



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 92104368.6

[51]Int.Cl⁶

C01F 7/42

[45]授权公告日 1996年11月6日

[24]颁证日 96.9.21

[21]申请号 92104368.6

[22]申请日 92.6.6

[73]专利权人 中国科学院固体物理研究所

地址 230031安徽省合肥市1129信箱

[72]发明人 牟季美 张立德 袁志聪

[74]专利代理机构 中国科学院合肥专利事务所

代理人 周国城

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 尺寸可控纳米、亚微米级氧化铝粉的制备方法

[57]摘要

本发明是尺寸可控纳米、亚微米级氧化铝粉的制备方法。

首先将纯铝片或屑放入 0.5%氯化汞水溶液中活化一分钟后取出,再放入蒸馏水中水解,然后倒出溶胶在高温下干燥,最后再把凝胶置于更高温度下热处理。

本发明的特点是先活化,再水解,并且可以放在 0.1%的硫酸铝 $Al_2(SO_4)_3$ 水溶液中水解,最后用高温热处理来控制氧化铝纳米颗粒的尺寸和相。

用本发明方法制备出的纳米级氧化铝粉,有着广阔的应用前景,可作荧光材料、湿电材料,在化学工业上,可用作过滤器、分离器、高纯气体的纯化等。

权 利 要 求 书

1. 一种尺寸可控纳米级和亚微米级氧化铝的制备方法, 其特征在于: 将纯铝片或屑放入0.5%的氯化汞(HgCl_2)水溶液中活化一分钟, 再放入温度为10-35℃的蒸馏水中水解40-60分钟, 生成 AlOOH 溶液, 倒出溶胶加温到110℃干燥, 形成白色的 AlOOH 凝胶, 再于500℃高温下加热, 得到8-15nm的氧化铝粉($\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$); 热处理600℃4小时, 形成($\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$); 热处理1000℃4小时, 形成 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; 热处理1200℃4小时, 形成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

2. 一种尺寸可控纳米级和亚微米级氧化铝的制备方法, 其特征在于: 将纯铝片或屑放入0.5%的氯化汞水溶液中活化一分钟取出, 再放入0.1%至1%的硫酸铝 $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$ 水溶液中反应20-30小时, 取出 AlOOH 溶胶, 经360-380℃干燥, 再经600℃加热4小时获得纳米(15-40nm)氧化铝粉($\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$); 热处理800℃4小时, 形成 $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$; 1000℃4小时, 形成 $\gamma + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{残余}\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$; 1200℃4小时, 形成 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

3. 如权利要求1或2所述的制备方法, 其特征在于铝的纯度为99.5-99.999%。

尺寸可控纳米、亚微米级氧化铝粉的制备方法

本发明涉及氧化铝超细粉的制备方法。

粒度小于 $0.1\mu\text{m}$ 的粉末一般称为超细粉，是近年来才发展起来的新材料，虽然尚处于研究、开发阶段，但已显示出广泛的用途和特优的效果。

目前，已制成的超细粉有金属超细粉如Fe、Co、Ni等；还有氧化物超细粉如 SiO_2 、 ZrO_2 、 BaTiO_3 等。

本发明是氧化铝(Al_2O_3)超细粉的制备方法。

据检索，到目前为止，国内外都只有微米和亚微米级氧化铝粉的制备方法。

如，美国2,872,096号专利，是把金属铝片加上微量铁，使之在氯化汞(HgCl_2)的水溶液(蒸馏水)中进行反应，得到微米级的氧化铝粉。

而美国3,042,628号专利，是把纯度为99.9%的铝放入氯化汞(HgCl_2)蒸馏水中反应，反应时间8—96小时，温度 $27-65^\circ\text{C}$ ，得到颗粒 <325 目的氧化铝。

还有一件2604083号德国专利，是把纯铝金属用稀盐酸清洗后放入传送带，送到蒸馏水中，再放入氯化汞(HgCl_2)溶液中进行水解，水解温度 $80-100^\circ\text{C}$ ，制出 $<1\mu\text{m}$ 的氧化铝粉。

但飞速发展的科学技术和实际需要，要求能制备出更精细的粉末。

本发明的目的，不仅是要制备纳米的氧化铝粉，而是根据需要制备出尺寸可控的纳米级和亚微米级的氧化铝粉。

本发明的制备方法：

1、控制制备条件来获得不同尺寸的氧化铝粉。

a. $\sim 10\text{nm}$ ($8-15\text{nm}$)氧化铝粉的制备首先将纯度为99.5-99.999%的铝片或铝屑，放入0.5%的氯化汞(HgCl_2)水溶液中活化一分钟后取出，再放入温度为 $10-35^\circ\text{C}$ 的蒸馏水中水解40—60分钟，然后倒出水解后的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶胶，使之在 110°C 温度内干燥后形成白色的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 凝胶，最后在 500°C 高温下脱水、干燥，即成 $8-15\text{nm}$ 的氧化铝粉。

b. $\sim 30\text{nm}$ ($15-40\text{nm}$)氧化铝粉的制备

将纯度为99.5-99.999%的纯铝片或铝屑放入0.5%的氯化汞(HgCl_2)水溶液中活化一分钟后取出，再放入0.1%的硫酸铝($\text{Al}_2[\text{SO}_4]_3$)水溶液中反应20—30小时，取出溶胶 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 再经 $360-380^\circ\text{C}$ 干燥，形成薄水铝矿，最后在 600°C 加热4小时，获得氧化铝粉。

c. 小于1 μm (几百nm) 的氧化铝粉的制备

将纯度为99.5-99.999%的铝片或铝屑放入0.5%的氯化汞 (HgCl_2) 水溶液中活化一分钟后取出, 再放入温度为25-35 $^\circ\text{C}$ (室温) 的蒸馏水中水解, 倒出水解后的溶胶 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 使之在380 $^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ 下烘烤2小时, 然后放在600 $^\circ\text{C}$ 加热4小时, 便获得亚微米级氧化铝粉。

