

# Preparation of Nano-Alumina Powders by Ultrasonic Assisted Precipitation

Zhengguo Yan\*, Hong Wang, Kun Jiang, Jingkun Yu

School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang Liaoning  
Email: \*yanzg@smm.neu.edu.cn

Received: Dec. 14<sup>th</sup>, 2019; accepted: Dec. 27<sup>th</sup>, 2019; published: Jan. 3<sup>rd</sup>, 2020

---

## Abstract

Using aluminum nitrate and ammonium bicarbonate as starting materials, nano-alumina powders were prepared by ultrasonic-assisted precipitation method. The influence of drying method and bath temperature on the synthesized powders was investigated by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The results show that the better dispersion and more uniform powders were prepared by vacuum freeze drying than the traditional air blast drying. The particle size of alumina powder increases with the increase of bath reaction temperature, and the suitable reaction temperature is 25°C. Nano-alumina powders with narrow particle size distribution and good dispersion were prepared by ultrasonic-assisted precipitation method.

## Keywords

Ultrasonic, Precipitation, Freeze-Drying, Nano-Alumina

---

# 超声波辅助沉淀法制备纳米氧化铝粉体

颜正国\*, 王宏, 蒋昆, 于景坤

东北大学冶金学院, 辽宁 沈阳  
Email: \*yanzg@smm.neu.edu.cn

收稿日期: 2019年12月14日; 录用日期: 2019年12月27日; 发布日期: 2020年1月3日

---

## 摘要

以硝酸铝和碳酸氢铵为原料, 采用超声波辅助沉淀法制备Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉体, 利用XRD和SEM对所制备的粉体的物相和形貌进行表征, 考察了干燥方式和水浴温度对粉体制备的影响。结果表明真空冷冻干燥较传统鼓

\*通讯作者。

风干燥制得的氧化铝粉体分散性更好, 粒径更均匀; 氧化铝粉体的粒径随着反应温度的升高而增大, 适宜的水浴温度为25℃; 利用超声波辅助沉淀法制得了粒径分布窄、分散性好的纳米氧化铝粉体。

## 关键词

超声波, 沉淀法, 冷冻干燥, 纳米氧化铝

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

氧化铝粉体, 尤其是纳米氧化铝, 由于具有高熔点、高硬度、耐酸碱腐蚀、抗磨损、良好的绝缘和介电性能, 以及优异的光学和机电性能, 被广泛应用于耐火材料、精密陶瓷、生物陶瓷、化学化工、光学器件、集成电路和航空航天等领域。

目前, 制备纳米氧化铝粉体的方法众多, 根据合成粉体的条件不同可分为气相法[1] [2]、液相法[3]-[8]和固相法[9] [10]。其中, 液相沉淀法制备的氧化铝粉体具有粒度小、活性高、粒径均匀及纯度高优点, 所以该方法被广泛采用, 是制备氧化铝超细粉体的一种常用方法。然而该方法所制备的氧化铝粉体仍然存在一定的团聚现象, 而团聚是制备高性能氧化铝粉体的一个难点, 制约着其发展应用。因此, 如何进一步对粉体的分散程度进行有效调控还需进一步研究。

近年来, 将外场引入到材料的制备过程中愈来愈受到人们的关注。利用超声波的传播特性, 即在溶液中传播所造成的声压剧变导致液体产生强烈的空化及乳化现象, 致使在极短时间内产生数以千万计的微小空化气泡, 在声压作用下这些气泡大量、急速地产生, 并不断地发生猛烈爆破, 爆破产生强大的冲击力以及负压吸力, 有利于液相体系中反应物粒子的接触。此前, 已有学者在超声波辅助下通过溶胶-凝胶自蔓延法制备纳米氧化铝[11]。本研究将超声波场引入到沉淀反应体系, 探究超声波辅助化学沉淀法对纳米氧化铝粉体制备的影响。

## 2. 实验

### 2.1. 实验原料

实验所用原料有化学纯试剂九水合硝酸铝( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )、碳酸氢铵( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ )和无水乙醇, 以上试剂生产厂家均为国药集团化学试剂沈阳有限公司。此外, 实验中还用到去离子水, 其为实验室自制。

