

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B22F 9/04

B22F 9/20 C22B 5/02

C22C 1/04 C22F 1/04

C01F 7/02 C01G 25/02

C01G 57/00



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99806080.1

[45] 授权公告日 2003 年 10 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 1123415C

[22] 申请日 1999.5.17 [21] 申请号 99806080.1

[30] 优先权

[32] 1998.5.15 [33] AU [31] PP3557

[86] 国际申请 PCT/AU99/00368 1999.5.17

[87] 国际公布 WO99/59754 英 1999.11.25

[85] 进入国家阶段日期 2000.11.13

[71] 专利权人 先进纳诺技术有限公司

地址 澳大利亚西澳大利亚

[72] 发明人 P·G·麦克考密克 都筑拓也

审查员 杨永红

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

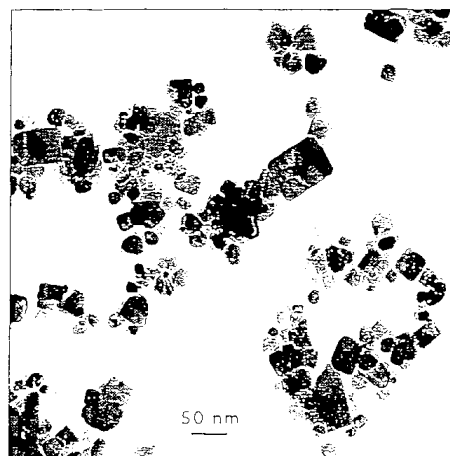
代理人 白益华

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 2 页

[54] 发明名称 超细粉末的制造方法

[57] 摘要

本发明涉及由 1-200 纳米的单颗粒组成的超细粉末的制造方法，它以机械研磨两种或多种非反应性粉末为基础。该方法包括将合适的前体金属化合物与非反应性相控稀释剂进行机械研磨，该机械研磨在机械活化过程中，会产生均匀分散于稀释剂相内的金属化合物纳米级颗粒形式的混合物微细结构。对经研磨的粉末再进行热处理，使前体金属化合物的纳米级颗粒转变成所要求的金属氧化物相。另外，前体金属化合物本身可以是氧化物相，它具有所需的研磨性能，以致与稀释剂一起研磨时可形成纳米颗粒。除去稀释剂相后，留下的就是要求的金属氧化物相的纳米级颗粒所构成的超细粉末。该方法通过控制机械活化和热处理的参数，就可便利地对超细粉末的粒度和粒度分布在很大程度上进行控制。



ISSN 1008-4274

1. 制造超细粉末的方法，该方法包括：

5 将合适的前体金属化合物与一种非反应性稀释剂相的混合物进行机械研磨，该研磨通过机械活化过程将混合物的微细结构转变成均匀分散于稀释剂相中的金属化合物的纳米级颗粒形式；

对经研磨的粉末进行热处理，将金属化合物的纳米级颗粒转变成所要求的金属氧化物相；

10 除去稀释剂相，留下所述的金属氧化物相的纳米级颗粒呈超细粉末的形式。

2. 制造超细粉末的方法，该方法包括：

提供一种合适的前体金属化合物，将其热处理转变成所要求的金属氧化物相；

15 将该所要求的金属化合物相与一种非反应性稀释剂相的混合物进行机械研磨，该研磨通过机械活化过程将混合物的微细结构转变成均匀分散于稀释剂相中的所要求金属氧化物相的纳米级颗粒形式；

除去稀释剂相，留下所述的所要求的金属氧化物相的纳米级颗粒呈超细粉末的形式。

20 3. 如权利要求 1 或 2 所述的超细粉末的制造方法，其中所述的超细粉末中包含粒度范围为 1—200 纳米的颗粒。

4. 如权利要求 3 所述的超细粉末的制造方法，其中所述的超细粉末中包含粒度范围为 1—50 纳米的颗粒。

25 5. 如权利要求 3 所述的超细粉末的制造方法，其中所述的热处理步骤在足够低的温度下进行，使金属氧化物相的晶粒生长减至最小程度，由此控制粒度。

6. 如权利要求 5 所述的超细粉末的制造方法，其中所述的热处理步骤是在 300—850℃ 温度下焙烧，来控制粒度。

30 7. 如权利要求 3 所述的超细粉末的制造方法，其中选择所述前体金属化合物，使其硬度足够低，以确保机械研磨期间能发生颗粒的变形和破碎，使得形成由嵌埋在稀释剂相内金属化合物的隔离的纳米颗粒组成的纳米复合结构。

