

文章编号: 1003-7837(2006)02-0116-04

## 在 $\text{AlCl}_3$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -尿素体系中 制备 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 微球颗粒\*

陈 滨, 吴晓华, 李小斌, 彭志宏, 刘桂华

(中南大学冶金科学与工程学院, 湖南 长沙 410083)

**摘 要:** 以  $\text{AlCl}_3$  和  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  为原料, 尿素为沉淀剂, 草酸铵为添加剂, 采用均匀沉淀法制备出超细球形  $\text{Al}(\text{OH})_3$  颗粒. 通过 SEM 和粒度分布手段表征了产品的形貌和大小特征. 结果表明, 所制备的  $\text{Al}(\text{OH})_3$  颗粒呈球状且分布较均匀, 平均粒径为  $0.85\ \mu\text{m}$ . 同时对球形颗粒形成的机理进行了初步分析. 该制备工艺简单, 易实现工业化生产.

**关键词:** 均匀沉淀法;  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ; 微球颗粒

**中图分类号:** TF111.34

**文献标识码:** A

超细粉末属于微观粒子和宏观物体交界的过渡区域内的粒子, 具有一系列独特的物理和化学特性, 已被广泛应用于各行各业<sup>[1]</sup>. 目前, 氢氧化铝微粉的化学制备方法很多, 主要包括  $\text{NaAlO}_2$ - $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  法、金属醇盐水解法、微乳液法、溶胶-凝胶法及湿化学沉淀法等<sup>[2]</sup>. 很多研究者对用均匀沉淀法制备氢氧化铝和氧化铝粉末进行过研究<sup>[3-6]</sup>, 一般认为只能在硫酸铝溶液中形成球形颗粒, 而在硝酸铝或氯化铝溶液中无法形成, 且所得颗粒尺寸分布较宽. 本文采用尿素均匀沉淀法在  $\text{AlCl}_3$  和  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  溶液中制备出了  $\text{Al}(\text{OH})_3$  微米级球形颗粒.

### 1 试 验

#### 1.1 试剂与装置

试验所用的氯化铝、硝酸铝、尿素、PVP(聚乙烯吡咯酮, 分子量为 30000)及草酸铵等试剂均为分析纯化学试剂, 在上海产的 DKB-501A 型超级恒温水浴槽中进行试验.

#### 1.2 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉末的制备

$\text{Al}(\text{OH})_3$  粉末的制备过程如图 1 所示. 将  $\text{AlCl}_3$  和  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  按一定摩尔比混合后加入, 尿素过量, 草酸铵与溶液中的铝离子也按一定的摩尔比加入.

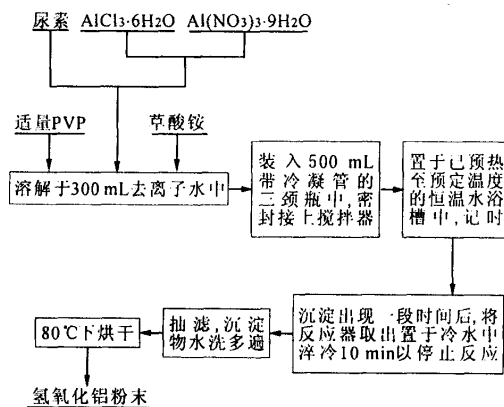


图 1 制备氢氧化铝粉末的工艺流程图

Fig. 1 Flow chart for the preparation of  $\text{Al}(\text{OH})_3$  powder

收稿日期: 2006-04-11

\* 基金项目: 国家 973 计划项目(2005CB623702)

作者简介: 陈滨(1976-), 男, 江西高安人, 博士研究生.

### 1.3 样品的检测

首先取少量粉末样品,用超声波将其分散于丙酮中,然后用吸液管吸取少许该悬浮液,滴于铜台上,任其挥发后,做喷金处理,最后用日本产 JEOL-5600Lv 型扫描电子显微镜和英国产 Zetasizer 3000HS 型粒度分析仪观察粉末粒子的形貌和尺寸大小特征。

