



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00115305.6

[43] 授权公告日 2003 年 5 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 1108276C

[22] 申请日 2000.3.30 [21] 申请号 00115305.6

[71] 专利权人 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 卢金山 高 濂 孙 静 郭景坤

[56] 参考文献

SU624884 1978.09.25 C01F7/34

US4946666 1990.08.07 C01F7/02

审查员 王金瑞

[74] 专利代理机构 上海智信专利代理有限公司
代理人 潘振苏

权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图 2 页

[54] 发明名称 一种 - 水软铝石超细纳米粉体的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种 - 水软铝石超细纳米粉体的制备方法，属于精细化工领域。本发明利用无机盐室温下反应，并在室温到 80℃ 之间陈化，获得平均粒径为 4—8 纳米的 - 水软铝石超细纳米粉体，粉体的 BET 比表面积高达 463m²/g；改变工艺条件可以得到球形和针状的 - 水软铝石超细纳米粉体；在空气中经过煅烧可以获得平均粒径为 4—6 纳米的 γ-氧化铝超细纳米粉体。本方法具有工艺简单、原料及设备经济合理、适合规模化工业生产的优点。在催化剂载体、多孔过滤膜、涂层材料等方面有着十分广阔的应用前景。

1、一种一水软铝石超细纳米粉体的制备方法，包括化学反应、沉淀陈化、水洗、干燥，其特征在于：

(1) 采用液相中铝的酸性盐和碱性盐之间的反应，反应过程中溶液必须连续搅拌；

(2) 铝的酸性盐溶液的摩尔浓度在 0.01 - 1 摩尔 / 升；

(3) 铝的碱性盐和酸性盐溶液的摩尔浓度之比控制在 2 - 4 之间；

(4) 沉淀陈化温度为室温，时间为 24 小时；

(5) 经过水洗、醇洗的粉体在烘箱中 60 - 85°C 进行干燥，时间为 1 - 5 小时；

(6) 粉体颗粒形貌为球形。

2、按权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于所述的铝的酸性盐为氯化铝、硫酸铝或硝酸铝；铝的碱性盐为铝酸钠或铝酸钾。

3、按权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于沉淀陈化过程是在反应完成后原溶液中进行。

4、按权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于所述的水洗后的粉体在真空下干燥，温度控制在 30 - 60°C 之间。

5、按权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于制备的一水软铝石粉体在 400 - 500°C 煅烧 1 - 2 小时即可得到不需研磨或稍加研磨即可疏松的 γ -氧化铝粉体。

6、一种一水软铝石超细纳米粉体的制备方法，包括化学反应、沉淀陈化、水洗、干燥，其特征在于：

(1) 采用液相中铝的酸性盐和碱性盐之间的反应，反应过程中溶液必须连续搅拌；

(2) 铝的酸性盐溶液的摩尔浓度在 0.01 - 1 摩尔 / 升；

(3) 铝的碱性盐和酸性盐溶液的摩尔浓度之比控制在 4 - 6 之间；

(4) 沉淀陈化温度为 80°C，时间为 10 小时；

(5) 经过水洗、醇洗的粉体在烘箱中 60 - 85°C 进行干燥, 时间为 1 - 5 小时;

(6) 粉体颗粒形貌为针状。

7、按权利要求 6 所述的制备方法, 其特征在于所述的铝的酸性盐为氯化铝、硫酸铝或硝酸铝; 铝的碱性盐为铝酸钠或铝酸钾。

8、按权利要求 6 所述的制备方法, 其特征在于沉淀陈化过程是在反应完成后原溶液中进行。

9、按权利要求 6 所述的制备方法, 其特征在于所述的水洗后的粉体在真空下干燥, 温度控制在 30 - 60°C 之间。

10、按权利要求 6 所述的制备方法, 其特征在于制备的一水软铝石粉体在 400 - 500°C 煅烧 1 - 2 小时即可得到不需研磨或稍加研磨即可疏松的 γ -氧化铝粉体。

一种一水软铝石超细纳米粉体的制备方法

本发明涉及一种粒径仅为数个纳米的一水软铝石超细纳米粉体的制备方法。更确切地说，使用本方法制备的一水软铝石超细纳米粉体不需要使用价格昂贵的醇盐或复杂的设备，可以在室温下进行。控制制备工艺条件，可得到平均粒径为 4-8 纳米的超细纳米粉体；煅烧后得到的 γ -氧化铝粒径为 4-6 纳米；一水软铝石超细纳米粉体的颗粒形貌随工艺参数而变化，为球形或针状。本发明属于精细化工领域。