8. 如权利要求 7 所述的超细粉末的制造方法, 其中选择所述前体金属化合物, 使其硬度为 1—5 莫氏硬度。

9. 如权利要求 8 所述的超细粉末的制造方法, 其中所述的金属化合物是氢氧化物、碳酸盐、硫酸盐、氯化物或在空气中受热分解会形成金属氧化物的其它化合物, 稀释剂是一种不与所述金属化合物反应、加热时不易蒸发而且容易溶于溶剂的盐。

10. 如权利要求 9 所述的超细粉末的制造方法, 其中所述前体金属化合物选自氢氧化铈 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 、氯化氧化锆 ZrOCl_2 、碳酸铈 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 、碳酸锌 $\text{ZnCO}_3 \cdot 2\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、氢氧化铝 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、碳酸钡 BaCO_3 、二氧化钛 TiO_2 、碱式碳酸锌 $\text{ZnCO}_3 \cdot 2\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、氯化锡 SnCl_2 、硫酸铝 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和硫酸钛氧 TiOSO_4 。

11. 如权利要求 3 所述的超细粉末的制造方法, 其中所述的稀释剂相的加入量相对于金属化合物相来说应当是足量的, 使得稀释剂的体积分数足够大, 以致于在研磨期间形成的金属化合物的纳米级颗粒完全作为隔离的颗粒嵌埋在稀释剂相中。

12. 如权利要求 11 所述的超细粉末的制造方法, 其中所述的稀释剂相的体积分数超过 80%, 确保纳米级颗粒的完全隔离。

13. 如权利要求 12 所述的超细粉末的制造方法, 其中所述的稀释剂相选自 NaCl 、 CaCl_2 、 MgCl_2 、 Na_2SO_4 、 Na_2CO_3 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaO 和 MgO 。

14. 如权利要求 7 所述的超细粉末的制造方法, 其中所述的除去稀释剂相的步骤包括将纳米复合结构物置于合适的溶剂中, 该溶剂可选择性地除去稀释剂相, 而不与金属氧化物相反应。

15. 如权利要求 14 所述的超细粉末的制造方法, 其中所述的稀释剂相是 NaCl , 合适的溶剂是蒸馏水。

16. 如权利要求 3 所述的超细粉末的制造方法, 其中所述的前体金属化合物是具有合适机械性质, 能在与稀释剂相一起研磨期间形成所要求的金属氧化物相的纳米级颗粒的金属氧化物相。

17. 如权利要求 3 所述的超细粉末的制造方法, 其中所述的前体金属化合物是许多金属化合物中的一种, 该金属化合物在与稀释剂相一起研磨时, 能形成由嵌埋在稀释剂相内的金属化合物相的隔离的纳米颗粒组成的纳米复合结构。

超细粉末的制造方法

5 发明的领域

本发明涉及超细粉末的制造方法，具体涉及(虽然并不限于)由 1—200 纳米粒度的单颗粒组成的超细粉末的制造方法。

发明的背景

10 超细粉末具有很大的潜力，可应用于宽广的范围，包括催化剂、磁性记录介质、光电材料、磁性流体和复合材料。超细金属粉末已经可以由物理方法例如蒸汽沉积和喷射来制备，质量很高，即表面清洁，并且粒度分布均匀。然而，这些粉末的工业用途受到产率低和成本高的限制。目前正在研究另外的化学制造方法例如热分解和沉淀，来制备许多种粉末。化学方法能够提供
15 大量工业上应用的陶瓷粉末。然而，除了贵金属外，化学方法通常不用于制造金属粉末。

机械活化已被用来制造粒度一般为 0.2-2 微米的细粉末。一种由机械活化制造粉末的方法是在美国专利 No. 3, 591, 362 中描述的机械合金化方法，采用该方法，是在高能球磨机中研磨粉末混合物，就可由纯原料制成合金。在
20 研磨期间，颗粒成分经受与磨球的反复碰撞，颗粒就发生变形、接合和破碎，会导致微细结构的变化和组成的改变，形成纳米微晶或无定形的合金。

使用机械活化制成细粉末的另一个例子，如美国专利 5, 328, 501 所述，是机械化学还原方法。该方法是使可还原的金属化合物与一种还原剂在高能球磨机内的研磨过程中发生机械活化化学还原，精制成金属合金和复合的粉
25 末。在研磨期间，通过球/反应物碰撞现象而赋予反应物的能量会引起反应物颗粒发生反复的接合和破碎。结果在接合界面处发生氧化/还原反应，此时不需高温或熔化就能提高本征反应速率，从而加快了其反应动力学。

国际申请 PCT/AU96/00539 描述了粒度小于 50 纳米的超细粉末的制造方法。该方法采用金属化合物与合适的反应剂之间的一种机械活化化学反应，
30 发生在机械研磨过程中或随后的经研磨粉末的热处理期过程中。在机械活化

