

加热与脱盐对纳米氧化铝粒度及分布的影响*

董海峰,夏海平,丁马太,韩国彬,何旭敏,蓝伟光

(厦门大学材料科学与工程系,福建厦门361005)

摘要: 以尿素为沉淀剂,借助均相沉淀法成功地制得粒径小且分布窄的纳米氧化铝。关键技术包括:(1)适当的延长油浴加热时间,获得水力直径小且分布窄的氢氧化铝胶粒;(2)首次用膜法有效地脱除无机盐,成功地解决烧结过程中由于无机盐残留而引起的团聚问题,确保烧结后粒径小且分布窄的氧化铝纳米微粒的获得。

关键词: 均相沉淀法;纳米氧化铝;加热时间;微滤;脱盐

中图分类号: TQ174.758

文献标识码: A

文章编号: 1001-9731(2005)04-0583-03

1 引言

作为特种功能材料之一的纳米 Al_2O_3 粉,由于具有高强度、高硬度、抗磨损、耐腐蚀、耐高温、抗氧化、绝缘性好、表面积大等优异特性,已在生物陶瓷、精密陶瓷、化工催化剂、稀土三基色荧光粉、集成电路芯片、航空光源器件等诸多方面得到了广泛的应用^[1]。然而,与其应用相比,纳米 Al_2O_3 粉末的制备显得进展缓慢,还存在众多的技术及工程难题。目前,大部分的研究集中在制备过程中的干燥煅烧部分以及高分子分散剂的防团聚作用。英宏等^[2]对氢氧化铝干凝胶的煅烧过程进行了详细的研究,发现 NH_4NO_3 的存在可明显地降低 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 干凝胶煅烧过程中 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 及 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的形成温度。卢培珍等^[3]研究了高分子分散剂的影响,发现其能有效地阻止烧结过程硬团聚的形成。周曦亚等^[4]使用均相沉淀法由硝酸铝与尿素反应并经乙醇脱水,制备出粒径在 40nm 以下的氧化铝超微细粉。

本文侧重就纳米 Al_2O_3 制备过程中不同的加热时间下产物的水力直径变化进行了研究,制备出粒径小且粒径分布窄的氢氧化铝胶粒,同时重点地研究了残留无机盐的脱除对烧结后纳米 Al_2O_3 粒径的影响。

2 实验

将浓度为 0.5mol/L 的氯化铝溶液与作为沉淀剂的尿素共混并快速搅拌,甘油浴温度控制在 90~95℃。考察不同油浴加热时间的影响,做了加热时间分别为 0.5、1.0、1.5、2.0 和 2.5h 等 5 组不同的实验。

油浴加热完毕后用冰水浴迅速冷却。

使用 Zeta PALS 型 Zeta 电位分析仪(激光波长为 660nm,固定散射角为 90°)测定所制备氢氧化铝胶粒水力直径及其分布。

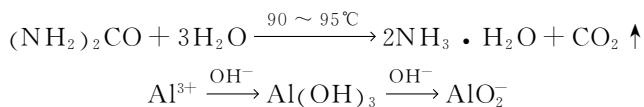
用滤纸、微滤膜对所制备的氢氧化铝样品进行脱盐处理,继而通过正丁醇共沸蒸馏进行脱水,放入真空烘箱进行干燥,最后放入高温炉中煅烧一定时间。

使用 X 射线粉末衍射仪(Rigaku Rotaflex,采用 $\text{CuK}\alpha$ 靶,光源波长 λ 为 0.15406nm)测量纳米 Al_2O_3 粉体的物相、物相组成,并估算颗粒的晶粒尺寸(衍射角 2θ :10~70°)。

