

文章编号: 1006-9941(2011)01-0086-03

喷射沉淀法制备纳米 α - Al_2O_3 粉体

齐海涛, 潘军杰, 张景林, 王瑞浩

(中北大学化工与环境学院, 山西 太原 030051)

摘要: 以 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 为原料, 通过喷射沉淀法制备了 Al_2O_3 前驱体——水合氧化铝 ($\text{Al}(\text{OOH})$), 将该前驱体洗涤、干燥、煅烧, 获得了窄分布的纳米 α - Al_2O_3 粉体。采用 XRD、红外光谱和激光粒度分析等测试方法对产物进行表征, 结果表明, 最后得到目标产物为 α - Al_2O_3 , 平均粒径为 30.9 nm, 粒径范围 30.1 ~ 32.3 nm。通过喷射沉淀法, 采用高速剪切分散加强湍流搅拌作用的特殊沉淀机理, 大幅度降低了 α - Al_2O_3 粒度。

关键词: 军事化学与烟火技术; 纳米粉体; 喷射沉淀法; α - Al_2O_3

中图分类号: TJ55; O69

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.01.020

1 引言

纳米 Al_2O_3 因其表面效应和体积效应产生出普通材料所不具备的量子效应和宏观量子隧道效应, 因此具有高强度、高硬度、耐热、耐腐蚀等一系列优异特性, 使其应用前景十分广阔^[1]。在含能材料领域, 纳米 Al_2O_3 也得到了应用。王作山^[2-4]将纳米 Al_2O_3 加入到 HMX 中, 分别测试了其热感度、撞击感度、临界起爆压力。他发现在慢烤实验中纳米 Al_2O_3 对 HMX 有催化作用, 使热感度提高; 在撞击感度实验中起润滑作用, 撞击感度随纳米 Al_2O_3 的增加而降低; 在测试临界起爆压力实验中, 纳米 Al_2O_3 的间充作用使混合炸药的临界起爆压力升高, 冲击波感度明显降低。

高纯纳米 Al_2O_3 的制备方法主要有溶胶-凝胶法、液相沉淀法、微乳液法、醇铝水解法、硫酸铝铵热解法、改良拜耳法以及超临界流体干燥法等^[5-7]。普通液相滴加沉淀法制备单分散纳米 Al_2O_3 前驱沉淀物尽管具有工艺设备简单, 成本低廉, 易形成规模化生产, 但其沉淀过程很难保证让反应液间混合均匀, 因而得到的前驱沉淀物颗粒较大且粒度分布范围宽。王晶禹等^[8-9]利用溶剂-反溶剂喷射重结晶法成功制备出了窄分布纳米 HNS。本实验则探索在液相沉淀法基础上结合喷射细化的优点, 采用喷射沉淀法制备窄分布

纳米 α - Al_2O_3 , 并对其形貌进行表征。

2 实验部分

2.1 实验原理

喷射-沉淀法可以使待喷射的两液体瞬间混合, 爆发性成核, 生成微晶。图 1 为喷射沉底法原理图。 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 在外加载压力驱动下, 通过特殊结构喷嘴, 使其分别被微团化, 形成均匀极细微的液滴, 然后进入收集器中, 以很高的相对速度进行混合。在高速喷射离散产生的强湍流涡旋环境下, 形成的初始粒子马上被离散于混合液体中, 大大减弱了晶粒继续生长的条件, 使晶体生长得到有效抑制。而且, 强烈的喷射搅拌作用使粒子间发生剧烈碰撞, 将已经凝聚在一起的微粒打碎。喷射沉淀过程可以看作是一种高速剪切分散加强湍流搅拌作用的特殊沉淀过程, 该过程中物系的湍流度很高, 而且混合速度极快, 因而 Al_2O_3 晶核生成速率 r_n 远远大于其晶体生长速率 r_c , 有利于超细粒子的生成。

2.2 试剂与仪器

美国布鲁克海文公司 90Plus Particle Size Analyzer 激光粒度仪, 日本理学 D/max 2500 型 X 射线衍射仪, FTIR-8400S 型红外光谱测定仪, 超声波震荡仪。喷射沉淀系统, 自制。