时，形成了由纳米相物质位于副产物相基质中的纳米级颗粒这种复合结构。
除去副产物相后就可得到所要求材料的纳米颗粒。

上述的现有技术要求原料粉末之间发生机械活化化学反应，才能形成纳米级颗粒。主要成分之间不发生化学反应的机械研磨方法，尚未知道会形成
5 含有大量颗粒粒度小于 50 纳米的粉末。例如，已经知道超细研磨方法例如碾磨对制造平均粒度小至大约 500 纳米的粉末是有效的。然而，要获得更小的粒度通常需要很长时间的研磨和很多能量，所以受到经济方面考虑的限制。产品的沾污也是一个问题。另外，被人们广泛接受的是所谓“极限粒度”的存在，会将能通过研磨而获得的实际最小粒度限制在大于 100 纳米，认为与
10 采用的球磨机类型无关。

发明的概述

本发明涉及一种制造超细粉末的新方法，它以机械研磨两种或多种非反应性粉末为基础。本发明的方法基于这样的发现：能够利用多相体系的机械
15 研磨，提供一种改进的成本较低的制造超细粉末的方法。

在本发明说明书的全文，使用的“含有”一词包括这样的意思：在具体限定或描述的特征或步骤中可以包括在本发明中未被明显限定或理解的其他特性和/或步骤。这些其他特征和/或步骤可以包括哪些内容，会在阅读整个说明书后不难知道的。

20 根据本发明的一个方面，提供了一种制造超细粉末的方法，该方法包括：
将合适的前体金属化合物与一种非反应性稀释剂相的混合物进行机械研磨，该研磨通过机械活化过程将混合物的微细结构转变成均匀分散于稀释剂相中的金属化合物的纳米级颗粒形式；

对经研磨的粉末进行热处理，将金属化合物的纳米级颗粒转变成所要求的
25 的金属氧化物相；

除去稀释剂相，留下所述的金属氧化物相的纳米级颗粒呈超细粉末的形式。

根据本发明的另一方面，提供了超细粉末的一种制造方法，该方法包括：

提供一种合适的前体金属化合物，将其热处理转变成所要求的金属氧化
30 物相；

将该金属氧化物相与一种非反应性稀释剂相的混合物进行机械研磨，该

研磨通过机械活化过程将混合物的微细结构转变成均匀分散于稀释剂相中的所要求金属氧化物相的纳米级颗粒形式；

除去稀释剂相，留下所述的所要求的金属氧化物相的纳米级颗粒，呈超细粉末的形式。

- 5 上述并贯穿于说明书其他部分中的“超细粉末”一词，是指单个分散的纳米级颗粒构成的粉末，包括粒度范围为 1—200 纳米或更一般地为 10—100 纳米的粉末颗粒。

在本发明的一个优选方式中，机械研磨和活化在机械研磨机例如球磨机中进行。利用施加机械能量，使得一般为钢球或陶瓷球的研磨介质与进料在
10 球磨机中保持连续的相对运动状态，当在球-料-球和球-料-衬的碰撞过程中进料所承受的能量大到一定程度就会发生机械活化。

在说明书的其他部分，讲到的机械活化是指在球磨机中进行的。该类球磨机的例子有碾磨机、盘旋球磨机、塔式球磨机、行星式球磨机、振动球磨机和依靠重力型的球磨机。

- 15 将会认识到，机械活化也可以用球磨以外的任何合适方式实现。例如机械活化也可以采用喷射磨机、棒磨机、辊磨机或压碎机来实现。在机械活化时，球-粉的碰撞行为会使粉末颗粒变形和破碎。相叠颗粒的冷接合发生于先前破碎所形成的界面之间。变形、破碎和接合的竞争性过程在研磨期间会一直继续着，最终导致微细结构的变化。当机械活化时发生的微细结构变化自然
20 取决于构成粉末的机械性质，但只要进行充分的研磨，通常就会形成纳米级微细结构。具有较低硬度的粉末混合物的机械活化，会在研磨的较早阶段形成一种复合层结构。每次球/粉的碰撞行为都能够看作是微观的锻压，使颗粒展平为层状，当达到足够大的应变时，这些层就会破碎。接合和聚结的特性应当取决于各种粉末的相对硬度。进一步研磨时，颗粒微细结构就变化成
25 由两种起始相的 1—20 纳米粒度的颗粒混合物组成的纳米复合结构。机械研磨也能够引起各个粉末相的无序化和无定形化。对于形成纳米级混合物，构成成分粉末的延展性不是必需的。

