是指在密封的反应容器(高压釜)中,以水或有机溶剂为反应介质,通过对反应容器加热创造一个高温高压的反应环境来制备材料的方法。水热合成法是制备结晶良好、无团聚超细纳米陶瓷粉体的优选方法之一<sup>[9]</sup>。其原理是在高温高压下一些氢氧化物在水中的溶解度大于对应的氧化物的溶解度,于是氢氧化物溶于水同时析出氧化物,这样避免了一般湿化学法需要经过煅烧使氢氧化物转化成氧化物这一容易形成硬团聚的步骤,所合成的粉料中晶粒发育完整,团聚程度很轻。但水热法的“高温、高压”是有限度的,这里的“高温”是由反应器中的水蒸气压控制的,一般只能达到  $400^\circ\text{C}$  左右,且高温下的操作一方面成本较大,另一方面具有一定的危险性。而氢氧化铝转化成氧化铝的最低温度是  $450^\circ\text{C}$  左右,因而曾一度限制了一般水热法在制备  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粉末中的应用。但在共沉淀的凝胶中加入 2%~4% (质量分数,下同)的与  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  具有等结构的晶种材料如  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  或  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  等,可以降低相变的活化能,促进晶型的动力转换,使成核速率大大提高,因而在较低的温度下 ( $< 200^\circ\text{C}$ ) 就可获得氧化铝,实现水热法在制备  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  中的应用<sup>[11]</sup>。

### 1.5 中和沉淀法

该法是采用浓硫酸溶解氢氧化铝,加去离子水稀释到一定程度,用氨水中和沉淀,控制中和速度,沉淀经除杂、过滤、洗涤、烘干,在高温 ( $1200^\circ\text{C}$ ) 下煅烧即可得到纯度大于 99.99% 的高纯  $\text{Al}_2\text{O}_3$  超细粉。其化学反应过程如下:



该法所用原料便宜,工艺流程短,设备简单且能有效除去杂质,具有较好的工业化发展前景。

### 1.6 喷雾热分解法

喷雾热分解法 (Spray Pyrolysis, 简称 sp 法),也称溶液蒸发分解法 (Evaporative Decomposition of Solution, 简称 EDS 法),它是一种将金属盐溶液喷入低压高温气氛中,立即引起溶剂的蒸发和金属盐的热

分解,从而直接生成组份均匀,分散性良好的氧化物超细粉体的方法。

sp 法制备  $Al_2O_3$  超细粉的过程是:将前驱体溶液(硝酸铝、硫酸铝铵等)由压缩空气供往雾化器,在喷嘴处与压缩空气混合并雾化成无数小雾滴。通过外部加热使小雾滴热解而成为固相微粒,经高温热处理即得到结晶良好的  $\alpha - Al_2O_3$  超细粉。刘粤惠、苏雪筠等<sup>[12]</sup>在比较了几种原料性质的基础上,选用硫酸铝铵为 SP 法前驱体,在自制装置上制取了高纯氧化铝超细粉。

sp 法工序少、适于连续操作,易于控制组成及纯度,且可以改善粉体的团聚现象以及铝盐在静态热分解时对大气造成的污染,制出成份均匀、粒度在纳米级和纯度较高的粉体。

### 1.7 超临界技术法

超临界技术被广泛用于各种类型的材料制备,超临界流体干燥法通常包括如下三步:溶胶的制备,超临界条件下的干燥的过程,所得粉体的预处理。

第一步可用铝的无机盐溶液或醇铝盐水解来进行。超临界流体可以是水、醇或二氧化碳。超临界流体有近似流体的密度和高溶剂性能,但低的粘度和高扩散率几乎与气体接近,这些性质有利于分子碰撞且增加反应动力学,产生高的成核率,避免粒子间的进一步凝聚。低压下,超临界相溶液作为气体被除去,避免了液-固分离步骤。

用超临界法制备的  $Al_2O_3$  粒子具有孔径大、粒径小(小于 100nm)、密度低、表面积大和表面能高的性质。由此制得的  $Al_2O_3$  在催化剂、医药、材料等许多领域的应用潜力很大<sup>[13]</sup>。

### 1.8 RBHC 超重力碳分法

超重力技术制备的纳米粉体,具有颗粒小、粒径分布窄的优点,而且容易大量生产,可以说是目前生产纳米粉体成本最低的方法之一<sup>[14]</sup>。RBHC 超重力碳分法在螺旋通道型旋转床(RBHC)反应器中进行,该反应器是利用强大的离心力,使气液流速大大提高,此装置可极大地强化传质过程并使微观混合均匀。碳分反应过程中,  $NaAlO_2$  溶液由进液喷头沿径向喷入高速旋转床中与  $CO_2$  逆向接触反应,干燥过程中加入辅助分散剂异丁醇进行共沸蒸馏干燥,从而制备出粒径小且分布均匀的  $Al(OH)_3$  和  $Al_2O_3$  纳米粉末<sup>[15]</sup>。