2、通过热处理来改变纳米氧化铝颗粒尺寸和相。

通过方法a获得的 8~15nm的原始纳米氧化铝粉为 η 相, 还有少量的纳米级薄水铝矿的残余金属铝, 经600-800 $^\circ\text{C}$ 热处理4小时后, 纳米氧化铝粉为 η 相, 颗粒尺寸为10-20nm; 经1000 $^\circ\text{C}$ 热处理4小时, 纳米氧化铝粉为 $\gamma + \alpha$ 相, 颗粒尺寸为50-60nm; 经1200 $^\circ\text{C}$ 加热4小时, 纳米氧化铝粉为 α 相, 颗粒尺寸为~80nm。

通过方法b获得的~30nm的原始纳米粉为薄水铝矿, 经600-800 $^\circ\text{C}$ 热处理4小时, 获纳米氧化铝粉为 η 相, 颗粒尺寸不变; 加热到1000 $^\circ\text{C}$ 热处理4小时, 纳米氧化铝为 $\gamma + \alpha$ 相, 颗粒尺寸仍为~30nm, 当加热到1200 $^\circ\text{C}$ 热处理4小时纳米氧化铝为 α 相, 颗粒度为~105nm。

详见下表:

原始粉	600 $^\circ\text{C}$ 4小时	800 $^\circ\text{C}$ 4小时	1000 $^\circ\text{C}$ 4小时	1200 $^\circ\text{C}$ 4小时
~8nm- η Al_2O_3 +残余铝	~10nm η - Al_2O_3	~20nm η - Al_2O_3	γ - Al_2O_3 + Al_2O_3 +残余 η - Al_2O_3	α - Al_2O_3
~15nm η +少量薄水 Al 矿 ($\text{Al}(\text{OH})_3$)	~15nm η	~20nm η	50-60nm $\gamma + \alpha$ +残余 η	80nm α
~30nm 薄水 Al 矿	~30nm η	~30nm η	~30nm+少量 ~100nm $\gamma + \alpha$ +残余 η	~105nm α

本发明的颗粒尺寸由电镜和X光检测, 相是用X光粉末衍射光进行鉴定。

本发明与已有制备微米和亚微米级粉体方法相比, 有已下特点:

1、制备出纳米级氧化铝粉体，而且尺寸可控；

2、水解方式不同，已有技术是将铝屑放在氯化汞（ HgCl_2 ）水溶液中进行水解，发明则是将经氯化汞（ HgCl_2 ）活化后的铝片或铝屑放入蒸馏水中或含有 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的蒸馏水中进行水解。

3、本发明的水解温度偏低， $10-35^\circ\text{C}$ ，基本在室温下进行，易于操作。

4、本发明的方法a的水解时间短。

5、本发明的方法b的水解，是在加了硫酸铝 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的水溶液中进行的，这不仅使获得的粉体不易成团，也不易长大，从而达到控制粉体颗粒长大的目的，而且铝的水解完全（24小时全部水解）产粉量大。

6、本发明通过很宽的温度范围的热处理， $600-1200^\circ\text{C}$ 来获得纳米态下的不同颗粒度和不同相的氧化铝粉。

实施例1：

取20克铝片，总面积为2000平方厘米，剪成1cm宽的小条放入0.5%的氯化汞水溶液中（800cc蒸馏水加4克 HgCl_2 ），活化一分钟，温度为室温（ $\sim 25^\circ\text{C}$ ），取出后放入800cc硫酸铝（ $\text{Al}_2[\text{SO}_4]_3$ ）水溶液中1%的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 水溶液，经24小时水解，取出溶胶，再经 $380^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ 约20分钟后获得55克薄水铝矿，再经 600°C 保温4小时后获得约30克 η 相的氧化铝（ Al_2O_3 ）粉，颗粒度为 $\sim 30\text{nm}$ 。如果用一公斤铝片，用本发明方法可得到约1.5公斤的氧化铝纳米粉。

实施例2：

取20克铝片，总面积为2000平方厘米，剪成约1cm宽的小条放入0.5%的 HgCl_2 水溶液中（800CC的蒸馏水加4克 HgCl_2 ），在温度为 25°C 时，活化一分钟后，取出放入800cc蒸馏水中水解约60分钟，取出溶胶，经 110°C 干燥约20分钟后再在 500°C 下加热25分钟，即获得 η 相的氧化铝粉，颗粒 $\sim 10\text{nm}$ ，粉末净重25克。

以同样工艺，可以扩大生产。

本发明纳米级氧化铝粉，为开辟新型荧光材料提供了新途径；

本发明氧化铝纳米粉，可以作为湿电材料开辟灵敏度高的湿敏传感器、湿度计；

本发明纳米级氧化铝粉块体材料的密度，仅为传统 Al_2O_3 的60-70%，纳米级的孔洞约占30-40%，这种条孔材料将可以广泛应用于化学工业、食品工业、药品工业等。另外在陶瓷扩散器、高纯气体的纯化等方面，纳米氧化铝轻烧烧结体（片）是最有前途的。