- 机械活化之后，对研磨过的粉末进行热处理，使金属化合物热分解成氧化物相，产生气体例如 H_2O 、 CO_2 和 SO_3 。在热分解步骤期间，在金属化合物与
30 稀释剂相之间不发生反应。为了得到尽可能小的粒度，热分解温度应足够低，避免金属氧化物相的晶粒长大。

除去稀释剂相的步骤可以是将上述的纳米复合结构物置于一种合适溶剂中，该溶剂可选择性地除去稀释剂相，而不与金属氧化物相反应。

在本发明的方法的一种形式中，金属化合物是氢氧化物、碳酸盐、硫酸盐、氯氧化物或其他的在空气中受热分解形成金属氧化物的混合物，稀释剂
5 是一种不与金属化合物反应而且易溶于溶剂的盐。

前体金属化合物一般选自氢氧化铈 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 、氯氧化锆 ZrOCl_2 、碳酸铈 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 、碱式碳酸锌 $\text{ZnCO}_3 \cdot 2\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、氯化锡 SnCl_2 、硫酸铝 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、硫酸钛氧 TiOSO_4 、氢氧化铝 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、碳酸钡 BaCO_3 和二氧化钛 TiO_2 。

一般根据下面的一些考虑选择金属化合物与稀释剂相：

10 (1)在研磨期间有利于形成纳米级结构的机械性能。

要求金属化合物相的硬度低，确保研磨期间颗粒会变形和破碎，在研磨期间能形成由嵌埋在稀释剂相内的金属化合物相的隔离颗粒组成的纳米复合微细结构。金属化合物相的莫氏硬度范围宜为 1—5。如果金属化合物相的硬度过大，如同通常陶瓷氧化物颗粒的硬度那样，球/粉碰撞期间产生的力会
15 不足以引起相的变形和破碎，结果在研磨期间不会发生微细结构的变化。为了优化相的接合和复合纳米结构的形成，被研磨的两种相应当具有相似的机械性能。

(2)研磨性低

要求研磨性低，使由研磨球和研磨机容器造成的粉末产品污染减至最少。

20 (3)前体金属化合物应当能够通过加热至较低温度就转变成氧化物。

被研磨的金属化合物转化成所要求相的转变，应当在足够低的温度下发生，以免颗粒发生显著的粗化，为的是获得最小的粒度。

(4)前体金属化合物应当最好就是在产品材料的常规加工中所使用的。

用作前体或在常规分离和纯化工序的中间阶段形成的金属化合物，其成本通常比另用的原料低，由此，就提供了成本较低方法的基础。这种金属化合物包括制造高纯氧化铝的硫酸铝 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 或氢氧化铝 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、制造氧化铈的碳酸铈 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 或氢氧化铈 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 、制造氧化锆的氯氧化锆 ZrOCl_2 。其他可能的金属化合物包括碱式碳酸锌 $\text{ZnCO}_3 \cdot 2\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、氯化锡 SnCl_2 、硫酸钛氧 TiOSO_4 、碳酸钡 BaCO_3 和二氧化钛 TiO_2 。对有些金属化合物，可能在研磨前
25 需要除去其化学结合水。
30

(5)稀释剂相应当具有在研磨期间很低的成团趋向，尤其在少量水存在的

情形下。

(6)在加工的任何阶段，稀释剂相都不应当与金属化合物或其氧化物反应。

(7)稀释剂相应当在普通溶剂例如水或醇中具有较高的溶解度，便于其去除。

稀释剂相的加入量相对于金属化合物相来说应当是很充足的，使得稀释剂相的体积分数足够大，使得在研磨期间形成的金属化合物的纳米级颗粒能完全作为隔离的颗粒嵌埋在稀释剂相中。稀释剂相的体积分数一般应当超过 80%，确保纳米级颗粒的完全隔离。合适的稀释剂相可以选自 NaCl、CaCl₂、MgCl₂、Na₂SO₄、Na₂CO₃、Ca(OH)₂、CaO 和 MgO。

在本发明的另一种方式中，金属化合物可以就是氧化物相，它应具有在与稀释剂研磨时形成纳米颗粒的研磨性能。

在本发明的另一种方式中，是用两种或多种金属化合物或者金属化合物和金属氧化物的混合物与稀释剂一起研磨，形成由嵌埋在稀释剂相内的金属化合物的隔离纳米颗粒组成的纳米复合结构。在热处理期间，多种金属化合物相可以相互反应形成在惰性稀释剂相中所要求相的纳米颗粒。