### 2.2. 实验步骤

具体实验步骤如下: 称取一定量的九水合硝酸铝以及碳酸氢铵, 将其分别溶于乙醇水溶液(去离子水与无水乙醇体积比为1:1), 使九水合硝酸铝和碳酸氢铵的浓度之比为1:8, 将配置好的硝酸铝溶液盛在烧杯中置于恒温水浴箱中。将水浴温度分别控制在25℃、35℃、45℃和55℃四个温度, 采用正向滴定法将配制好的碳酸氢铵溶液逐滴滴加到所配制好的硝酸铝溶液中, 同时进行强力搅拌, 部分实验同时施加超声波, 产生絮状沉淀, 最终形成乳白色悬浊液。持续搅拌15 min后, 对白色悬浊液进行抽滤, 用去离子水洗涤3次后再用无水乙醇洗涤2次, 得到氧化铝的前驱体。将所制得的氧化铝前驱体置于鼓风干燥箱或冷冻干燥机中干燥。待前驱体充分干燥后, 将其置于高温电阻炉中于1135℃煅烧2 h, 得到目标产物。

氧化铝粉体。

### 2.3. 性能检测与表征

采用日本理学 D/MAX-RB 型 X 射线衍射仪(XRD)分析所制备的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体的物相组成, 利用日本岛津公司 SSX-550 型扫描电镜(SEM)观察粒子的形貌及大小。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 干燥方式对粉体的影响

经常规鼓风干燥箱干燥和冷冻干燥两种干燥方式下所制备的氧化铝前驱体的物相组成如图 1 所示。由图 1 所示 XRD 分析结果可以看出, 经常规干燥和冷冻干燥两种干燥方式所制备的氧化铝前驱体其物相组成主要为  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ , 以及少量的勃姆石。由物相分析结果可知, 两种干燥方式所制得的氧化铝前驱体物相组成相同, 可见干燥方式对于前驱体的物相组成并无影响。

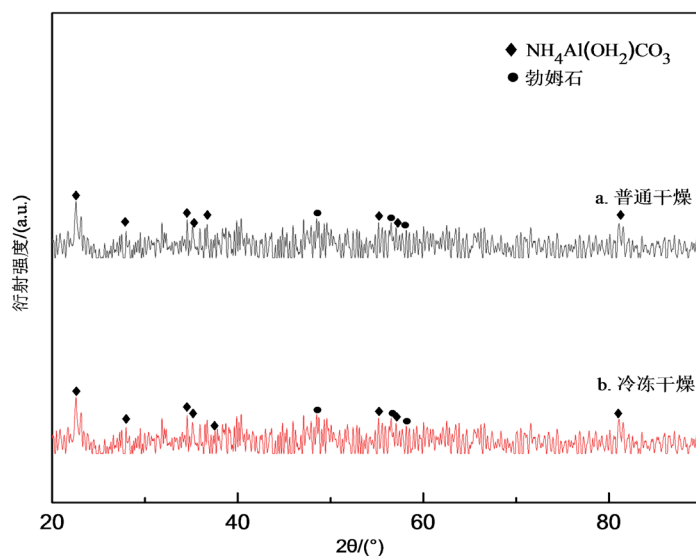


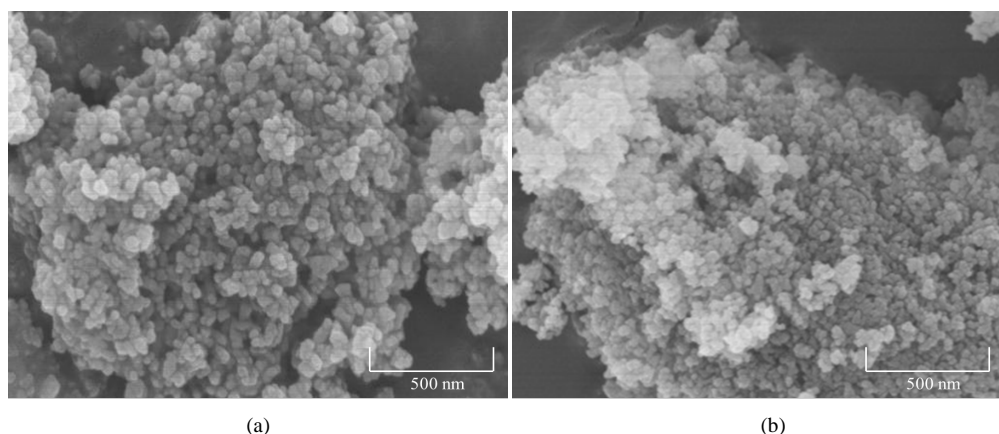
Figure 1. XRD patterns of alumina powders prepared by different drying methods

