



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102476819 A

(43) 申请公布日 2012. 05. 30

(21) 申请号 201010563132. 7

(22) 申请日 2010. 11. 27

(71) 申请人 中国科学院兰州化学物理研究所
地址 730000 甘肃省兰州市城关区天水中路
18 号

(72) 发明人 丑凌军 徐磊磊 宋焕玲 杨建
赵军

(74) 专利代理机构 兰州中科华西专利代理有限
公司 62002

代理人 方晓佳

(51) Int. Cl.

C01F 7/02 (2006. 01)

C04B 35/626 (2006. 01)

C04B 35/10 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 2 页

(54) 发明名称

纳米 α -氧化铝粉体的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种纳米 α -氧化铝粉体的制备方法。该方法利用在有机溶剂和酸度调节剂的混合体系中加入铝盐,通过搅拌形成均匀的铝盐溶胶;然后将溶胶中的溶剂挥发,得到干凝胶;将干凝胶进行煅烧,得到纳米 α -氧化铝粉体。本发明的优点是在 500 ~ 1000°C 下制备出粒度高度均一的 α -氧化铝纳米粉体,避免了在高温煅烧过程中的硬聚集。

1. 一种纳米 α -氧化铝粉体的制备方法,其特征在于该方法首先将酸度调节剂加入到有机溶剂中进行搅拌;然后在搅拌下加入铝盐,继续搅拌后得到一种混合均匀的铝盐溶胶;再将铝盐溶胶在 $30 \sim 120^{\circ}\text{C}$ 下进行溶剂挥发,得到干燥的铝盐干凝胶;最后将制得的铝盐干凝胶在氧化气氛中 $500 \sim 1000^{\circ}\text{C}$ 煅烧,制得纳米 α -氧化铝粉体;所述的有机溶剂为低碳醇;所述的酸度调节剂为硫酸、硝酸、磷酸、盐酸、柠檬酸或羟基丁二酸。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于酸度调节剂为硝酸或盐酸。

3. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于低碳醇为甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇或仲丁醇。

4. 如权利要求 3 所述的方法,其特征在于低碳醇为乙醇、正丙醇或异丙醇。

5. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于铝盐为偏铝酸钠、异丙醇铝、仲丁醇铝或叔丁醇铝。

纳米 α -氧化铝粉体的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于氧化物粉体制备领域,具体涉及一种在低温条件下制备粒度均一的纳米 α -氧化铝粉体的方法。

背景技术

[0002] α -氧化铝具有硬度高、耐磨性好、导电性低以及耐高温等特性,是一种具有广泛潜在用途的陶瓷材料。从热力学来看, α -氧化铝是氧化铝的晶相中最稳定的终态相。目前, α -氧化铝的制备多用化学气相沉积、水相溶胶-凝胶法、化学沉淀法以及固相燃烧分解法等工艺。化学气相沉积法可以精确控制反应条件,在不同操作条件下得到不同形貌和粒度、分散性好的纳米氧化物粉体,但是成本高、产率低,难以实现工业化生产。传统上的水相溶胶凝胶法由于用到有毒有机溶剂以及高温时的硬团聚,所以限制了其广泛运用。化学沉淀法具有工艺简单、成本低等特点,但是也同样存在严重的硬团聚问题。工业上一般运用拜耳法在 1200℃ 以上温度合成,但是高温煅烧处理导致 α -氧化铝颗粒的硬团聚以及颗粒形貌的低可控性。因此,在低温下合成粒度均一 α -氧化铝成为研究者追求的理想方法。

[0003] 专利 CN200310114455.8 公开了一种无团聚纳米 α -氧化铝粉体的制备方法,采用不能溶解的纳米碳黑为分散剂,对炭黑在反应中分散度要求特别高,过程繁杂,成本较高。专利 CN200610104871.3 公开了一种单分散 α -氧化铝颗粒粉体的制备方法,虽然通过引入 α - Al_2O_3 晶种提供成核点以及利用研磨工艺,降低了 α - Al_2O_3 形成温度,制得了高分散的 α -氧化铝颗粒,但仍然存在制备过程繁琐、产品纯度不易控制等缺陷。