3 结果与讨论

3.1 加热时间对 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶粒水力直径及其分布的影响

化学沉淀法是制备 Al_2O_3 超微细粉的常见方法。一般的做法是在搅拌的条件下加入沉淀剂。采用这种方法所制备的胶体,由于沉淀过程中沉淀剂浓度的不均,导致凝胶颗粒分布的不均,最后造成煅烧后粉体细度的不均^[5]。采用均相沉淀,可制备颗粒粒径更均匀的超细粉^[6]。本实验通过对由氯化铝溶液与尿素所组成反应体系的加热,制备 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。这种方法的好处是沉淀剂是以分子级的水平均匀分散释放的,方程式如下:



使用 Zeta PALS 型 Zeta 电位分析仪对反应得到的氢氧化铝胶粒水力直径及其分布进行测定。

图 1~图 5 依次为油浴加热时间为 0.5、1.0、1.5、2.0 和 2.5h 所制备各个 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶粒水力直径分布图,其中, $G(d)$ 代表各 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶粒水力直径的分布情况。通过比较发现,随着加热时间的延长, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶粒水力直径变小,粒径分布变窄。即随着加热时间由 0.5h 逐步增加至 2.5h,样品胶粒水力直径从大到小,分布由宽变窄:样品 Al_1 胶粒水力直径大小在 300~800nm 之间,多分散性为 0.283;样品 Al_2 胶粒水力直径大小在 250~500nm 之间,多分散性为 0.185;样品 Al_3 胶粒水力直径大小在 150~400nm

* 基金项目:福建省青年科技人才创新项目资助课题(2001J056)

收稿日期:2004-09-20

通讯作者:何旭敏

作者简介:董海峰,1979年出生于河南省濮阳人,在读硕士,2000年于厦门大学获工学学士学位,现在厦门大学材料系,师承蓝伟光教授,从事膜分离技术研究。

之间,多分散性为 0.156;样品 Al_4 胶粒水力直径大部分在 5~25nm 之间,少量在 150~600 之间,多分散性为 0.167;样品 Al_5 胶粒水力直径全部集中在 0~75nm 之间,多分散性为 0.068,是所有样品中胶粒水力直径最小、粒径分布最窄的。