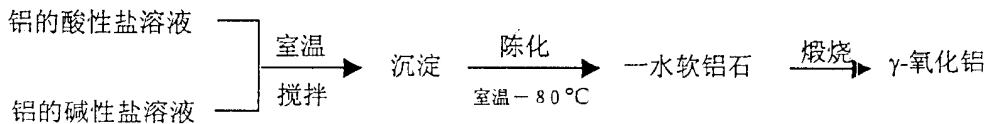
一水软铝石结构的氢氧化铝是生产 γ -氧化铝重要的前驱体材料，后者已广泛应用于涂层材料、多孔过滤膜、软磨料以及催化剂载体材料。Tsukada 等人 (J. Ceram. Soc. Japan 107(4) 359-364, 1999) 的研究表明降低一水软铝石的粒径可以使得煅烧后的 γ -氧化铝粒径减小,同时由一水软铝石转变为 γ -氧化铝的温度随颗粒粒径的减小而降低,显然这对于生产高比面积的 γ -氧化铝是极为有利。Ram 等人 (Mat. Lett, 42, 52-60, 2000) 通过对铝箔水热反应得到的一水软铝石的研究发现由于一水软铝石颗粒之间存在很强的相互作用力,颗粒间形成介孔结构,通过减小颗粒粒径能得到小孔径的介孔材料。Morgado 等人 (J. Colloid Interface Sci., 188, 257-369, 1997) 在研究硝酸铝水解制备一水软铝石过程中发现低粒径的粉体可以形成更加稳定的胶体,这将有利于改善涂层的质量。除此之外,作为煅烧后得到的 α -氧化铝在耐磨材料、电子线路衬底材料以及结构材料等方面的应用,粒径的降低也有利于进一步提高材料的性能和可靠性。综上所述,现代工业需要大量粒径细小的一水软铝石粉体及其衍生的氧化铝粉体。

一水软铝石通常是由铝醇盐或者无机盐的水解获得。醇盐水解是目前市场上已商品化的一水软铝石制备方法,但由于醇盐原料本身价格昂贵,制备过程中需要气氛保护,而且难于控制水解速度,所以生产成本较高,粉体的平均粒径 (~几十纳米) 及二次颗粒都比较大 (微米量级)。而无

机盐的水解生产效率很低，一旦原料浓度较高时，极易生成氢氧化铝的拜耳石(Bayerite)相。所以现有的生产工艺与材料的实际应用范围并不相称。

本发明的目的是提供一种适合规模化工业生产的一水软铝石超细纳米粉体的制备方法，它是一种比现有生产工艺更经济、粉体粒径更细小的合成途径，制备方法工艺简便，产品质量稳定，在室温或在低于 80°C 稍加陈化即可获得一水软铝石超细纳米粉体，由此进一步可得到 γ -氧化铝超细纳米粉体。

本发明的目的是通过下述工艺流程实施的：



现将重要的工艺参数和工艺过程评述如下：

1、铝无机盐的选择：铝的酸性盐应选择强酸性盐，如氯化铝、硫酸铝或硝酸铝。酸性介质有利于生成结晶范围宽的一水软铝石，同时强酸性的介质也有助于降低一水软铝石颗粒间的团聚。铝的碱性盐应选择弱碱性铝盐，如：铝酸钠或铝酸钾。

2、铝的酸性盐和碱性盐溶液浓度：酸性盐浓度应控制在一定范围，如 0.01-1 摩尔/升，使反应生成的一水软铝石浓度保持适中，以阻止一水软铝石颗粒的长大；碱性盐和酸性盐溶液摩尔浓度比应保持在一定范围：如 2-6 之间，以保证反应始终在酸性介质中进行。

3、将铝的酸性盐与碱性盐溶液在室温下按一定浓度比例混合，并连续搅拌，使反应均匀、完全地进行。

4、反应沉淀物的陈化温度和时间：陈化在整个制备过程中是一个至关重要的步骤，陈化温度为室温到 80°C，陈化温度越高，相应的陈化时间越短，陈化时间为 5-24 小时。沉淀陈化过程是在反应完成后原溶液中进行，具体沉淀陈化温度和时间依据铝的碱性盐和酸性盐溶液摩尔浓度之比而定。在摩尔浓度比为 2-4 之间时，沉淀只需在室温下陈化 24 小时；

摩尔浓度比 4-6 时，则沉淀需要在 80°C 温度下陈化 10 小时。

5、沉淀的洗涤及干燥：由于沉淀的一水软铝石中往往含有碱性离子，应对其进行水洗 2-3 次加以清除。为了减少粉体干燥过程中出现团聚，将水洗过的粉体再次用乙醇清洗脱水，然后在 60-85°C 下干燥 1-5 小时；或者直接将水洗后的粉体在真空下干燥，温度控制在 30-60°C 之间。