图 1. 两种干燥方式下前驱体的 XRD 图谱

为了进一步探究干燥方式对氧化铝粉体制备的影响, 将不同干燥方式所制备的氧化铝前驱体均在  $1135^\circ\text{C}$  高温电阻炉中煅烧 2 h, 煅烧后粉体的扫描电子显微镜照片如图 2 所示。由图 2(a)、图 2(b)所示目标产物氧化铝的 SEM 照片可见, 两种不同干燥方式下所制备的氧化铝粉体均为纳米尺度, 但经常规鼓风干燥所制备的氧化铝粉体有着较为明显的团聚现象, 而冷冻干燥条件下所制备的氧化铝纳米粉体则分散性相对较好。

分析认为, 两种不同干燥方式所制备的氧化铝粉体其团聚程度存在差异的原因是由这两种干燥方式的干燥机理所决定的。采用常规的鼓风干燥方式时, 随着干燥的进行, 溶剂在颗粒之间形成“液桥”, 气-液界面上的表面张力将使相邻两颗粒相互吸引; 当干燥进行至“液桥”减少乃至消失时, 会产生一定压缩力, 会将两颗粒进一步压缩在一起, 从而形成硬团聚。而采用冷冻干燥, 则是将所需干燥的物料通过冷冻至水的冰点以下, 在高真空密闭的容器中物料中的游离水将直接从固态冰升华至水汽而得以去除的一种干燥方法。在粉体冷冻过程中, 颗粒之间是由溶剂形成的“固桥”, 颗粒间的相对位置比较固

定, 而且颗粒之间不存在气-液界面的表面张力。随着后续干燥的进行, 溶剂升华, “固桥”不断减少乃至消失, 但颗粒间的相对位置不再发生变化。冷冻干燥这种方式充分利用了水的性能特点, 以及表面能与温度间的关系, 当一定量的水被冷冻成冰时其体积发生膨胀, 水由液态变为固态的相变过程中所产生的膨胀力, 将使得原先相互靠近的颗粒适当的被分开, 同时由于固态的形成也进一步阻止了粒子的进一步聚集, 从而防止了粉体的硬团聚现象的产生。



**Figure 2.** SEM images of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powders prepared by different drying methods, (a) freeze drying; (b) oven drying