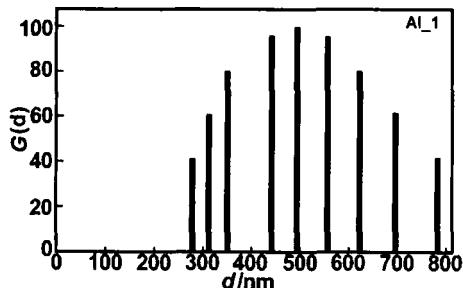


图 1 样品 Al_1 胶粒水力直径分布

Fig 1 Hydrodynamic diameter distribution of sample Al_1

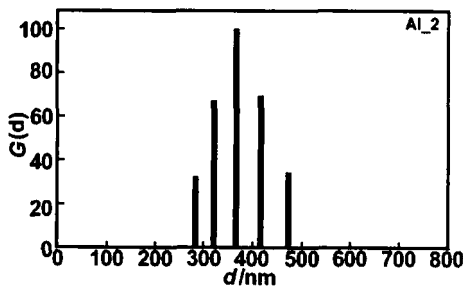


图 2 样品 Al_2 胶粒水力直径分布

Fig 2 Hydrodynamic diameter distribution of sample Al_2

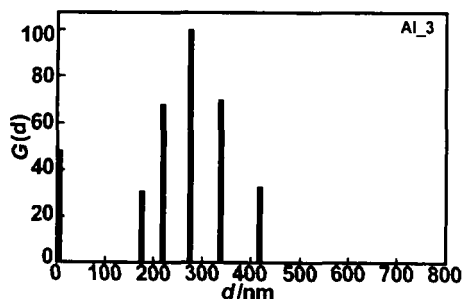


图 3 样品 Al_3 胶粒水力直径分布

Fig 3 Hydrodynamic diameter distribution of sample Al_3

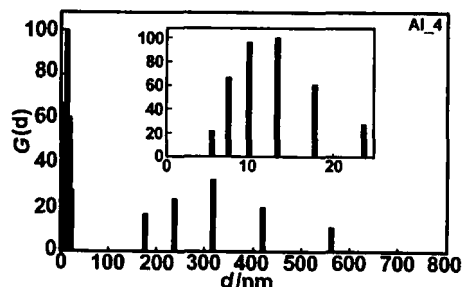


图 4 样品 Al_4 胶粒水力直径分布

Fig 4 Hydrodynamic diameter distribution of sample Al_4

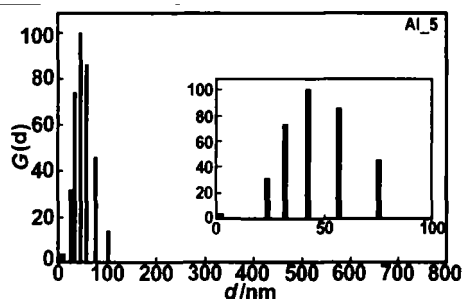


图 5 样品 Al_5 胶粒水力直径分布

Fig 5 Hydrodynamic diameter distribution of sample Al_5

从理论上说,从液相析出固体颗粒必须经过“成核”和“生长”两个过程。通过对这两个过程的有效控制,使“成核”的速度远大于“生长”的速度,就能够得到小尺寸的粒子。随着加热时间的延长,由尿素分解而释放出的氨量不断增多,体系的 pH 值不断上升。需要强调的是尿素的分解速度与时间并不是呈线性关系的。从图 6 可以看到,曲线的斜率是越来越大,也就是说,体系 pH 值升高的速率是越来越快,有一个自加速的过程。正是体系 pH 值的自加速的过程,使得正反应速度加快,迅速成核。

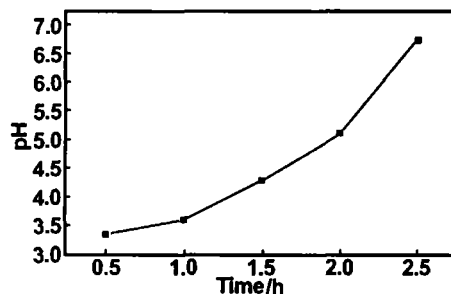


图 6 样品的 pH 值曲线

Fig 6 Sample pH curves

同时,pH 值的快速升高还有利于抑制晶核的生长。液相中某一颗粒因周围颗粒碰撞而聚集在一起的速度 J ,可以由下式计得^[7]:

$$J = \frac{8\pi DN}{\int_{2d}^{\infty} \exp\left(\frac{V_R}{kT}\right) \frac{dr}{r^2}}$$

D 为颗粒在液相中的扩散系数; N 为颗粒的浓度; T 为温度; V_R 为颗粒间阻止团聚的势垒; r 为颗粒半径; k 为常数。

可见,为了降低晶核生长速度必须保持高的 V_R 值。体系 pH 值的快速上升可以增大静电斥力对势垒 V_R 的贡献,即可以有效地抑制晶核的生长。

此外,在反应完毕后立即用冰水浴降低体系温度,也有利于降低核生长的速度,抑制晶核的长大。

3.2 首次使用不同孔径的分离膜有效地脱盐

利用上述实验结果所成功制备的粒径细、粒径分布窄的纳米氢氧化铝,在干燥煅烧前必须脱除由反应产生的氯化铵,否则,残留在体系中的这些杂质在后续烧结过程中会引起粒子的团聚。

一般的脱盐方法是使用滤纸抽滤。但我们在实验

中发现,经由滤纸几次过滤后的滤液,如果继续施以滤纸过滤,就无法对氢氧化铝完全截留(透过液呈白色)。因此在接下来的抽滤便以尝试微滤膜(醋酸纤维素,CA)取代滤纸。为了兼顾膜分离的通量及截流效果,本实验分阶段采用了不同孔径的微滤膜。脱盐全过程滤纸及不同孔径微滤膜的使用情况以及脱盐后滤液的 $p[Cl^-]$ 数据列于表1。