十八水硫酸铝、氨水、聚乙二醇、丙酮、无水乙醇等试剂均为分析纯, 蒸馏水自制。

2.3 实验过程

称取 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 将其溶解在蒸馏水中,

收稿日期: 2010-01-20; 修回日期: 2010-07-07

作者简介: 齐海涛(1979-), 女, 博士, 主要从事含能材料细化及表征研究。e-mail: qihaitao21@163.com

配成 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液。量取 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 用蒸馏水按 1 : 20 (体积比) 的比例进行稀释。然后将两种溶液采用图 1 所示的喷嘴进行喷射实验。在喷射产物收集器中引入超声波震荡仪, 可有效防止沉淀物的团聚长大。将喷射生成的悬浮液进行真空抽滤, 将滤饼先用丙酮、乙醇 1 : 1 混合液洗涤两次, 然后用蒸馏水反复洗涤。再将其冷冻干燥, 将干燥好的前驱物放到坩埚中, 在 $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 的高温下煅烧 2 h, 即可得到 α - Al_2O_3 粉体。

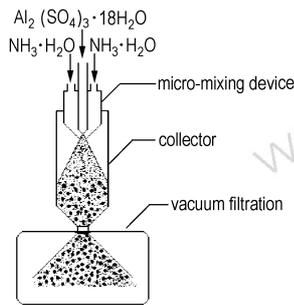
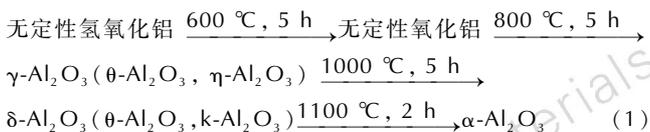


图 1 喷射沉淀法原理

Fig. 1 The principle of spray-precipitation method

注意在洗涤过程中一定要把反应液洗涤干净, 以免在干燥阶段纳米前驱体团聚和长大。可采用有机溶剂洗涤湿凝胶, 因为有机试剂的官能团能取代胶粒表面部分非架桥羟基, 产生空间位阻效应, 避免粒子间形成较强的共价键, 消除了硬团聚。同时使用无水乙醇和丙酮消除团聚的效果要比单使用无水乙醇好^[7]。此外, 将洗涤干净的前驱物进行冷冻干燥, 可有效防止其干燥过程中晶粒长大。另外, 前驱物煅烧温度决定了最后所得到的氧化铝的晶型, 其晶相转变温度如反应式(1)所示^[10], 为了获得纯 α - Al_2O_3 , 温度必需升高至 $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 。



3 结果与讨论

3.1 Al_2O_3 粉末红外光谱分析

采用 FTIR-8400S 型红外光谱测定仪, KBr 压片法, 波数范围 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$, 分辨率为 0.4 cm^{-1} , 扫描次数 20 次, 得到 Al_2O_3 粉末的红外光谱, 如图 2 所示。

图中 3450 cm^{-1} 附近的吸收峰由样品吸附水引起, 在波数 $800 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 范围内有较强的宽吸收带, 在这一吸收带内存在三个较强的吸收峰, 其峰值分别为 445.53 cm^{-1} , 588.25 cm^{-1} , 636.47 cm^{-1} , 它们对应 Al—O 键的振动吸收, 故可判断所制备出的粉

体为 Al_2O_3 。

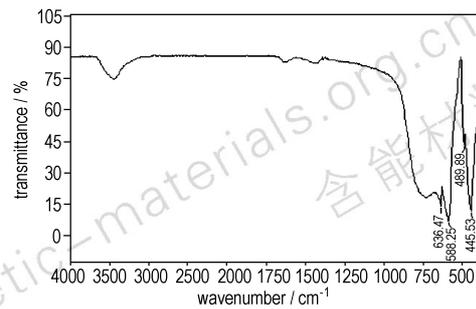


图 2 α - Al_2O_3 粉末的红外光谱

Fig. 2 Infrared spectrum of α - Al_2O_3 powder

纳米尺度的 Al_2O_3 粉体, 其表面原子占总体原子比例很大。这些表面原子在结合成晶体时, 其键长和键角发生不同程度畸变, 导致其振动频率相对中心频率有一定的差异, 使其红外吸收峰宽化。常规尺寸 Al_2O_3 的 Al—O 键相应的吸收峰位于 580 cm^{-1} 附近, 而所制备的纳米 Al_2O_3 的红外吸收峰出现了不同程度的蓝移和红移, 其机理目前尚不清楚。