附图的简要说明

本发明可进一步结合附图用下面的实施例进行描述和说明，绝不可将它们理解为限制本发明，这些附图中：

图 1 是研磨 6 小时然后在 500℃下焙烧过的样品中 CeO₂ 纳米颗粒的 TEM 显微照片。

图 2 说明焙烧温度对 CeO₂ 粉末的有效粒度的影响。

图 3 是研磨 3 小时然后在 800℃下焙烧过的样品中形成的 SnO₂ 纳米颗粒的 TEM 显微照片。

图 4 是研磨 3 小时然后 700℃下焙烧过的样品内形成的 TiO₂ 纳米颗粒的 TEM 显微照片。

图 5 是研磨 2 小时然后在 700℃下焙烧过的样品内形成的 BaTiO₃ 纳米颗粒的 TEM 显微照片。

优选实施方式的详细说明

实施例 1—由 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 合成超细 CeO_2 颗粒

所用的材料是 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ (97%, -100 目) 和 NaCl (>99.5%, ≤500 微米)。在空气气氛下, 在装有直径 12.7 毫米的研磨钢球的硬化钢磨筒中加入含有 28.4%(重量) $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 的 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 与 NaCl 粉末的原料混合物, 并密封, 两种原料量之比相当于 $\text{Ce}(\text{OH})_4 + 9\text{NaCl}$ 。球与加入的粉末的质量比为 40:1。在 SPEX 8000 混合/研磨机上研磨 1—10 小时。研磨之后, 在空气中将粉末 500℃ 焙烧 1 小时。采用超声波浴和离心分离机用蒸馏水清洗粉末除去 NaCl 。经清洗的粉末在空气下进行 60℃ 蒸发干燥。制成的 CeO_2 的粒度用 X 射线衍射、透射电子显微镜 (TEM) 和 BET 表面积测得为 10—30 纳米。图 1 显示了研磨 6 小时后样品的代表性纳米颗粒。

在第二个实验中, 使用 1 升容量的磨碎机代替 SPEX 研磨机来研磨 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 与 NaCl 的混合物。在氩气气氛下, 在装有直径 2.5 毫米的氧化锆研磨球的碾磨机中加入含有 28.4%(重量) $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 和 NaCl 粉末的原料混合物, 并密封, 两种原料量之比相当于 $\text{Ce}(\text{OH})_4 + 9\text{NaCl}$ 。球与加入的粉末的质量比为 20:1。研磨 0.5 小时。研磨之后, 在空气中将粉末 500℃ 焙烧 1 小时。采用超声波浴和离心分离机用蒸馏水清洗粉末除去 NaCl , 经清洗的粉末在空气下进行 60℃ 蒸发干燥。

图 2 显示焙烧温度对由 BET 表面积测量方法计算 (假设球形颗粒) 得到的 CeO_2 粉末有效粒度的影响。粒度对温度曲线的斜率变化发生于 NaCl 稀释剂的熔化温度位置。如图 2 所示, 选择合适的焙烧温度, 可获得宽范围的粒度, 从低于 20 纳米至高于 400 纳米。

实施例 2—由 SnCl_2 合成 SnO_2

所用的材料是 SnCl_2 (>99%) 和 NaCl (>99.5%)。在氩气气氛中, 在装有 50 克直径 6.4 毫米的钢制研磨介质的 SPEX 混合/研磨机内加入 SnCl_2 与 NaCl 粉末的起始混合物, 其总质量为 5 克, 体积比为 1:10。球与粉末的质量比为 10:1。研磨进行 3 小时。研磨之后, 将粉末在空气气氛中于 800℃ 下加热 30 分钟, 使 SnCl_2 氧化。然后用蒸馏水清洗粉末除去 NaCl 稀释剂。经清洗的粉末在烘箱中 60℃ 干燥。获得分离的等轴晶形的 SnO_2 纳米颗粒, 其粒度是 20—200 纳米, 颗粒表面上具有许多小晶面。图 3 显示热处理后形成的 SnO_2 颗粒的透射

电子显微镜照片(TEM)。

实施例 3—由 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 合成 Al_2O_3

所用的材料是 $\text{Al}(\text{OH})_3$ (-100 目)和 NaCl (>99.5%, ≤500 微米)。在氩气气氛中,在装有 25 千克直径 6 毫米的不锈钢球的 7 升碾磨机中加入含有 9%(重量) $\text{Al}(\text{OH})_3$ (相应于 10 体积%的 $\text{Al}(\text{OH})_3$)的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 与 NaCl 粉末的原料混合物,并密封。球与加入粉末的质量比为 22:1。研磨 2 小时。研磨之后,在空气中将粉末于 850℃下焙烧 1 小时。采用超声波浴和离心分离机,用去离子水清洗粉末除去 NaCl 。经清洗的粉末在空气中进行 60℃蒸发干燥。X 射线衍射测量表明,在热处理期间 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 脱水形成了 γ 氧化铝。所形成的 Al_2O_3 粒度用 BET 表面积测量为 11 纳米。

