

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C01F 7/30 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200910044894.3

[43] 公开日 2009年6月24日

[11] 公开号 CN 101462757A

[22] 申请日 2009.1.5
[21] 申请号 200910044894.3
[71] 申请人 中国科学院上海硅酸盐研究所
地址 200050 上海市定西路 1295 号
[72] 发明人 温兆银 李 宁 吴相伟 张群喜
徐小刚 宋树丰

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 5 页

[54] 发明名称

纳米 Na - β - 氧化铝粉体的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及纳米 Na - β - 氧化铝粉体的制备方法，具体涉及化学法制备纳米 Na - β - 氧化铝粉体的方法，属于能源材料领域。本发明针对于固相法制备的粉体形状不规则，物料混合不均匀、反应温度高、时间长、合成产品纯度低、粒径大且分布不均匀等问题，采用柠檬酸作为络合剂，加入水溶性金属盐，获得溶胶和凝胶并进行热处理焙烧等，获得纳米 Na - β - 氧化铝粉体。该纳米粉体为颗粒状，粒径为 80 ~ 120nm，在 1100℃全部转相为 Na - β - 氧化铝相。

- 1、纳米 Na-β-氧化铝粉体的制备方法，包括下述步骤：
 - (1) 将水溶性铝盐、水溶性钠盐、水溶性锂盐与柠檬酸混合溶解于水中，调节溶液 pH 值在 3~5，搅拌获得溶胶；
 - (2) 将溶胶经干燥、预烧、热处理后获得纳米 Na-β-氧化铝粉体。
- 2、按权利要求 1 所述的纳米 Na-β-氧化铝粉体的制备方法，其特征在于，所述的水溶性铝盐为 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、水溶性钠盐包括 NaN_3 、 NaCOOCH_3 、 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ，水溶性锂盐包括 LiNO_3 、 LiCOOCH_3 、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ；
- 3、按权利要求 1 或 2 所述的纳米 Na-β-氧化铝粉体的制备方法，其特征在于，所述的水溶性铝盐、水溶性钠盐、水溶性锂盐按 $\text{Li}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 = (0.3 \sim 0.7) : (8.5 \sim 9.2) : (90.1 \sim 91.2)$ 比例配比。
- 4、按权利要求 1 或 2 所述的纳米 Na-β-氧化铝粉体的制备方法，其特征在于，所述的柠檬酸的物质的量：铝和钠和锂的离子总量 = 2~3。
- 5、按权利要求 1 或 2 所述的纳米 Na-β-氧化铝粉体的制备方法，其特征在于，控制溶液的金属离子总浓度为 0.02~0.5 mol/L。
- 6、按权利要求 1 或 2 所述的纳米 Na-β-氧化铝粉体的制备方法，其特征在于，选用氨水或 NaOH 调节 pH。
- 7、按权利要求 1 或 2 所述的纳米 Na-β-氧化铝粉体的制备方法，其特征在于，预烧条件为 300~500 °C 下加热 1~5 h；
- 8、按权利要求 1 或 2 所述的纳米 Na-β-氧化铝粉体的制备方法，其特征在于，热处理条件为 700~1200 °C 下加热 1~3 h。

纳米 Na-β-氧化铝粉体的制备方法

技术领域

本发明涉及纳米 Na-β-氧化铝粉体的制备方法，具体涉及化学法制备纳米 Na-β-氧化铝粉体的方法，属于能源材料领域。

技术背景

Na-β-氧化铝固体电解质具有较高的 Na 离子导电率，是钠硫电池以及多种电化学装置中的关键材料。目前制备该类材料的方法主要是固相反应法，该方法虽然工艺简单，生产成本低，设备投资小，但物料混合不均匀、反应温度高、时间长、合成产品纯度低、粒径大且分布不均匀。为了弥补固相法的缺点，人们尝试用金属醇盐溶胶-凝胶法、热等离子体等方法制备该材料。金属醇盐溶胶-凝胶法虽然可以使反应物组分在溶液中以分子级水平均匀混合，增大了组分接触反应表面积，加速了反应进程，降低了反应速度，但金属有机醇盐价格较贵，难以觅得，对人体有害，且反应介质需要有机溶剂，成本较高；而热等离子体法对设备的要求很高。以上方法虽然各有优点，但由于各自的缺陷限制了它们的实际应用。