表1 滤纸及膜片使用情况及脱盐效果

Table 1 Desalting results by using filter papers or membranes

抽滤次数	分离介质	截流情况	$p[Cl^-]$
0			0.923
1	滤纸	截留	0.217
2	滤纸	截留	0.742
3	滤纸	截留	1.998
4	滤纸	少量透过	2.207
5	5 μ m 微滤膜	截留	2.420
6	5 μ m 微滤膜	少量透过	2.472
7	0.45 μ m 微滤膜	少量透过	2.505
8	0.15 μ m 微滤膜	截留	2.546
9	0.15 μ m 微滤膜	截留	2.585
10	0.15 μ m 微滤膜	截留	2.604
11	0.15 μ m 微滤膜	截留	2.638

大量无机盐的存在会引起纳米 Al_2O_3 粒子的软团聚现象^[8~10],继而在烧结过程中由软团聚转化为硬团聚。在最初的4次水洗中,由于大量无机盐的存在,纳米粒子团聚在一起,所以滤纸可将其完全截流。但随着盐分的脱除,纳米粒子逐渐散开,此时,滤纸已经不能将其完全截留了,就必须使用孔径比滤纸小的微滤膜,如表1所示,本实验根据实验的实际情况,逐渐减小所使用膜的孔径。

3.3 XRD 分析脱盐样品

无机盐的存在能够影响烧结后纳米 Al_2O_3 粒子的结构。为了借助XRD的手段研究这一变化的具体过程,选择0(未经脱盐的)及表1之1,5,7,9,11对应一种过滤介质的截流能力的6个样品,经900 $^{\circ}C$ 烧结2h后,用Jade4.0分别分析其XRD谱图并根据Scherrer公式估算 Al_2O_3 晶粒尺寸(见表2)。

表2 XRD 分析数据

Table 2 Data of XRD analysis

	$p[Cl^-]$	2θ	B	d (nm)
0	0.923	67.129	0.346	37.2
1	0.217	67.213	0.492	23.7
5	2.420	67.449	1.407	7.3
7	2.505	67.016	1.266	8.1
9	2.585	66.989	1.513	6.7
11	2.576	67.012	1.408	6.9

注:在900 $^{\circ}C$ 下烧结2h

Scherrer公式如下所示:

$$D = \frac{k\lambda}{\Delta B \cos\theta}$$

式中 k 为固定常数,约为0.89; λ 为所用X射线波长,为0.15406nm。 ΔB 为特征峰的宽化程度, $\Delta B = B - B_0$ (单位为弧度); B 为特征峰的半高宽; B_0 值为

0.09; θ 为衍射角。

图7是6个样品的XRD谱图,根据强峰的位置(2θ)和对峰强度,确定所有样品均为 $\theta-Al_2O_3$ 。表2数据显示,随着无机盐浓度的降低, Al_2O_3 粒子的粒径显著下降(由37.2nm降到6.9nm)。根据第9和第11样品粒径基本一致,可以判断脱盐到这样的程度,无机盐的影响已基本消除。上述实验结果,充分证明无机盐对纳米 Al_2O_3 粒子结构的显著影响。此外,未经脱盐样品(0号)的XRD估算粒径为37.2nm,基本上处在图5中粒径分布最大的区域(30~70nm)。这种实验结果的基本相互吻合,是对XRD估算粒径可靠性的佐证。