实施例 4—由 ZrOCl_2 合成 ZrO_2

所用的材料是 $\text{ZrOCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 和 NaCl (>99.5%, ≤500 微米)。对收料状态的 $\text{ZrOCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 先进行真空干燥,除去附带的水分。在氩气气氛下,在装有 2.5 千克直径 2.5 毫米的氧化锆研磨球的 1 升碾磨机中加入 10 克 ZrOCl_2 和 115 克 NaCl 粉末的原料混合物(相应于 10 体积%的 ZrO_2),并密封。研磨 1 小时。研磨之后,在空气中将粉末 500℃焙烧 1 小时,使 ZrOCl_2 分解成 ZrO_2 。采用超声波浴和离心分离机,用去离子水清洗粉末除去 NaCl 。经清洗的粉末在空气中进行 60℃蒸发干燥。X 射线衍射测量表明,在焙烧期间形成的是四方晶粒和立方晶粒。所形成的 ZrO_2 粒度由 X 射线衍射、透射电子显微镜和 BET 表面积测量为 10 纳米。

实施例 5—由 $\text{ZnCO}_3 \cdot 2\text{Zn}(\text{OH})_2$ 合成 ZnO

所用的材料是 $\text{ZnCO}_3 \cdot 2\text{Zn}(\text{OH})_2$ 和 NaCl 粉末,在空气气氛下,在装有直径为 4.8 毫米的钢球的硬化钢磨筒中加入含有 14.4 重量% $\text{ZnCO}_3 \cdot 2\text{Zn}(\text{OH})_2$ (相应于 10 体积%的 ZnO)的原料混合物,并密封。球与加入的粉末质量比为 10:1。在 SPEX 8000 混合/研磨机上研磨 3 小时。研磨之后,在空气中将粉末于 300℃焙烧 1 小时。采用超声波浴和离心分离机,用去离子水清洗粉末除去 NaCl 。经清洗的粉末在空气中进行 60℃蒸发干燥。透射电子显微镜测量表明,粉末由粒度为 5—20 纳米的隔离颗粒组成。BET 表面积测量为 35.6 米²/克,相应

于有效粒度 33 纳米。X 射线衍射测量的平均晶粒尺寸是 13 纳米。

实施例 6—由 BaCO_3 和 TiO_2 合成钛酸钡

所用的材料是 BaCO_3 (-100 目)、 TiO_2 和 NaCl (≤ 500 微米)。在空气气氛下，
5 在装有直径为 9.6 毫米的硬化钢球的 SPEX 研磨机内装入由 1.5 克 BaCO_3 、0.6 克 TiO_2 和 5.9 克 NaCl 粉末组成的原料混合物，并密封。球与加入的粉末质量比为 10。研磨 2 小时。研磨之后，在氩气气氛下将粉末于 700°C 下焙烧 30 分钟。采用超声波浴和离心分离机，用去离子水清洗粉末除去 NaCl 。经清洗的粉末在空气下进行 60°C 蒸发干燥。透射电子显微镜测量表明， BaTiO_3 粉末由
10 粒度为 60 纳米的分散颗粒组成(见图 5)。

实施例 7—由 $\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 合成 TiO_2

所用的材料是 $\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($>99\%$) 和 NaCl (99.5%)。在氩气气氛下，
将总质量为 5 克的 $\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 和 NaCl 粉末的原料混合物加入装有 50
15 克直径为 4.8 毫米的硬化钢研磨介质的 SPEX 混合/研磨机中。研磨之前，先在空气气氛下，分别将 NaCl 和 $\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 于 150°C 干燥 18 小时，再 350°C 干燥 1 小时。球与加入的粉末质量比为 10:1。研磨 3 小时。研磨之后，在空气气氛下将粉末于 700°C 下加热 30 分钟形成 TiO_2 。用去离子水清洗经热处理的粉末，除去 NaCl 稀释剂。经清洗的粉末在烘箱中进行 60°C 干燥。
20 X 射线衍射测量表明，在热处理期间由 $\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 热分解形成了锐钛矿型的 TiO_2 。 $\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 与 NaCl 重量比为 1:1.5 原料混合物形成粒度为 30—150 纳米的分散的纳米 TiO_2 等轴晶形颗粒。BET 的表面积为 $14.4 \text{ 米}^2/\text{克}$ 。