## 2 结果与讨论

一般认为,只能在硫酸铝溶液中采用均匀沉淀法制备出球形氢氧化铝颗粒,而在硝酸铝或氯化铝溶液中形成无定型、大小不均一的不规则形貌的颗粒。这是由于溶液中的  $\text{Cl}^-$  与  $\text{Al}^{3+}$  之间的引力较弱,无法阻止  $\text{Al}^{3+}$  与  $\text{OH}^-$  的快速成核,溶液中所有的  $\text{Al}^{3+}$  被消耗于成核之中,核的生长无法进行,具有巨大比表面能的核相互连接起来形成骨架结构,占据整个溶液体积,最终得到了无定型、不规则形貌的粉末。高分子分散剂 PVP 被固相粒子吸附,会产生限制效应和渗透压效应,从而产生相应的斥力位能以抵消范德华力所致的吸附位能,阻止固相粒子的靠近。由于粉末的表面效应,即使在反应过程中加入了 PVP,使用普通的干燥方式仍不能明显缓解粉末的团聚。晶桥理论<sup>[7]</sup>认为,在粉末颗粒的毛细管中存在气-液界面,在干燥过程中,随着最后一部分液体的排除,在毛细管力的作用下,颗粒与颗粒之间的距离越来越接近。毛细管吸附理论<sup>[8]</sup>认为,凝胶中的吸附水受热蒸发时,颗粒表面会裸露出来,水蒸气从空隙的两端逸出,在毛细管力的作用下,毛细管空隙收缩,就产生了硬团聚。简而言之,由于颗粒中

水分的存在,造成了粉末在干燥过程中的严重团聚。

文献[9]认为,在湿法制粉的过程中,反应物浓度、反应温度、反应时间、溶液 pH、添加剂及其相应的控制条件均对粉末的结构形貌有重要的影响。其中添加剂对粉末结构形貌的影响主要是改变了金属离子水解反应历程,从而改变生长基元及其连接方式。本文所添加的草酸铵具有亲核基团  $\text{COO}^-$ ,  $\text{COO}^-$  与  $\text{Al}^{3+}$  之间具有相互作用的分子识别性。由于溶液中  $\text{Al}(\text{OH})_3$  形成的  $K_{sp}$  高达  $10^{-33}$  数量级,所以在反应过程中,若不添加草酸铵,溶液的过饱和度较高,颗粒是凝并生长模式<sup>[10]</sup>,基元聚集速度远远大于其定向排列速度,导致沉淀粒子呈现无定型形貌。加入草酸铵后,由于  $\text{COO}^-$  与  $\text{Al}^{3+}$  之间产生了较强的配位作用而发生络合,形成络合复离子,从而使  $\text{OH}^-$  和  $\text{Al}^{3+}$  的结合速度大为减缓,溶液的过饱和度较低,颗粒生长模式符合负离子配位多面体生长基元理论<sup>[9]</sup>,有利于生长基元的定向排列,生成规则形貌的粒子。由于草酸铵的存在,使得一次形成的粒子具有各向同性(非晶态),因此得到了球形颗粒。其机理有待进一步深入研究。

所制得的氢氧化铝微粉的电镜照片如图 2 所示。由图 2(a)可以看出,粒子的大小不均一、形貌不规则,而且团聚严重。由图 2(b)可见,氢氧化铝微粉粒子为球状形貌,颗粒分布较均匀,其粒径小于  $1\ \mu\text{m}$ ,达到了超细的级别,但存在一定的团聚。氢氧化铝粉末的粒度分布如图 3 所示。从图 3 也可看出,颗粒的粒径小于  $1\ \mu\text{m}$ ,平均粒径为  $0.85\ \mu\text{m}$ ,颗粒分布均匀且尺寸分布狭窄。

图 2 氢氧化铝微粉的 SEM 照片,20000×

(a) 未添加草酸铵; (b) 添加草酸铵

Fig.2 SEM photo of ultra-fine  $\text{Al}(\text{OH})_3$  powder,20000×

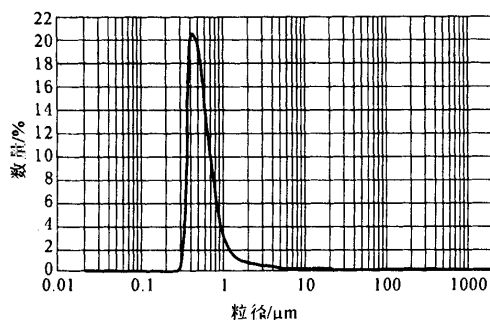


图3 氢氧化铝微粉粒度分布图

Fig. 3 Granularity distribution chart of ultra-fine  $\text{Al}(\text{OH})_3$  powder