发明内容

本发明的目的就是要探索出一种能制备具有好的烧结性能、混合均匀的纳米 Na-β-氧化铝粉体的方法。

本发明采用了柠檬酸络合法制备 Na-β-氧化铝纳米粉体，分别以水溶性铝盐 ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、水溶性钠盐 (NaNO_3 、 NaCOOCH_3 、 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的等) 以及水溶性锂盐 (LiNO_3 、 LiCOOCH_3 、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 等) 作为金属源，以 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (柠檬酸) 作为络合剂，以水作为反应介质。将按照 $\text{Li}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 = (0.3 \sim 0.7) : (8.5 \sim 9.2) : (90.1 \sim 91.2)$ 的比例将可溶性金属盐加入至去离子水中，柠檬酸的物质的量：金属离子总量 (M^{n+}) 为 2~3，控制溶液的金属离子总浓度为 0.02~0.5 mol/L，选用氨水、NaOH 调节 pH 范围为 3~5。其流程图见图 1。

这种方法实现了原料在分子级水平的混合，中间产物粒径小、活性高、易

反应，从而有效降低了合成反应温度，缩短了反应时间，有助于产品的烧结和材料性能的提高，显著降低了能源消耗；所使用的原料价格低廉，易得。

附图说明

图 1 为柠檬酸络合法制备纳米 Na-β-氧化铝粉体的流程图。

图 2 为传统固相法 1250 °C 煅烧 2 小时得到粉体的颗粒形貌，可以看出固相反应法所得粉体粒径大，分布不均匀且形状不规则。

图 3 为本发明中采用柠檬酸络合法制备前驱凝胶在 1200 °C 下处理 2h 后得到 Na-β-氧化铝粉体的微观形貌图，虽然有一定的团聚，但是粉体颗粒形状规则，粒径较小，小于 100 nm。

图 4 为本发明中采用柠檬酸络合法制备前驱凝胶在 700 °C 下反应 2h 后得到前驱粉体的微观形貌，可以看出所得粉体粒径大小约 70 nm 且分布均匀。

图 5 为采用固相法在 1200°C 下合成的粉体的 X 射线衍射图谱。

图 6 为本发明中采用柠檬酸络合法制备前驱凝胶在 1200 °C 下处理 2h 后得到 Na-β-氧化铝粉体的 X 射线衍射图谱。

图 7 为本发明中采用柠檬酸络合法制备前驱凝胶在 700 °C 下处理 2h 后得到前驱粉体的 X 射线衍射图谱

图 8 为本发明中采用柠檬酸络合法制备前驱凝胶在 1100 °C 下处理 2h 后得到 Na-β-氧化铝粉体的 X 射线衍射图谱

图 9 为本发明中分别以 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 为锂源和钠源，采用柠檬酸络合法制备前驱凝胶在 1200 °C 下处理 2h 后得到 Na-β-氧化铝粉体的 X 射线衍射图谱

图 10 为本发明中分别以 LiCOOCH_3 、 NaCOOCH_3 为锂源和钠源，采用柠檬酸络合法制备前驱凝胶在 1200 °C 下处理 2h 后得到 Na-β-氧化铝粉体的 X 射线衍射图谱

对比图 5~10，可以发现，采用柠檬酸络合法在 1100 °C 下即可获得 Na-β-氧化铝相；而传统的固相反应法则由于不能实现原料的均匀混合，因此即使在 1200 °C 下也没有得到 Na-β-氧化铝相，这说明了柠檬酸络合法由于实现了原料在分子级水平上的混合且由于原料及中间产物的活性高。

具体实施方式

以下通过具体比较实例说明本发明的技术效果，但并非仅局限于下述实例。

比较例 1

称取 α - Al_2O_3 , $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, LiC_2O_4 研磨混合 2 小时后, 将混合物加热至 1200°C 煅烧 2 小时得到粒径分布在 $0.4\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$ 的粉体, 微观形貌图见图 2。图 6 为其 XRD 图谱, 结果表明有粉体中主相仍然为 α - Al_2O_3 相, 只有少量 $\text{Na-}\beta$ -氧化铝相生成。说明传统的固相反应法在 1200°C 下不能合成 $\text{Na-}\beta$ -氧化铝粉体, 且粉体的粒径大, 分布不均匀; 烧结后不易得到致密的陶瓷。测量所得陶瓷在 200°C 下电导率为 $0.017\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