3.2 Al_2O_3 粉末的晶相分析

用日本理学 D/max 2500 型 X-射线衍射仪进行 XRD 测试, 物相分析采用 Cu 靶, $40 \text{ kV}/30 \text{ mA}$, 收集 $2\theta = 20^\circ \sim 80^\circ$, 扫描速度 $5^\circ/\text{min}$, 步长 0.01, 图谱为图 3。其衍射峰的位置 2θ 角主要在 25.58° , 35.1° , 43° , 52° , 57° , 68° 和 77° 处, 分别对应 α - Al_2O_3 的 (012)、(104)、(113)、(024)、(116)、(300) 和 (119) 晶面, 与 JCPDS 标准卡上 α - Al_2O_3 的衍射数据相吻合。衍射谱中未见其他杂质物相存在, 故所制得产物为较纯的 α - Al_2O_3 粉体。

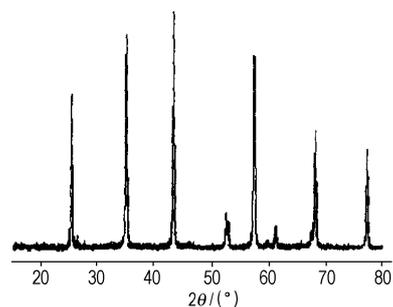


图 3 α - Al_2O_3 的 X 射线衍射图谱

Fig. 3 X-Ray diffraction spectrum of α - Al_2O_3

3.3 Al_2O_3 粉末的粒度分析

将实验所得 Al_2O_3 粉末在蒸馏水中用超声波分散后, 采用 90Plus Particle Size Analyzer 型激光粒度分析仪测量其粒度分布, 结果见表 1。由表 1 可知, 平均粒径为

30.9 nm, 粒径范围 30.1 ~ 32.3 nm, 粒度分布很窄。

表 1 纳米 Al_2O_3 粉末粒度分布

Table 1 Particle size distribution of nano- Al_2O_3 powder

D /nm	G (d)	C (d)	D /nm	G (d)	C (d)	D /nm	G (d)	C (d)
30.1	0	0	30.8	95	37	31.6	0	100
30.1	0	0	30.9	100	52	31.7	0	100
30.2	0	0	30.9	95	66	31.8	0	100
30.3	0	0	31.0	83	79	31.8	0	100
30.3	0	0	31.1	65	88	31.9	0	100
30.4	0	0	31.1	47	95	32.0	0	100
30.5	0	0	31.2	30	100	32.1	0	100
30.5	0	0	31.3	0	100	32.1	0	100
30.6	0	0	31.4	0	100	32.2	0	100
30.7	65	10	31.5	0	100	32.3	0	100
30.8	83	22	31.5	0	100	32.3	0	100

Note: $G(d)$, particle light scattering relative intensity which its particle size is d ; $C(d)$, particle accumulation which its particle size is less than d .

4 结 论

(1) 通过喷射沉淀法制得的前驱体在 1200 °C 下煅烧 2 h, 能完全转化为单相的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

(2) 采用喷射沉淀法制得的前驱体, 煅烧后可得到粒径小且分布很窄的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体, 其平均粒径为 30.9 nm, 粒径范围 30.1 ~ 32.3 nm。

(3) 由于纳米氧化铝粉体比表面积变大, 表面原子增多, 导致其红外吸收峰宽化, 成为吸收带, 并且吸收峰出现不同程度的蓝移和红移。

参考文献:

- [1] 梁淑华, 范志康, 时惠英, 等. 超细 Al_2O_3 颗粒增强铜基复合材料的研究[J]. 复合材料学报, 1998, 15(3): 44-48.
LIANG Shu-hua, FAN Zhi-kang, SHI Hui-ying, et al. Super Al_2O_3 particulates reinforced cu base composite material [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 1998, 15(3): 44-48.
- [2] 王作山, 张景林. 纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的制备及其对 HMX 热感度的影响[J]. 应用基础与工程科学学报, 2005, 13(4): 396-400.
WANG Zuo-shan, ZHANG Jing-lin. Preparation of nano-sized

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and its effect on heat sensation of HMX[J]. *Journal of Basic Science and Engineering*, 2005, 13(4): 396-400.