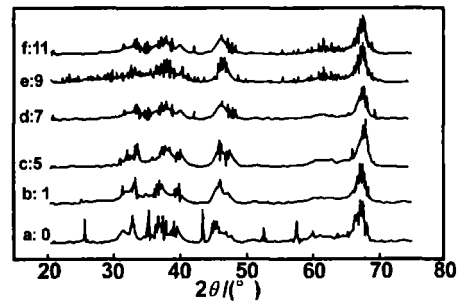


图7 脱盐样品的XRD谱图

Fig 7 XRD patterns of desalting samples

3.4 SEM 分析

从图8中可以看到,脱盐后的第11号样品颗粒细小均匀,粒径在10~16nm之间。

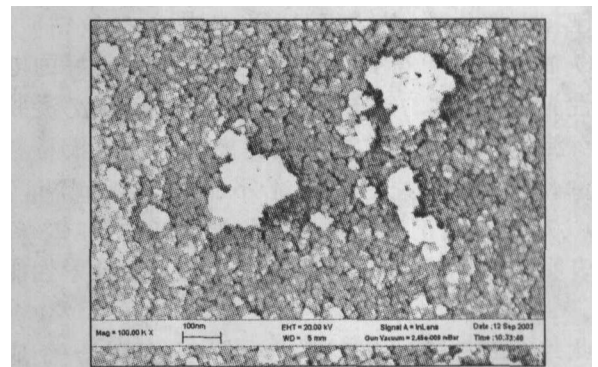


图8 第11号样品的SEM照片(10万倍)

Fig 8 SEM micrographs of sample 11

4 结论

以氯化铝为原料,尿素为均相沉淀剂,在一定浓度下,通过一定时间的90~95 $^{\circ}C$ 油浴加热,制备胶粒的水力直径为30~70nm的纳米氢氧化铝(液相体系)。研究发现,足够的油浴加热时间可以明显地减小氢氧化铝胶粒的水力直径并使其粒径分布变窄。无机盐的事先脱除可以明显减小烧结后 Al_2O_3 粒子的粒径。首次采用微滤膜对该体系进行脱盐,经烧结后,所制得的纳米 Al_2O_3 粒径小且分布窄。

致谢:感谢福建省科技重点项目的大力支持!

(下转第588页)

mAh/g, 经过 30 次循环后放电比容量衰减为 64mAh/g, 容量损失率为 62.6%。

从 XRD 衍射图谱的数据分析及电化学循环性能实验可见, 未经处理合成的 $\text{Li}_a\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$ 层状结构不理想, 首次充放电容量低且循环性能不好可能是以下原因造成的: (1) 未经活化处理的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 本身电化学活性不高, 结构发生了改变, 这可能是合成产物活性低的主要原因。 (2) 制备过程中因不均匀地混合而形成了有缺陷的六方 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型结构, 且在充放电过程中引起了结构的塌陷。 Ni^{2+} 占据了 Li^+ 的 3b 位, 这种结构的材料本身的电化学性质不活泼, 表现在充放电容量不高, 衍射峰强度较弱; 且混入锂位置的镍会阻碍锂单层的二维固相扩散, 阻碍了原来具有活性的层状岩盐相的电池反应, 容量衰减较快。

表 2 样品的电化学循环性能 (15°C)

Table 2 Cyclic performances of samples (15°C)

样品	第 1 次		30 次	
	充放电容量 (mAh/g)	损失率 (%)	充放电容量 (mAh/g)	保持率 (%)
A	174.4/102.3	58.6	64.50/64.0	62.6
B	198.8/168.7	84.8	158.3/153.0	90.7

Cyclic performance of $\text{Li}_a\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$ cathode materials prepared by the co-precipitation synthesis method

HUANG Yuan-qiao^{1,2}, GUO Wen-yong¹, LI Dao-cong¹,

GAN Xiong¹, PENG Zheng-he¹, ZHOU Yun-hong¹

(1. College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, China;

2. Chemistry Department, Hubei College of Education, Wuhan 430205, China)

Abstract: Nickel-based complex oxide $\text{Li}_a\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$ was prepared with two different methods. It was studied that effect of preparation methods of $\text{Li}_a\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$ cathode materials on their chemical structure and performance. XRD, SEM and electrochemical testing investigated its physical and electrochemical properties. The results demonstrated that prepared cathode materials by the improved solid-state reaction synthesis method using coprecipitated Co-Ni hydroxides had an inferior cyclic performance and a higher discharge capacity. Its discharge capacity was as high as 168.7mAh/g at the first cycle. Loss was only 9.3% at the 30th cycle.