一般的沉淀方法是选择一种适当的沉淀剂添加到被沉淀的主体溶液中。这样就会使局部沉淀剂的浓度暂时过大,迅速形成大量细小的沉淀颗粒,进而形成较大的沉淀聚团。而在形成聚团的过程中,容易吸附杂质,使产物不纯,从而使产物洗涤次数增多、干燥时间延长、容易结块。而均匀沉淀法则克服了一般沉淀法的不足,尿素和草酸铵又具有无污染、易得等优点,且本文的制备方法及设备简单,因此,工业应用前景广阔。

### 3 结 论

(1) 采用尿素均匀沉淀法可在硝酸铝或氯化铝溶液中制备出分布较均匀的球状氢氧化铝颗粒。草酸铵的功能基团与  $\text{Al}^{3+}$  之间具有相互作用的分子识别性,两者之间的强配位作用导致了微米级球形颗粒的形成。

(2) 采用本法所制备的氢氧化铝微米级球形颗粒的平均粒径为  $0.85 \mu\text{m}$ ,已达超细级别。

(3) 均匀沉淀法克服了一般沉淀法的不足,而

且尿素和草酸铵又具有无污染、易得等优点,该制备工艺简单,易实现工业化生产。

### 参考文献:

- [1] 李召好,李法强,马培华.超细粉末团聚机理及其消除方法[J].盐湖研究,2005,13(1):31-36.
- [2] 范伟东,彭志宏,李小斌.添加剂对超细氢氧化铝粉体形貌影响[J].中国锰业,2005,23(2):40-42.
- [3] SARIKAYA Y, ADA K, ALEMDAROGLU T, et al. The effect of  $\text{Al}^{3+}$  concentration on the properties of alumina powders obtained by reaction between aluminium sulphate and urea in boiling aqueous solution[J]. J Eur Ceram Soc, 2002, 22(12): 1905-1910.
- [4] NAGAI H, HOKAZONA S, KATO A, et al. Synthesis of aluminium hydroxide by a homogeneous precipitation method (I) - Effect of additives on the morphology of aluminium hydroxide[J]. Br Ceram Trans, 1991, 90(1): 44-48.
- [5] NAGAI H, OSHIMA Y, HIRANO K, et al. Sintering behaviour of aluminium oxides derived from aluminium hydroxides with various morphologies[J]. Br Ceram Trans, 1993, 92(3): 114-119.
- [6] 施剑林,高建华,阮美玲.均相沉淀法制备球形氢氧化铝颗粒及其热分解行为[J].无机材料学报,1992,7(2):161-167.
- [7] MASKRA A. Agglomeration during the drying of fine silica powders Part II The role particle solubility[J]. J Am Ceram Soc, 1997, 80(7): 1715-1722.
- [8] 唐浩林,潘牧,赵修建,等.溶胶凝胶法制备  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  纳米材料团聚控制研究新进展[J].材料导报,2002,16(9):44-55.
- [9] 赖复兴,李启厚,黄凯,等.  $\text{CdS}/\text{AlOOH}$  纳米粉末组装行为的研究 (I):  $\gamma\text{-AlOOH}$  载体纳米颗粒的制备[J].湿法冶金,2003,22(4):195-199.
- [10] 王宇菲,卓海宇.沉淀法制备纳米粉体及其形貌控制[J].湖南有色金属,2002,18(5):23-25.

## Preparation of ultra-fine spherical $\text{Al}(\text{OH})_3$ particles by homogeneous precipitation method from $\text{AlCl}_3$ and $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ solution in the presence of urea

CHEN Bin, WU Xiao-hua, LI Xiao-bin, PENG Zhi-hong, LIU Gui-hua

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** The preparation of spherical  $\text{Al}(\text{OH})_3$  particles is investigated by homogeneous precipitation

method in the presence of urea adding ammonium oxalate in this paper. The powder products prepared in this method are characterized by SEM and granularity distribution chart. The results show that  $\text{Al}(\text{OH})_3$  particles is spherical with narrow size distribution and mean size of  $0.85\ \mu\text{m}$ . Meanwhile, the formation mechanism of spherical particles in the  $\text{AlCl}_3$  and  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  solutions is also analyzed in the paper. The operation and equipment of this preparation method are simple, and it has broad market prospect.

**Key words:** homogeneous precipitation method;  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ; ultra-fine sphere particles