实施例 1

称取 $32.9803\text{g Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 0.347g LiNO_3 , 2.972g NaNO_3 , 分别溶解于蒸馏水中, 再将各个溶液混合搅拌得到含 Li^+ , Na^+ 和 Al^{3+} 的混合溶液。再按照 $\text{M}^{n+}:\text{柠檬酸}=2:1$ (摩尔比), 称量 46.189g 柠檬酸, 溶解在蒸馏水中。将含各种金属离子的溶液缓慢滴入柠檬酸溶液中, 并不断搅拌, 用氨水调节 $\text{pH}=3$, 在 60°C 下蒸发溶剂直至形成透明溶胶; 将溶胶在 90°C 干燥 12h 形成凝胶, 再在 150°C 下干燥, 凝胶蓬松成海绵状。将将蓬松的凝胶在 500°C 下预烧 4h 后, 在 1200°C 热处理 2h , 最终得到 $\text{Na-}\beta$ -氧化铝纳米粉体, 其微观形貌图见图 3。测量所得陶瓷在 200°C 下电导率为 $0.012\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

实施例 2

称取 $32.9803\text{g Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 0.347g LiNO_3 , 2.972g NaNO_3 , 分别溶解于蒸馏水中, 再将各个溶液混合搅拌得到含 Li^+ , Na^+ 和 Al^{3+} 的混合溶液。再按照 $\text{M}^{n+}:\text{柠檬酸}=3:1$ (摩尔比), 称量 69.283g 柠檬酸, 溶解在蒸馏水中。将含各种金属离子的溶液缓慢滴入柠檬酸溶液中, 并不断搅拌, 用氨水调节 $\text{pH}=3$, 在 60°C 下蒸发溶剂直至形成透明溶胶; 将溶胶在 90°C 干燥 12h 形成凝胶, 再在 150°C 下干燥, 凝胶蓬松成海绵状。将将蓬松的凝胶在 350°C 下预烧 2h 后, 在 1200°C 热处理 2h , 最终得到 $\text{Na-}\beta$ -氧化铝纳米粉体。

实施例 3

称取 $32.9803\text{g Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 0.347g LiNO_3 , 2.972g NaNO_3 , 分别溶解于蒸馏水中, 再将各个溶液混合搅拌得到含 Li^+ , Na^+ 和 Al^{3+} 的混合溶液。再按照 $\text{M}^{n+}:\text{柠檬酸}=2:1$ (摩尔比), 称量 46.189g 柠檬酸, 溶解在蒸馏水中。

将含各种金属离子的溶液缓慢滴入柠檬酸溶液中，并不断搅拌，用氨水调节 $\text{pH}=3$ ，在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下蒸发溶剂直至形成透明溶胶；将溶胶在 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥 12h 形成凝胶，再在 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥，凝胶蓬松成海绵状。将蓬松的凝胶在 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下预烧 1h 后，在 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理 2h，最终得到纳米前驱粉体，其微观形貌图见图 4。

实施例 4

称取 $32.9803\text{ g Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ， 0.347 g LiNO_3 ， 2.972 g NaNO_3 ，分别溶解于蒸馏水中，再将各个溶液混合搅拌得到含 Li^+ ， Na^+ 和 Al^{3+} 的混合溶液。再按照 M^{n+} ：柠檬酸=2：1(摩尔比)，称量 46.189 g 柠檬酸，溶解在蒸馏水中。将含各种金属离子的溶液缓慢滴入柠檬酸溶液中，并不断搅拌，用氨水调节 $\text{pH}=3$ ，在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下蒸发溶剂直至形成透明溶胶；将溶胶在 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥 12h 形成凝胶，再在 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥，凝胶蓬松成海绵状。将蓬松的凝胶在 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下预烧 3h 后，在 $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理 1h。其 XRD 图谱如图 8，结果表明，虽然特征峰不尖锐，但是此时主相已经为 $\text{Na-}\beta$ -氧化铝相。