- [3] 王作山, 张景林. 纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对 HMX 撞击感度的影响[J]. 含能材料, 2005, 13(1): 10-12.
WANG Zuo-shan, ZHANG Jing-lin. Influence of nanometer $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ on the impact sensitivity of HMX[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(1): 10-12.
- [4] 王作山, 张景林. 纳米 Al_2O_3 对 HMX 临界起爆压力的影响[J]. 测试技术学报, 2005, 19(2): 152-156.
WANG Zuo-shan, ZHANG Jing-lin. The effect of nano- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ on critical initiation pressure of HMX[J]. *Journal of Test and Measurement Technology*, 2005, 19(2): 152-156.
- [5] 李素平, 尚学军, 贾晓林, 等. 溶胶-凝胶法制备 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米粉体[J]. 金刚石与模具磨料工程, 2009(1): 62-66.
LI Su-ping, SHANG Xue-jun, JIA Xiao-lin, et al. Preparation of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanopowder by sol-gel method[J]. *Diamond & Abrasives Engineering*, 2009(1): 62-66.
- [6] 曹爱红. 液相法制备纳米粉体的研究[J]. 华侨大学学报, 2003, 24(1): 39-43.
CAO Ai-hong. Preparing aluminium oxide nano-powder by liquid-phase method[J]. *Journal of Huaqiao University (Natural Science)*, 2003, 24(1): 39-43.
- [7] 陈彩凤, 陈志刚. 超声辐射作用下湿法制备 Al_2O_3 纳米粉[J]. 稀有金属, 2007, 31(2): 257-260.
CHEN Cai-feng, CHEN Zhi-gang. Preparation of Al_2O_3 powder by wet chemical method under supersonic oscillation [J]. *Chinese Journal Of Rare Metals*, 2007, 31(2): 257-260.
- [8] 王晶禹, 黄浩, 王培勇, 等. 高纯纳米 HNS 的制备与表征[J]. 含能材料, 2008, 16(3): 258-261.
WANG Jin-yu, HUANG Hao, WANG Pei-yong, et al. Preparation and characterization of high purity nano HNS[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(3): 258-261.
- [9] 王晶禹, 黄浩, 董军, 等. 亚微米 HNS 炸药的形貌控制研究[J]. 含能材料, 2009, 17(2): 190-193.
WANG Jin-yu, HUANG Hao, DONG Jun, et al. Study on morphology control of submicron HNS explosive[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(2): 190-193.
- [10] 刘志强. 高纯氧化铝粉的制备(II)——煅烧过程对氧化铝粉性能的影响[J]. 广东有色金属学报, 2002, 12(1): 26-29.
LIU Zhi-qiang. Preparation of high purity ultrafine aluminum oxide(II)——calcination influence on the property of aluminum oxide powder[J]. *Journal of Guangdong Non-ferrous Metals*, 2002, 12(1): 26-29.

Preparation of Nanometer $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Powder by Spray-Precipitation Method

QI Hai-tao, PAN Jun-jie, ZHANG Jing-lin, WANG Rui-hao

(College of Chemical Environment Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Using $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ as raw materials, the precursor of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ was prepared by spray-precipitation method. The nanometer $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ powder with narrow distribution was obtained after washing, drying and calcining the precursor. The products were characterized by X-ray diffractometer (XRD), particle size analyzer and Fourier transform infrared spectrometer (FTIR). Results show that the product is $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ powder, and its mean particle size is 30.9 nm, and its range of particle size is from 30.1 nm to 32.3 nm.

Key words: military chemistry and pyrotechnics; nanometer powder; spray-precipitation method; $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

CLC number: TJ55; O69

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.01.020