### 1.9 相转移分离法

该方法主要是用铝盐溶液和氢氧化钠或氨水等碱性溶液反应,产生氢氧化铝溶胶;再在水溶胶中加入表面活性剂,抑制核的生长和凝聚,然后加入有机溶剂,使粒子转入到有机相中,最后油水分离,蒸馏或减压蒸馏除去溶剂,将所得产物干燥、煅烧得到氧化铝纳米粒子。此种方法的关键是利用表面活性剂将水溶液中的胶粒转移到油相中,然后除去水相,达到将胶体粒子和水相分离的目的<sup>[3]</sup>。

## 2 结语

随着我国国民经济的发展,对高纯  $Al_2O_3$  超细粉体的需求量越来越大,因此  $Al_2O_3$  超细粉体的制备具有重要的意义。液相化学合成法除了上述几种外,还有铝在水中火花放电法、汞齐法、微乳液反应法等,每种方法各有其优缺点。在采用液相化学合成法制备纳米氧化铝时,影响纳米氧化铝形貌的因素很多,主要有以下几种:铝盐和沉淀剂的选择,铝盐和沉淀剂的加料顺序、加料方式,分散剂的选择,煅烧温度等。近几年,人们把超声、微波、共沸蒸馏、冷冻干燥等技术应用在纳米氧化铝的制备过程中,使传统方法有了新的发展,产量和质量都有很大提高。

纳米氧化铝有团聚体、球形、纤维状、棒状等多种形态,各种氧化铝的结晶程度又有所差异;另外各种形态的氧化铝的形成机理还不太清楚,需要进一步探讨。

### 参考文献

- 李慧韞,张天胜,杨南.纳米氧化铝的制备方法及应用.天津轻工业学院学报,2003,18(4):34
- 谢冰,章少华.纳米氧化铝的制备及应用.江西化工,2004,(1):23
- 杜森,孙中溪.纳米氧化铝制备方法研究进展.无机盐工业,2005,37(12):9~11,56
- 刘有智,李裕,欧阳朝斌.超细氧化铝的制备及应用研究进展.华北工学院学报,2002,(5):23
- 李素平,尚学军,贾晓林,钟香崇.溶胶-凝胶法制备  $\alpha - Al_2O_3$  纳米粉体.金刚石与磨料磨具工程,2009,169(1):62~66
- 付高峰,毕诗文,孙旭东等.超细氧化铝粉末制备技术.有色矿冶,2000,16(1):39~41

- 7 宋晓岚.高纯超细氧化铝粉体制备技术进展.陶瓷工程,2001(12):43~46
- 8 冯拉俊,曹凯博,雷阿利.热分解法制备  $\alpha$  - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 超细粉末.中国粉体技术,2006,(4):8~10
- 9 宋然然,隋万美.湿化学法制备纳米氧化铝粉末的研究进展.陶瓷学报,2004,25(3):189
- 10 孙韵,叶颖,金江.沉淀法制备低成本纳米氧化铝粉体.材料导报,2007,21( ):150~152
- 11 权艳,蒋明学.高纯超细  $\alpha$  - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米粉的研究进展.工业炉,2008,30(3):41~42
- 12 刘粤惠,苏雪筠,陈楷.喷雾热解法制备高纯超细氧化铝粉.中国陶瓷,1996,32(4):7~10
- 13 郑仕远,陈健,潘伟.氧化铝粉末的工业制备及国内发展现状.无机盐工业,2000,32(3):16~20
- 14 李友凤,周继承,谢放华.螺旋通道型旋转床制备纳米拟薄水铝石的研究.硅酸盐通报,2006,25(2):38
- 15 李友凤,罗娟,李丽.一种制备纳米氧化铝粉末新方法的研究.材料导报,2008,22( ):97~99

## Preparation of High Purity Ultrafine Alumina Powder by Liquid Chemical Synthesis

TANG Zhiyang

(Wuxi Institute of Arts & Technology, Yixing Jiangsu 214206, China)

### Abstract

Three preparation methods of high purity ultrafine alumina powder were summarized and the liquid chemical synthesis, the most useful and fully researched, was introduced in detail. The advantages and disadvantage of the method were analyzed. The properties and applications of high purity ultrafine alumina powder were described briefly.

**Key words** liquid chemical synthesis; purity; ultrafine alumina powder; preparation