实施例 5

称取 $32.9803\text{ g Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ， $0.255\text{ g Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ， $1.1718\text{ g Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ，分别溶解于蒸馏水中，再将各个溶液混合搅拌得到含 Li^+ ， Na^+ 和 Al^{3+} 的混合溶液。再按照 M^{n+} ：柠檬酸=2：1(摩尔比)，称量 46.189 g 柠檬酸，溶解在蒸馏水中。将含各种金属离子的溶液缓慢滴入柠檬酸溶液中，并不断搅拌，用氨水调节 $\text{pH}=3$ ，在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下蒸发溶剂直至形成透明溶胶；将溶胶在 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥 12h 形成凝胶，再在 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥，凝胶蓬松成海绵状。将将蓬松的凝胶在 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下预烧 4h 后，在 $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理 2h，其 XRD 图谱如图 9。

实施例 6

称取 $32.9803\text{ g Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ， 0.332 g LiCOOCH_3 ， 2.868 g NaCOOCH_3 ，分别溶解于蒸馏水中，再将各个溶液混合搅拌得到含 Li^+ ， Na^+ 和 Al^{3+} 的混合溶液。再按照 M^{n+} ：柠檬酸=2：1(摩尔比)，称量 46.189 g 柠檬酸，溶解在蒸馏水中。将含各种金属离子的溶液缓慢滴入柠檬酸溶液中，并不断搅拌，用氨水调节 $\text{pH}=3$ ，在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下蒸发溶剂直至形成透明溶胶；将溶胶在 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥 12h 形成凝胶，再在 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥，凝胶蓬松成海绵状。将将蓬松的凝胶在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下预烧 4h 后，在 $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理 1h，其 XRD 图谱如图 10。