改变原料混合物，使 $\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 与 NaCl 之间的重量比为 1:9，形
25 成粒度为 10—80 纳米(图 4)的分散的纳米 TiO_2 等轴晶形颗粒。BET 表面积为 $25.2 \text{ 米}^2/\text{克}$ ，对应于 61 纳米的平均粒度。图 4 显示了热处理后形成的 TiO_2 颗粒的透射电子显微镜照片。

实施例 8—由 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 合成 CeO_2

30 所用的材料是 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ ($>99\%$) 和 NaCl (99.5%)。研磨之前，先将 NaCl 在 120°C 下干燥 24 小时，先将 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 在 550°C 焙烧 0.5 小时形成 CeO_2 。将总质量

为 2.4 克、体积比为 1:10 的 CeO_2 和 NaCl 粉末的原料混合物加入装有 96 克直径为 12.7 毫米的钢研磨介质的 SPEX 混合/研磨机中。球与粉末质量比为 40:1。研磨 6 小时。用蒸馏水清洗热处理后的粉末，除去 NaCl 稀释剂。经清洗的粉末在烘箱中进行 60°C 干燥。获得分散的纳米 CeO_2 等轴晶形颗粒。颗粒粒度为 3—20 纳米，由 BET 分析测得的表面积为 $53.9 \text{ 米}^2/\text{克}$ ，对应于 15.6 纳米的粒度。

采用上述的机械活化制造超细粉末的方法，相对于常规方法而言，具有许多优点，包括：

(i) 本方法基本上是低温方法，因此用不着一些化学和物理制造方法用的复杂的控制系统。

(ii) 本方法可以通过控制机械活化和热处理的参数，很大程度地控制超细粉末中颗粒的粒度和粒度分布。

(iii) 本方法可使用较低成本的原料。用作前体或在常规分离和纯化过程中间阶段形成的金属化合物是合适的。

(iv) 本方法相对来说不昂贵，并且产率较高，只要适当进行调整，很容易应用于超细粒子的商业规模生产。

对于材料和化学工程行业的普通技术人员来说，很明显的是在不脱离本发明基本工程新颖概念的范围情况下，可对上述方法进行许多的改善和变化。例如，在有些应用中，可以对前体金属化合物先进行预处理，从而以所要求的金属氧化物相的形式进行以后的工序。所有这些变化和改善都被认为是在上述说明和所附权利要求书限定的本发明范围之内。此外，上述那些实施例仅是供说明之用，并不是用来限制本发明方法范围的。