**图 2.** 不同干燥方式(a) 冷冻干燥, (b) 常规干燥所制得氧化铝粉体的 SEM 照片

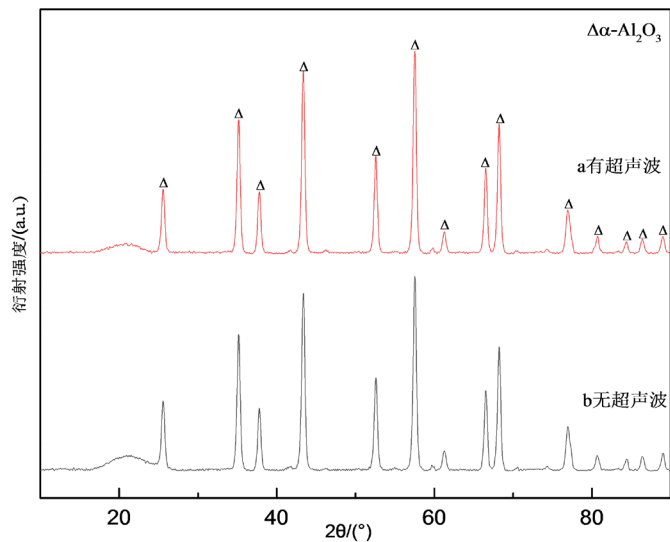
### 3.2. 超声波辅助对粉体的影响

图 3 示出了在沉淀过程中施加超声波与否对粉体物相的影响。由图 3 所示 XRD 检测分析结果可以看出, 在沉淀过程中有无施加超声波, 所制备的粉体的峰型结构一致, 均为单一相  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。相对来讲, 在沉淀过程中施加超声波, 所制备的粉体的 XRD 的特征衍射图谱较未施加超声波有些许程度的宽化, 据此可推断其粉体粒径应更细小一些。经 Scherrer 公式简单测算, 超声波辅助液相沉淀法制备的氧化铝粉体粒径为 51 nm, 而未施加超声波所制备的粉体其粒径则为 64 nm。

有无超声波作用所制备的粉体的微观结构形貌如图 4 所示。由图 4 所示氧化铝粉体 SEM 照片可以看出, 在沉淀过程中施加超声波作用, 所制备的氧化铝粉体的粒径相对更为细小, 其分散性也更好。所示结果与 XRD 分析推断基本一致。分析认为, 将超声波作用于纳米氧化铝的制备过程中, 沉淀液被施加超声场以后, 将产生一系列的“空化泡”现象, 在相继经历超声的稀疏相和压缩相时, 气泡产生生长、收缩、再生长, 以及再收缩等变化, 经上述多次周期性的振荡, 最终得以高速崩裂。而在此崩裂过程中, 将产生强烈的冲击波, 在液-固界面产生强烈的冲击波作用, 从而导致固体粒子分散开来。超声波辅助液相沉淀法制备纳米氧化铝的过程中, 主要起到了以下几点作用: 促进成核作用, 大大增加了晶核数量, 使粒子粒径变小; 源于“空化泡”所产生的巨大压力, 即强大的冲击波, 可以使粒子粉碎, 减少了粒子的团聚现象; 另外, 超声波的混合作用也使得整个反应体系更加均匀化。

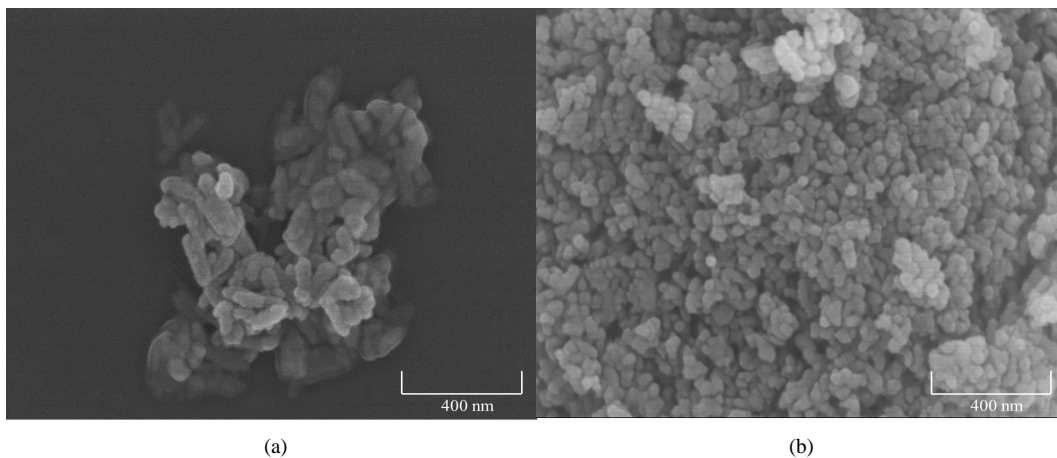
### 3.3. 水浴反应温度对氧化铝粉体的影响

图 5(a)~(d)分别示出了水浴温度为 25℃、35℃、45℃和 55℃四个反应温度条件下所制备的氧化铝粉体的 SEM 照片。由图 5 所示结果可见, 在一定范围内随着反应温度的升高, 氧化铝粉体的粒径随着水浴反应温度的升高而增大, 当反应温度增大到一定程度后, 粒径基本上不再变化; 水浴反应温度为常温(25℃)条件下反应制得的纳米氧化铝粒径最小, 最小粒径约为 30 nm, 粒径更均匀。