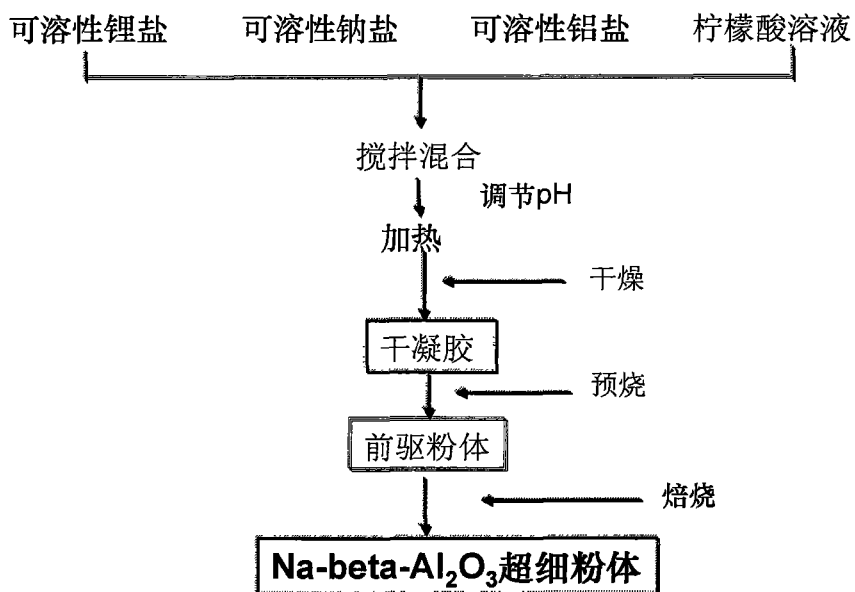


图 1

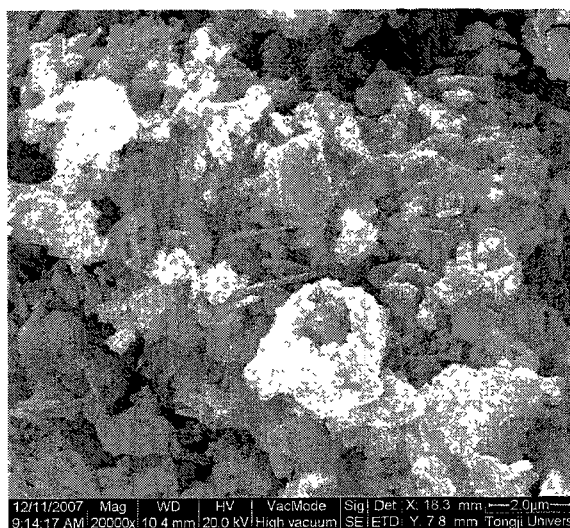


图 2

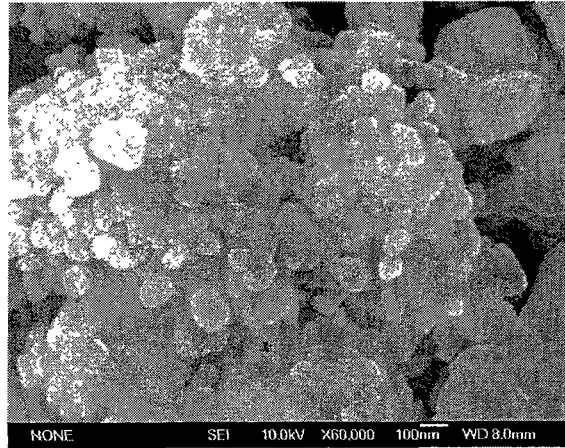


图 3