6、改变工艺条件可以得到球形和针状的一水软铝石超细纳米粉体。在室温下陈化的粉体颗粒形貌基本上为球形，而经过加温陈化处理的粉体颗粒形貌为针状。

7、粉体的煅烧：一水软铝石粉体在空气中 500°C 煅烧 1-2 小时即可得到不需研磨或稍加研磨即可疏松的 γ -氧化铝超细纳米粉体，也就是粉体煅烧后的疏松性没有明显的变化。 γ -氧化铝超细纳米粉体的平均粒径仅为 4-6 纳米。

图 1 是采用本发明提供的方法制备的一水软铝石的 X 射线衍射谱。根据谢乐公式由衍射线 (120) 的半高宽可以算出颗粒平均粒径大约为 4 纳米。图 2、4 分别是制备出的一水软铝石粉体透射电镜照片，可以看到颗粒形貌随工艺参数的变化既有针状，也有球形。图 3 是 γ -氧化铝的透射电镜照片。这时颗粒的形貌为针状。

本发明提供了一种一水软铝石超细纳米粉体的制备方法，它具有以下几方面的突出特点：

1、制备工艺简单，工艺参数容易控制；不需要复杂的设备，适合工业生产。

2、本发明所有的原料皆为工业上常用化学药品，从经济上考虑更有利于规模化工业生产。

3、在室温或低 80°C 陈化 5-24 小时就可获得一水软铝石超细纳米粉体，由 BET 方法测出的比表面积 252-463 m²/g，平均粒径仅为 4-8 纳米。

4、本发明提供的制备方法，晶粒形貌和粒径可以通过调节工艺参

数在一定范围内改变；所得粉体的纯度高于 99%。

5、用本发明提供的方法，制备出的一水软铝石超细纳米粉体的分散性甚佳。例如，在 100 毫升的蒸馏水中滴入硝酸，调节 PH 值至 5，然后加入 1 克的一水软铝石纳米粉体，可以看到粉体迅速溶入水中，形成稳定的溶胶。这种溶胶放置一周并无明显的沉淀或分层。

下面通过实施例，进一步阐述本发明突出的特点和显著的进步，但本发明决不局限于实施例。

实施例 1:

用蒸馏水各配制 1 升硫酸铝溶液和 1 升铝酸钠溶液，浓度分别为 0.01 摩尔 / 升和 0.06 摩尔 / 升，在连续搅拌的条件下进行缓慢混合、反应。白色沉淀经过 80°C 陈化 10 小时，然后过滤、水洗和醇洗，并在烘箱中 65°C 干燥 1 小时。所得的一水软铝石粉体的 BET 比表面积为 350 m²/g，平均粒径为 $\bar{D}_{BET} = 5.6$ 纳米。如图 1 所示，X 射线衍射分析结果表明粉体为一水软铝石相，没有其他氢氧化铝相（如拜耳石）的衍射峰。粉体颗粒形貌如图 2 所示，粉体颗粒为针状。

由本实施例得到的一水软铝石超细纳米粉体经过空气 500°C 煅烧 1 小时，得到的 γ -氧化铝超细纳米粉体的 BET 比表面积为 295m²/g，其颗粒形貌如图 3 所示，颗粒仍为针状。

实施例 2:

用蒸馏水各配制 1 升硫酸铝溶液和 1 升铝酸钠溶液，浓度分别为 0.01 摩尔 / 升和 0.04 摩尔 / 升，反应沉淀物在室温下陈化 24 小时，经水洗后在真空中于 50°C 干燥，其余条件同实施例 1。所得的一水软铝石超细纳米粉体的比表面积为 463 m²/g，平均粒径为 $\bar{D}_{BET} = 4.2$ 纳米，粉体颗粒基本上为球形，如图 4 所示。

实施例 3:

用蒸馏水各配制 1 升硝酸铝溶液和 1 升铝酸钠溶液，浓度分别为 0.1 摩尔 / 升和 0.3 摩尔 / 升，其余条件如实施例 2。所得一水软铝石超细纳

米粉体的比表面积为 $283\text{m}^2/\text{g}$ 。

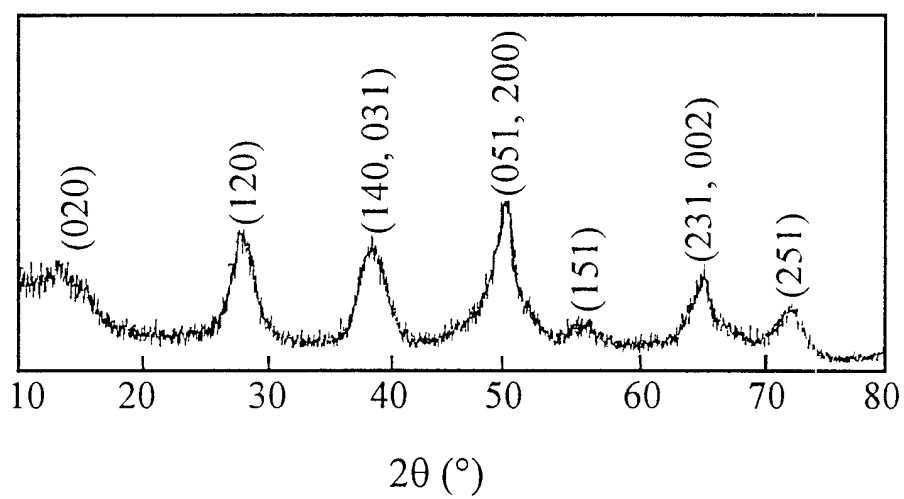
实施例 4：

用蒸馏水各配制 1 升氯化铝溶液和 1 升铝酸钠溶液，浓度分别为 1 摩尔 / 升和 2 摩尔 / 升，其余条件如实施例 2。所得一水软铝石超细纳米粉体的比表面积为 $252\text{m}^2/\text{g}$ 。

四个实施例有关性能汇总于表 1

表 1 本发明提供实施例的性能

| 实施例 | 铝的酸性盐溶液浓度 (摩尔 / 升) | 铝的碱性盐溶液浓度 (摩尔 / 升) | B/A 值 | 比表面积 (m^2/g) 平均粒径 (纳米) | |
|-----|--------------------|--------------------|-------|--|-----|
| | A | B | | | |
| 1 | 0.01 | 0.06 | 6 | 350 | 5.6 |
| 2 | 0.01 | 0.04 | 4 | 463 | 4.2 |
| 3 | 0.1 | 0.3 | 3 | 283 | 6.9 |
| 4 | 1 | 2 | 2 | 252 | 7.8 |



$\sqrt{\frac{3}{2}}$ (

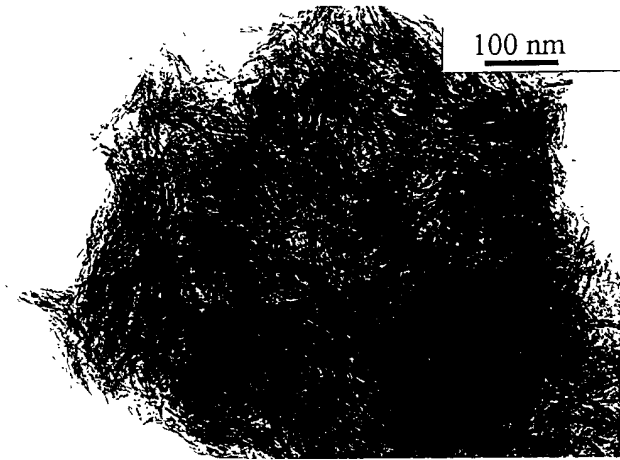


图 2

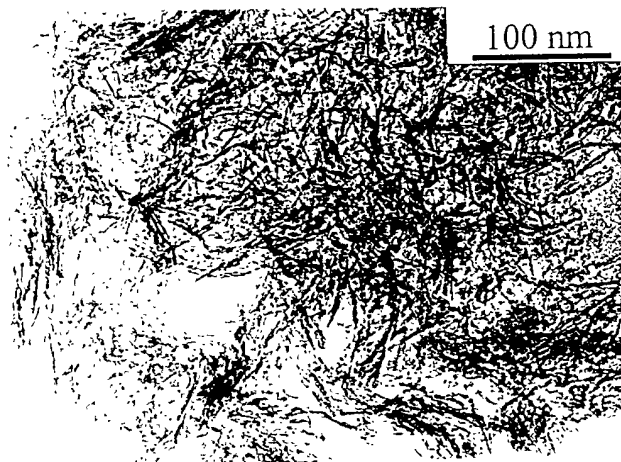


图 3

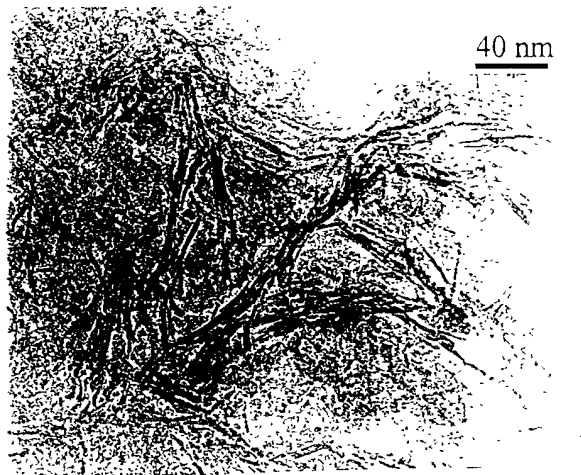


图 4