Key words: cobalt lithium nickelate; lithium-ion batteries; cathode materials; coprecipitation

(上接第 585 页)

参考文献:

- [1] 付高峰, 毕诗文, 等. [J]. 有色冶金, 2002, 16(1): 39-41.
- [2] 英宏, 赵志江, 李继光, 等. [J]. 东北大学学报, 2000, 21(1): 90-92.
- [3] 卢培珍, 刘伟. [J]. 宇航材料工艺, 1996, 3: 46-49.
- [4] 周曦亚, 欧阳世翕, 程吉平. [J]. 华南理工大学学报, 1996, 24(7): 78-83.

4 结论

用共沉淀法预处理合成镍钴活性氢氧化物前驱体, 再用高温固相法合成的 $\text{Li}_a\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$ 具有 R3-m 结构, 且结构稳定, 粒态大小均匀, 电池的充放电性能良好, 初次充放电比容量可达 198.8 和 168.7mAh/g, 循环 30 次后容量衰减率仅有 9.3%。用这种方法制备的产品过程污染较小, 安全, 合成条件相对简单。

参考文献:

- [1] Schiling O, Dahn J R. [J]. J Electrochem Soc, 1998, 145: 569.
- [2] Delmas C, Saadoun I, Rougier A. [J]. J Power Sources, 1993, 43: 595.
- [3] Chim A, Mat S. [J]. Solid State Ionics, 1996, 90: 83-90.
- [4] Lee K K, Kim K B. [J]. J Electrochem Soc, 2000, 147(5): 1709-1717.
- [5] Richard G, Kanno R, Mitchell B, et al. [J]. J Power Sources, 2000, 90: 82-88.
- [6] Cho J, Kim G, Suplim H. [J]. J Electrochem Soc, 1999, 146(10): 3571-3576.
- [7] Saakoune I, Delmas C. [J]. J Solid state Chemistry, 1998, 136: 8-15.
- [8] Han C H, Hong Y S, Kim K. [J]. Solid State Ionics, 2003, 159: 241-247.
- [9] 夏小勇, 等. [J]. 应用化学, 2003, 20(10): 928-931.

- [5] 野泽勋, 白崎高保. [J]. 工业化学杂志, 1971, 74(4): 573-577.
- [6] 赵旭, 王子枕, 等. [J]. 功能材料, 2000, 31(3): 303-305.
- [7] Hunter R J. Foundations of Colloid Science [M]. Oxford: Clarendon Press, 1987. 443.
- [8] Pampach R, Haberk K. Ceramic powders [M]. Amsterdam: Elsevier Scientific Pub. Company, 1983. 623.
- [9] Maskra A. [J]. J Am Ceram Soc, 1997, 80: 1715-1722.
- [10] Kaliszewski M S, Heuer A H. [J]. J Am Ceram Soc, 1990, 73: 1504.

The effect of heating time and desalting process on the diameters of nano-alumina and their polydispersity

DONG Hai-feng, XIA Hai-ping, DING Ma-tai, HAN Guo-bin, HE Xu-min, LAN Wei-guang

(Department of Material Science and Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Al_2O_3 nanoparticles with narrow diameter distribution were prepared by homogeneous method using urea as precipitator. The key technology includes: (1) prolonged heating time to obtain $\text{Al}(\text{OH})_3$ particles with small size and narrow hydrodynamic diameter distribution; (2) microfiltration process to desalt the $\text{Al}(\text{OH})_3$ nanoparticle solutions effectively. We conclude that purification reduces the content of chloride ion, which in turn reduces the tendency of agglomeration during the sintering process, leading to Al_2O_3 nanoparticles of small size with narrow diameter distribution.

Key words: homogeneous method; nano- Al_2O_3 ; desalting; heating time; microfiltration