[0004] 在已有的纳米 α - Al_2O_3 粉体的制备方法中,还存在着高温反应、制备过程繁琐或产品纯度难以控制等问题。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种低温条件下制备粒度均一的纳米 α -氧化铝粉体的方法,运用此方法制得的 α -氧化铝粉体具有高分散、无团聚的特点。

[0006] 为了避免在煅烧过程中氧化铝从过渡相转化为 α -氧化铝相时形成硬团聚,本发明利用新颖的无水体系的溶胶-凝胶技术,无水有机溶剂不仅起到溶剂的作用而且还起到辅助隔离分散相的作用,在前驱体发生水解时将具有亲水性的氧化铝纳米颗粒相互隔开,从而避免发生热聚而引起硬团聚问题,保证了所制得的 α -氧化铝粉体的粒度均一。

[0007] 本发明利用在有机溶剂和酸度调节剂的混合体系中加入铝盐,通过搅拌形成均匀的铝盐溶胶;然后将溶胶中的溶剂挥发,得到干凝胶;将干凝胶进行煅烧,得到粒度均一的 α -氧化铝纳米粉体。

[0008] 一种纳米 α -氧化铝粉体的制备方法,其特征在于该方法首先将酸度调节剂加入到有机溶剂中进行搅拌;然后在搅拌下加入铝盐,继续搅拌后得到一种混合均匀的铝盐溶胶;再将铝盐溶胶在 30~120℃ 下进行溶剂挥发,得到干燥的铝盐干凝胶;最后将制得的铝

盐干凝胶在氧化气氛中 500 ~ 1000℃ 煅烧, 制得纳米 α -氧化铝粉体; 所述的有机溶剂为低碳醇; 所述的酸度调节剂为硫酸、硝酸、磷酸、盐酸、柠檬酸或羟基丁二酸。

[0009] 本发明所使用的酸度调节剂最好是硝酸或盐酸。

[0010] 本发明所述的低碳醇为甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇或仲丁醇。

[0011] 本发明所使用的低碳醇最佳为乙醇、正丙醇或异丙醇。

[0012] 本发明所述的铝盐为偏铝酸钠、异丙醇铝、仲丁醇铝或叔丁醇铝。

[0013] 本发明所述的溶剂挥发过程温度范围为 30 ~ 120℃, 挥发时间为 20 ~ 100h。

[0014] 本发明所述的煅烧气氛为氧化气氛(例如空气), 升温速率为 0.5 ~ 10℃/分钟, 煅烧温度为 500 ~ 1000℃, 煅烧时间为 0.5 ~ 10h。

[0015] 本发明的优点是: 在较低温下(500 ~ 1000℃) 制备出粒度高度均一的 α -氧化铝纳米粉体, 避免了在高温煅烧过程中的硬聚集。制备过程简单, 只需经过“溶胶形成-溶剂挥发-煅烧”三个过程即得成品。制备的纳米 α -氧化铝粉体纯度高, α 相含量高(> 99%), 晶粒尺寸分布窄(46 ~ 51nm)。

附图说明

[0016] 图 1 为具体实施例 1 中所得产品的高分辨透射电镜照片。

[0017] 图 2 为具体实施例 2 中在 500℃ 煅烧所得产品的 XRD 谱图。

[0018] 图 3 为具体实施例 2 中在 900℃ 煅烧所得产品的 XRD 谱图。

[0019] 图 4 为具体实施例 2 中在 1000℃ 煅烧所得产品的 XRD 谱图。

具体实施方式

[0020] 实施例 1:

[0021] 在剧烈搅拌下, 将 16ml 65% 硝酸缓慢加入 200ml 乙醇中, 搅拌 30min 后, 再缓慢加入 24.63g 仲丁醇铝, 继续搅拌 10 小时, 得到混合均匀的溶胶。将此溶胶转移至相对湿度为 50%, 温度为 40℃ 的烘箱中进行溶剂挥发 30 小时, 得到白色干凝胶。将此干凝胶置于马弗炉中, 以 3℃/min 的升温速度升温至 1000℃, 煅烧 2h, 即得 α -氧化铝成品。成品的 XRD 测试结果表明样品为 α -氧化铝, 由 Scherrer 方程可以计算出晶粒平均尺寸为 51nm。高分辨透射电镜测试结果见附图 1, 可以看到最终获得的产物为粒度均一的纳米粉体, 其中 (a)、(b) 和 (c) 表明所得到为 50nm 单分散无团聚的 α -氧化铝纳米颗粒, (d) 图中可以清楚地看到 α -氧化铝的晶格, 表明得到的产物是 α -氧化铝单一晶相。