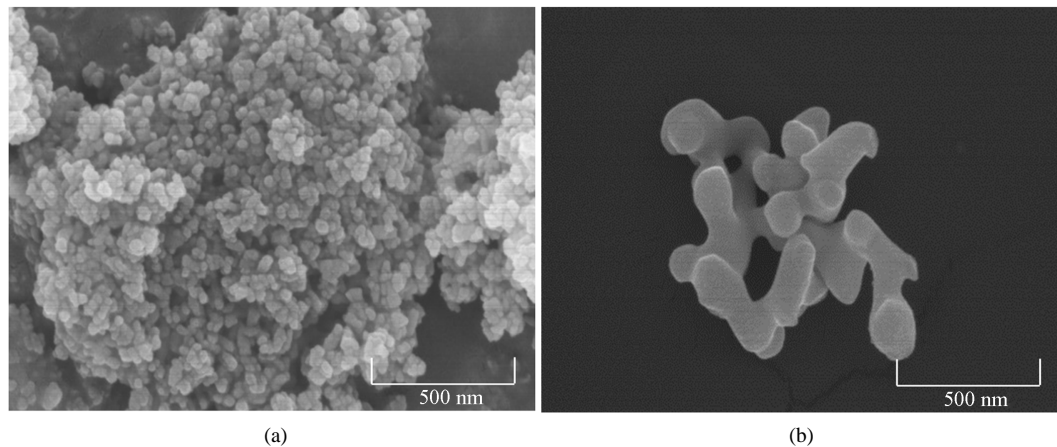
**Figure 3.** XRD patterns of alumina powders prepared with or without ultrasonic assist