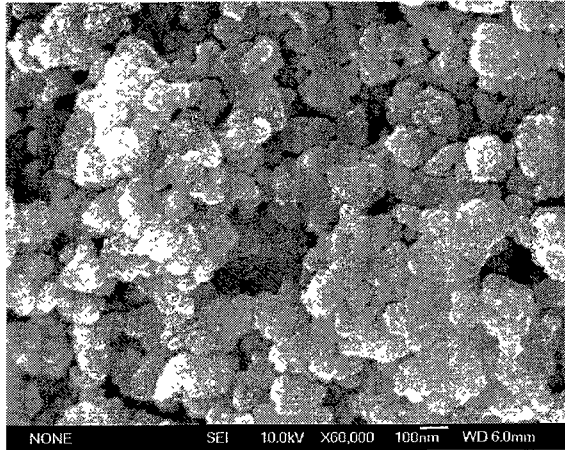


图 4

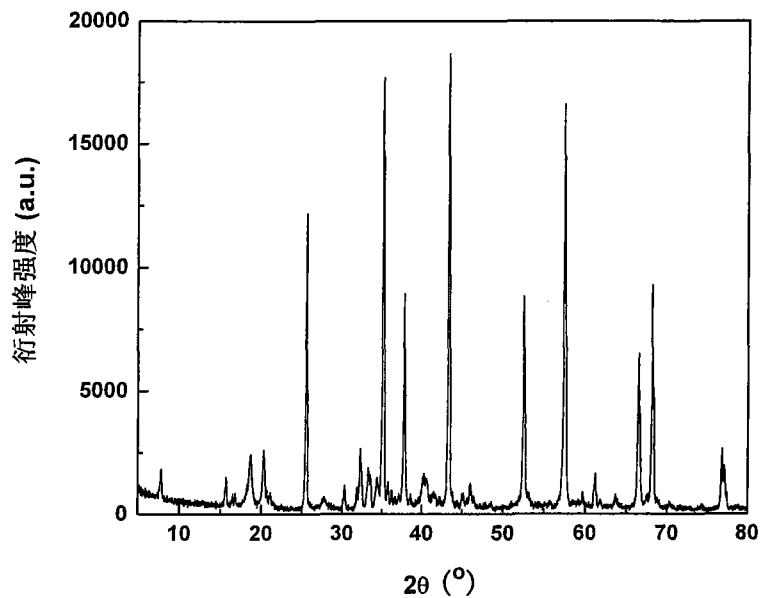


图 5

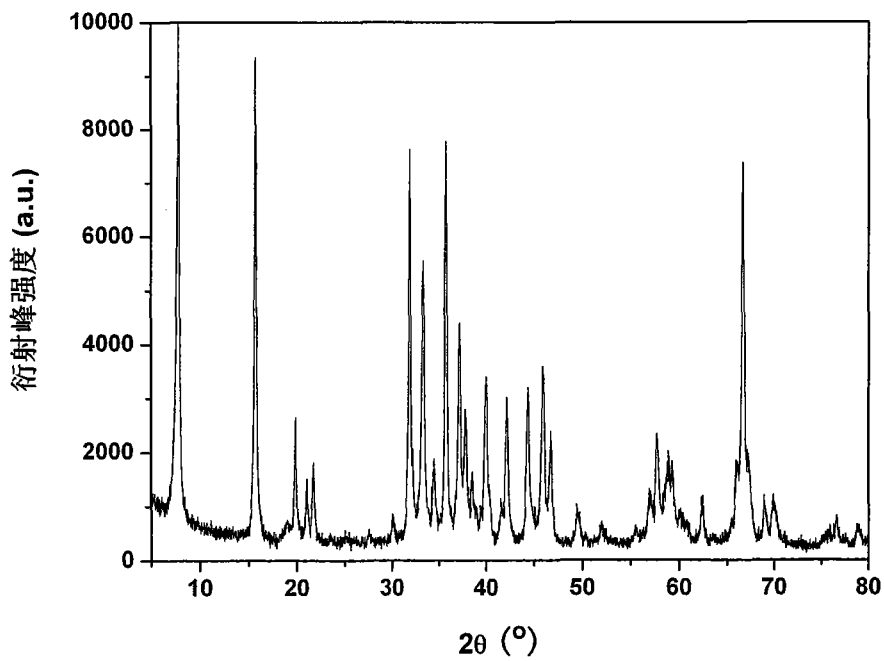


图 6

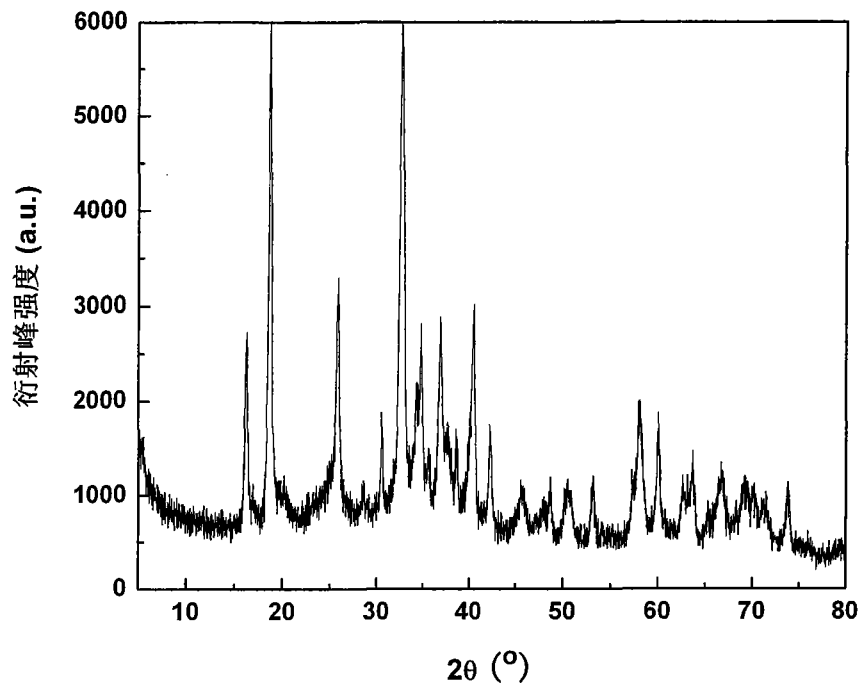