[0022] 实施例 2:

[0023] 在剧烈搅拌下, 向盛有 320ml 正丁醇的容器中, 缓慢加入 22ml 35wt% 的盐酸, 搅拌 20min 后, 缓慢加入 24.6g 仲丁醇铝, 继续搅拌 5 小时, 得到混合均匀的溶胶, 将此溶胶转移至相对湿度为 30%, 温度为 60℃ 的烘箱中进行溶剂挥发 60 小时, 得到白色干凝胶。将此干凝胶分为 8 份, 分别置于马弗炉中, 以 1℃/min 的升温速度, 按表 1 中所列的不同设定温度下煅烧 5h, 得到不同温度煅烧后的样品, 由 X 射线衍射谱得到的物相结构和晶粒平均尺寸结果也列于表 1。附图 3、4、5 分别显示了 500℃、900℃ 和 1000℃ 下煅烧样品的 XRD 谱图。可以看到, 500℃ 煅烧后的样品就已经出现明显的 α -Al₂O₃ 衍射峰, 而且并没有出现 γ -Al₂O₃ 衍射峰, 样品主要是 α 相和无定形氧化铝的混合物; 900℃ 煅烧后的样品 α -Al₂O₃

含量已达 85% 以上;1000℃ 煅烧后的样品中基本上全部为 α - Al_2O_3 单一晶相,含量高于 99%。900 ~ 1000℃ 煅烧样品的 α - Al_2O_3 晶粒平均尺寸为 46 ~ 51nm,表明晶粒随温度升高烧结现象并不严重。

[0024] 表 1 不同温度煅烧的样品 XRD 分析结果

[0025]

煅烧温度 (°C)	400	500	700	800	900	925	950	1000
α 相晶粒尺寸/nm	—	25.3	34	35.8	46.4	49.9	51.0	51.1
主要相结构	Amor.	α	α	α	α	α	α	α
α 相比例%	0	40	50	75	85	87	90	99

[0026] 实施例 3:

[0027] 在剧烈搅拌下,将 180ml 10wt% 羟基丁二酸 (苹果酸) 水溶液缓慢加入 500ml 正丙醇中,混合液搅拌 30min 后再缓慢加入 33g 叔丁醇铝,继续搅拌 8 小时,得到混合均匀的溶胶,将此溶胶转移至相对湿度为 40%,温度为 60℃ 的烘箱中进行溶剂挥发 40 小时,得到白色干凝胶。干凝胶置于马弗炉中,以 5℃ /min 的升温速度升温至 950℃,煅烧 4h,得纳米 α - Al_2O_3 。XRD 测试 α 相的含量 > 80%,晶粒尺寸 50nm。

[0028] 实施例 4:

[0029] 在剧烈搅拌下,将 160ml 20wt% 柠檬酸水溶液缓慢加入 2L 甲醇中,搅拌 60min 后,缓慢加入 8.2g 偏铝酸钠,继续搅拌 10 小时。将混合均匀的溶胶转移至相对湿度为 50%,温度为 30℃ 的烘箱中进行溶剂挥发 30 小时,得到白色干凝胶。将干凝胶转移至马弗炉中,以 6℃ /min 的升温速度升温至 900℃ 煅烧 5h,得到 α - Al_2O_3 相含量 > 80% 的氧化铝,晶粒尺寸 45nm。

[0030] 实施例 5:

[0031] 在剧烈搅拌下,将 32ml 65wt% 硝酸缓慢加入 200ml 异丙醇中,搅拌 30min 后,缓慢加入 23.5g 异丙醇铝,继续搅拌 6 小时。将混合均匀的溶胶转移到相对湿度 60%,温度 50℃ 的烘箱中进行溶剂挥发 60 小时,得到白色干凝胶。将最后得到的干凝胶转移至马弗炉中,以 1℃ /min 的升温速度升温至 1000℃,煅烧 5h,得 α - Al_2O_3 相含量 > 90% 的氧化铝,晶粒平均尺寸 52nm。

[0032] 实施例 6:

[0033] 在剧烈搅拌下,将 40ml 50wt% 硝酸缓慢加入 200ml 仲丁醇中,搅拌 30min 后,缓慢加入 39.1g 叔丁醇铝,继续搅拌 3 小时。将混合均匀的溶胶转移到相对湿度 50%,温度 60℃ 的烘箱中进行溶剂挥发 50 小时,得到白色干凝胶。将最后得到的干凝胶转移至马弗炉中,以 2℃ /min 的升温速度升温至 980℃,煅烧 3h,得 α - Al_2O_3 相含量 > 95% 的氧化铝,晶粒平均尺寸 50nm。

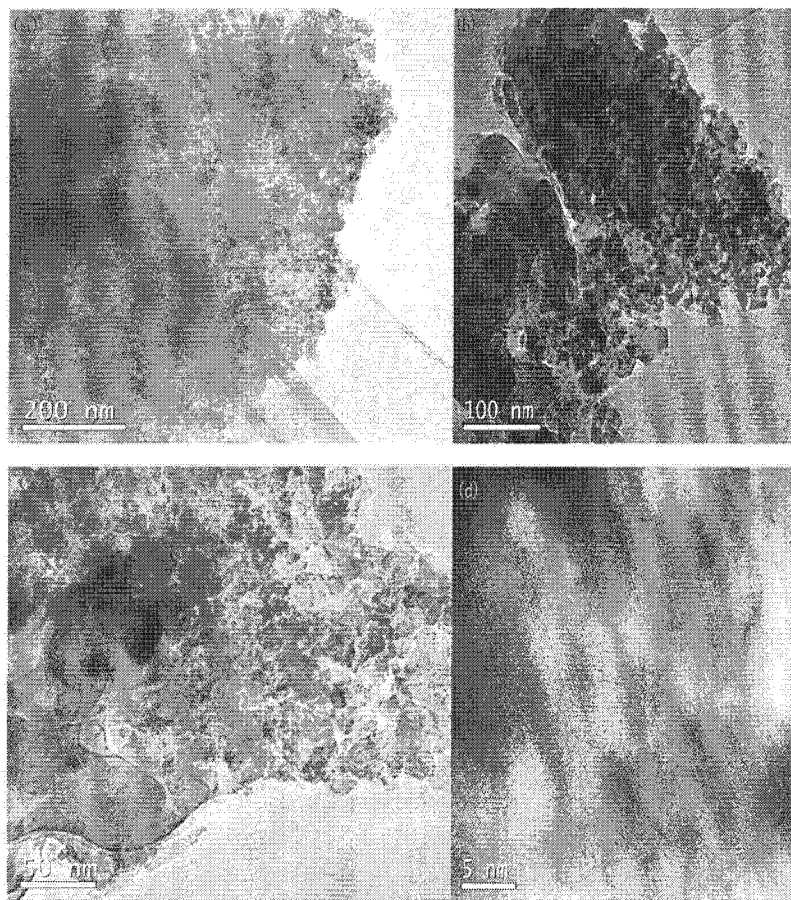


图 1

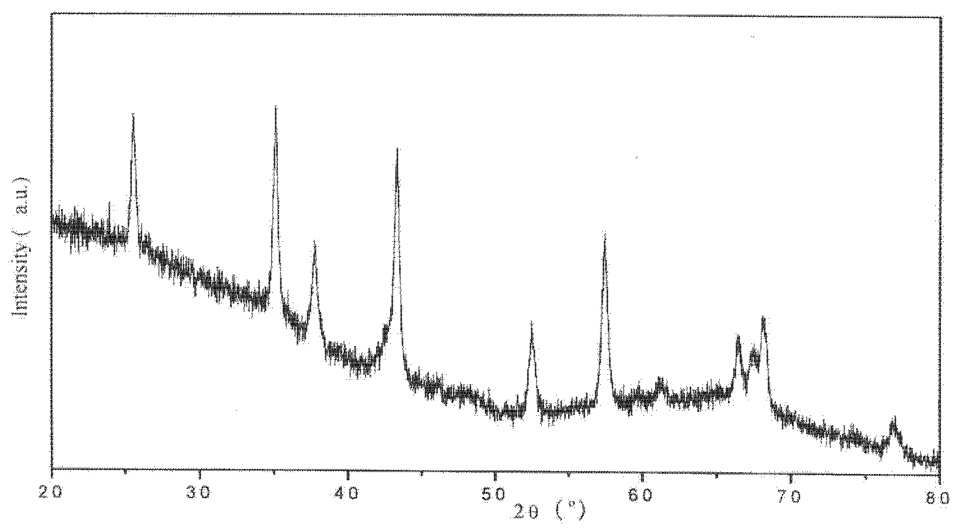


图 2

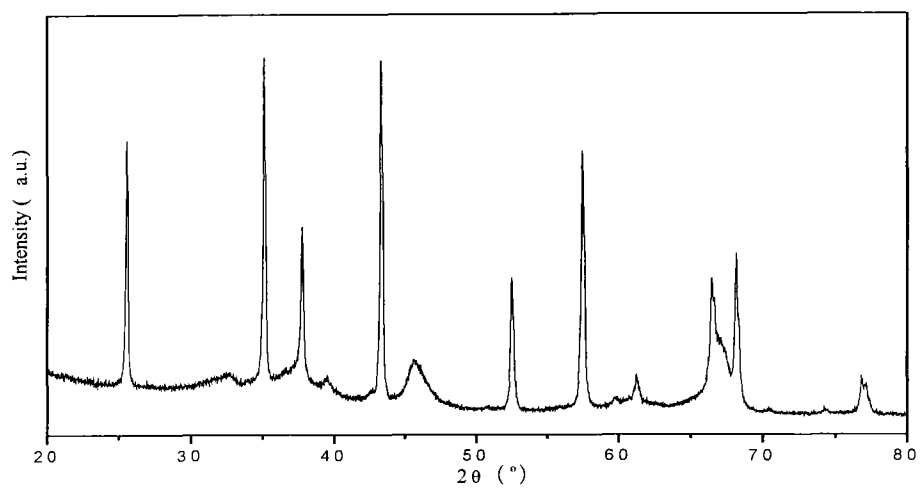


图 3

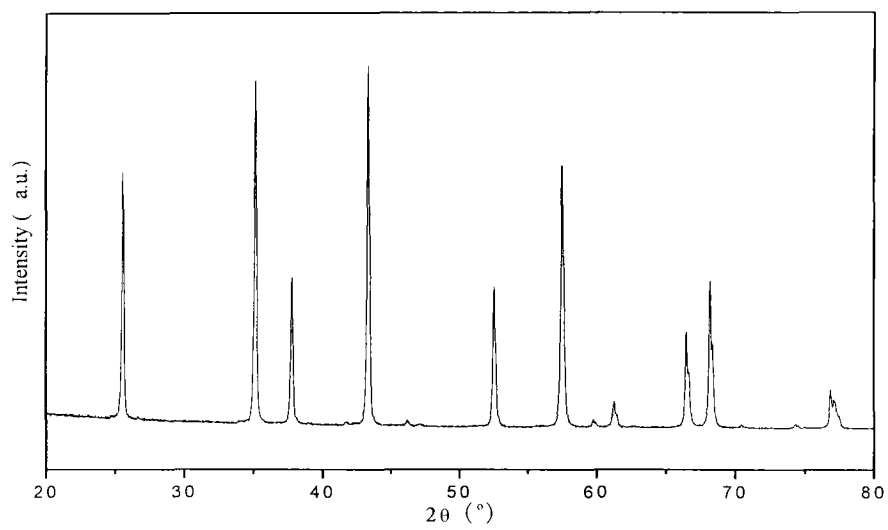


图 4