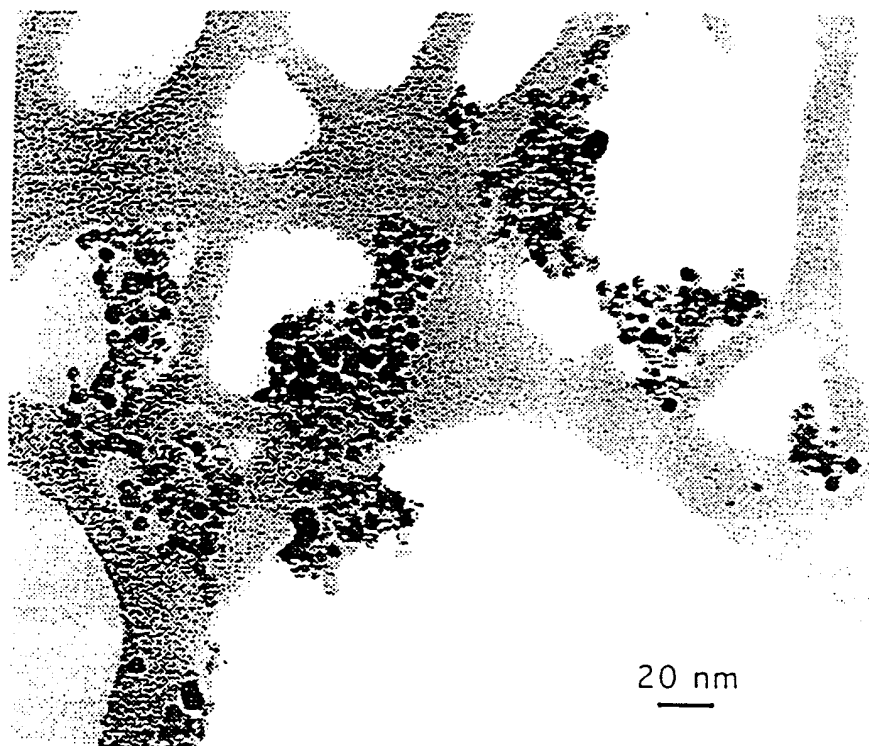


图 1

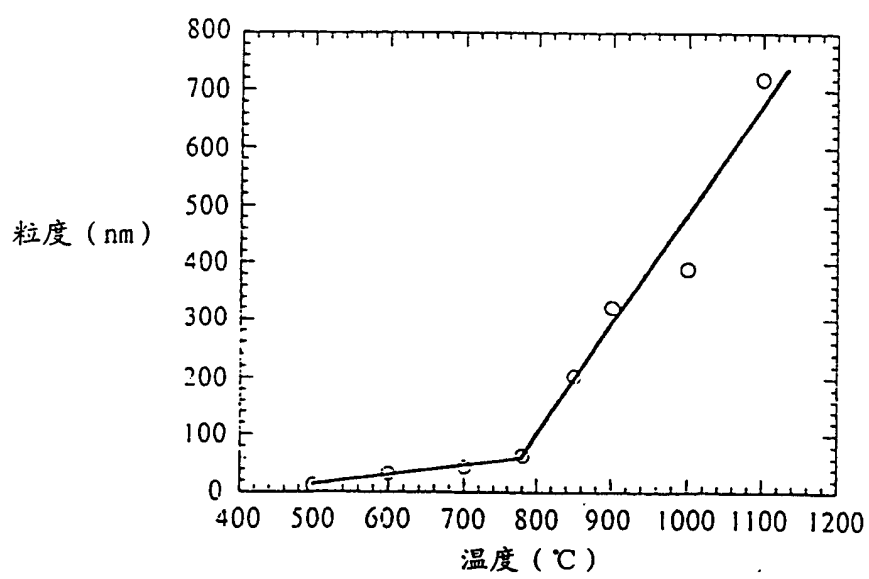


图 2



图 3

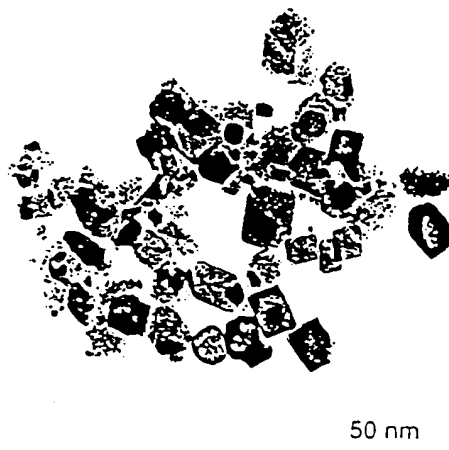


图 4

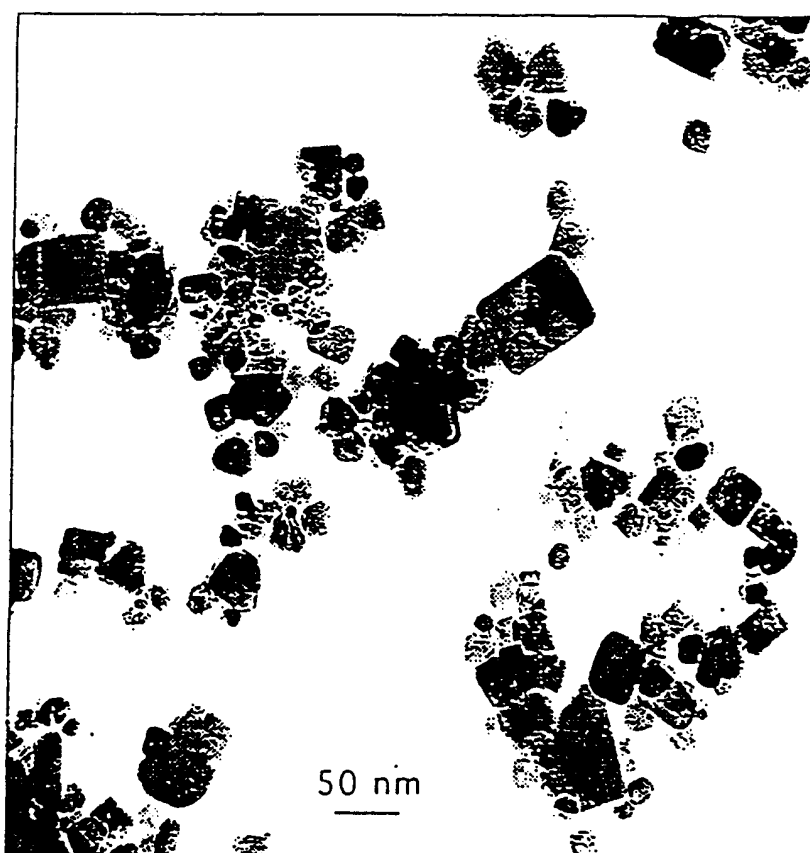


图 5