图 7

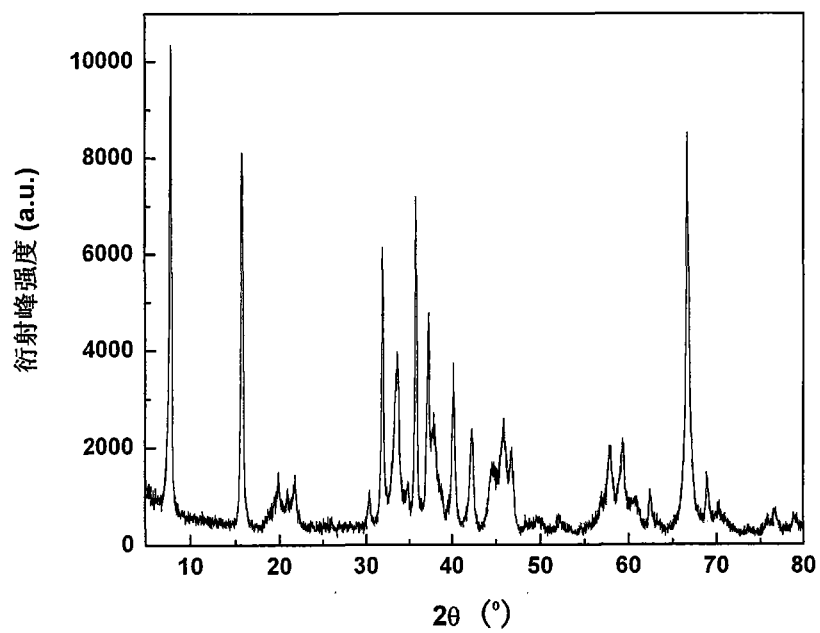


图 8

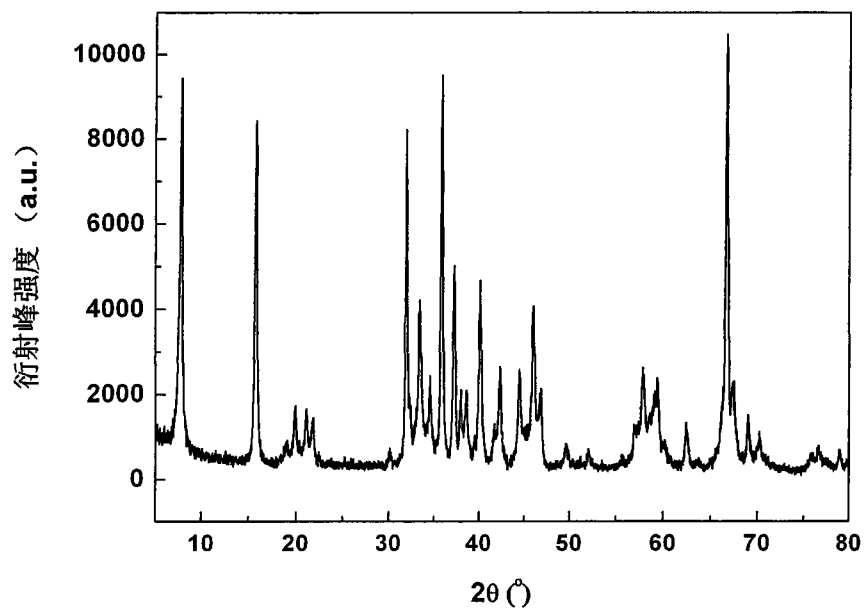


图 9

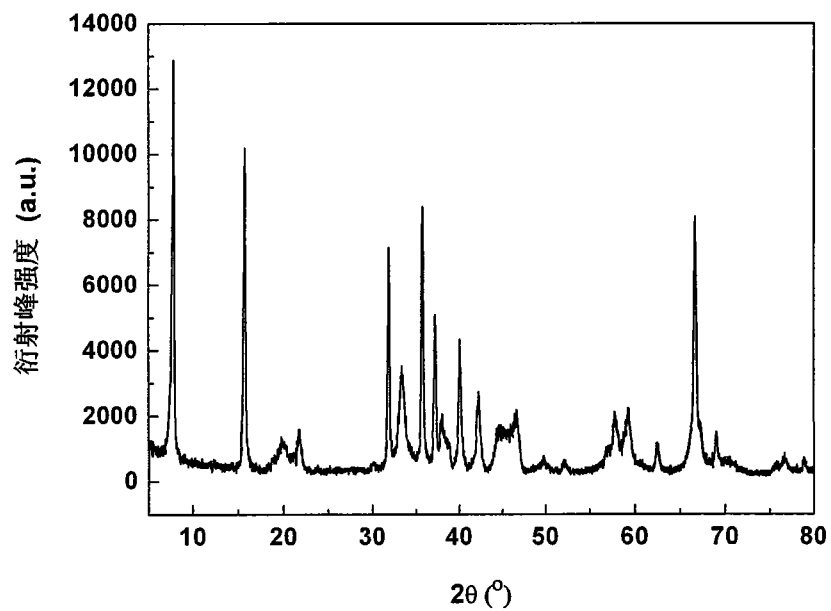


图 10