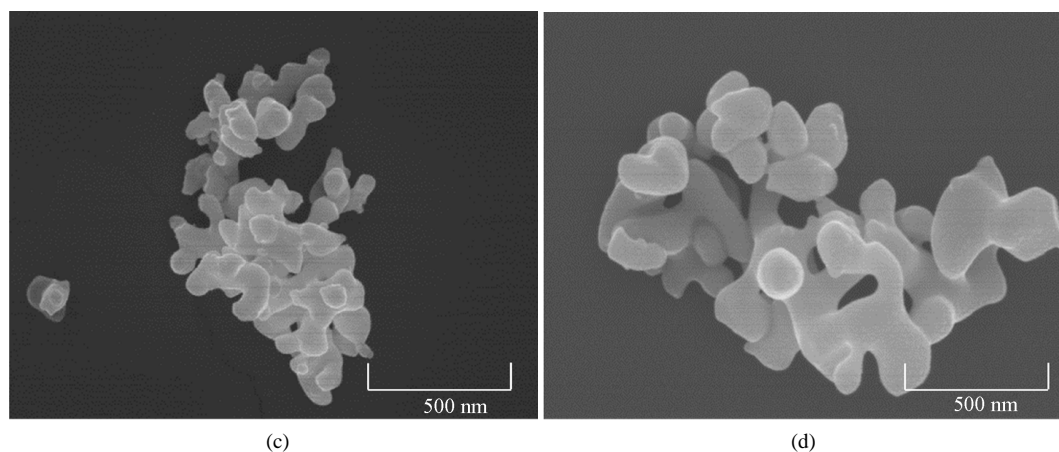
**图 3.** 有无超声波条件下制得的氧化铝粉体的 XRD 图谱



**Figure 4.** SEM images of alumina powders prepared with or without ultrasonic assist (a) without, (b) with

**图 4.** 有无超声波辅助制得的氧化铝粉体的 SEM 照片, (a) 无超声波, (b) 有超声波





**Figure 5.** SEM images of alumina powders prepared at different temperatures (a) 25°C, (b) 35°C, (c) 45°C, (d) 55°C

**图 5.** 不同反应温度(a) 25°C, (b) 35°C, (c) 45°C, (d) 55°C下制得的氧化铝粉体 SEM 照片

在沉淀反应过程中温度是比较重要的影响因素之一。由晶粒的生长速度方程和过饱和度与温度之间的关系可知,当溶液中析出组分的含量一定时,溶液的过饱和度一般随着温度的下降而增大。随着反应温度的升高,晶粒的生成速度增大,并在适当温度达到最大值。继续升高反应温度,不仅导致溶液过饱和度的下降,同时也将使得溶液中分子动能增加过决,从而不利于在沉淀过程中形成稳定的晶粒,此时晶粒的生成速度反而又趋下降。因此,在沉淀反应过程中,选择合适的反应温度对于控制沉淀颗粒结构至关重要。对本实验而言,当沉淀反应水浴温度控制在常温,即 25°C 左右比较理想,此时所制备的粉体粒径较为细小。

#### 4. 结论

(1) 真空冷冻干燥和常规鼓风干燥两种干燥方式对氧化铝前驱体的物相组成没有影响,但真空冷冻干燥所制备的氧化铝粉体具有更窄的粒度分布,更细小的晶粒结构。

(2) 在沉淀反应过程中施加超声波场,可明显改善氧化铝粉体的团聚程度。超声波辅助液相沉淀法可制备出粒径小、粒度分布窄的纳米氧化铝粉体。

(3) 随水浴反应温度的升高,氧化铝粉体的粒径随之增大,当反应温度增大到一定程度后,粒径基本上不再变化。水浴温度为常温(25°C)条件下反应制得的纳米氧化铝粉体粒径最小,粒度更均匀。

#### 参考文献

- [1] Ishihara, S., Suematsu, H., Nakayama, T., Suzuki, T. and Niihara, K. (2012) Synthesis of Nanosized Alumina Powders by Pulsed Wire Discharge in Air Flow Atmosphere. *Ceramics International*, **38**, 4477-4484. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.02.022>
- [2] 韩世忠, 庞庆, 严红, 等. 等离子体 MOCVD 法制备纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末及其表征[J]. 武汉科技大学学报:自然科学版, 2008, 3(2): 183-185.
- [3] Behera, P.S., Bhattacharyya, S. and Sarkar R. (2017) Effect of Citrate to Nitrate Ratio on the Sol-Gel Synthesis of Nanosized  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  Powder. *Ceramics International*, **43**, 15221-15226. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.08.057>
- [4] Mirjalili, F., Hasmaliza, M. and Abdullah, L.C. (2010) Size-Controlled Synthesis of Nano  $\alpha$ -Alumina Particles through the Sol-Gel Method. *Ceramics International*, **36**, 1253-1257. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.01.009>
- [5] 姜健准, 张明森, 郭敬杭, 等. 介孔纳米氧化铝的制备、表征及其应用[J]. 工业催化, 2013, 21(8): 37-40.
- [6] Ghanizadehn, S., Bao, X.J., Vaidhyathan, B. and Binner, J. (2014) Synthesis of Nano  $\alpha$ -Alumina Powders Using Hydrothermal and Precipitation Routes: A Comparative Study. *Ceramics International*, **40**, 1311-1319.

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.07.011>

- [7] 何文龙, 余阳, 和丞. 纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的制备及在陶瓷超滤膜制备上的应用研究[J]. 中国陶瓷, 2019, 55(7): 1-8.
- [8] Feng, G., Jiang, F., Jiang, W.H., Liu, J.M., Zhang, Q., Hu, Q., Miao, L.F. and Wu, Q. (2019) Effect of Oxygen Donor Alcohol on Nonaqueous Precipitation Synthesis of Alumina Powders. *Ceramics International*, **45**, 354-360. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.09.174>
- [9] Tok, A.I.Y., Boey, F.Y.C. and Zhao, X.L. (2006) Novel Synthesis of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Nano-Particles by Flame Spray Pyrolysis. *Journal of Materials Processing Technology*, **178**, 270-273. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2006.04.007>
- [10] 崔香枝, 贾晓林, 钟香崇. 氢氧化铝热分解制备  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  纳米粉体[J]. 耐火材料, 2006, 40(5): 353-357.
- [11] 刘维良, 武安华, 汪传勇, 等. 超声波-溶胶-凝胶自蔓延法制备纳米氧化铝粉体[J]. 人工晶体学报, 2013, 42(1): 172-176.