

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C01F 7/02 (2006.01)

C01F 7/44 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580039373.9

[43] 公开日 2007年10月24日

[11] 公开号 CN 101061068A

[22] 申请日 2005.11.18

[21] 申请号 200580039373.9

[30] 优先权

[32] 2004.11.18 [33] US [31] 10/992,477

[86] 国际申请 PCT/US2005/042028 2005.11.18

[87] 国际公布 WO2006/060206 英 2006.6.8

[85] 进入国家阶段日期 2007.5.17

[71] 申请人 圣戈本陶瓷及塑料股份有限公司

地址 美国马萨诸塞州

[72] 发明人 R·鲍尔 D·延尔 M·斯科隆

M·巴恩斯 A·布兰德斯

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 朱黎明

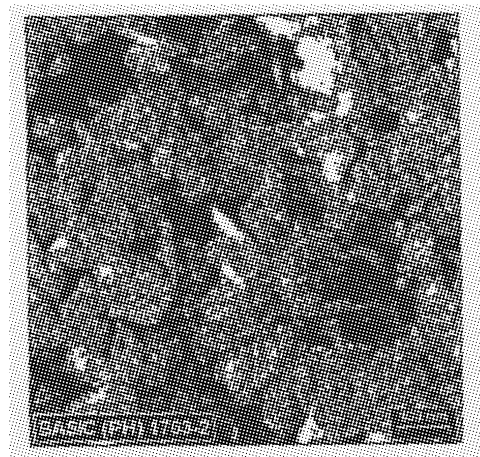
权利要求书4页 说明书10页 附图2页

[54] 发明名称

具有受控形态的过渡氧化铝微粒材料及其形成方法

[57] 摘要

揭示了氧化铝微粒材料，包括含有过渡氧化铝、长径比不小于3:1、平均粒径不小于75纳米的颗粒。还揭示了基于加晶种的处理路径的制造技术。



1. 氧化铝微粒材料，它包含：
含有过渡氧化铝、长径比不小于3:1、平均粒径不小于约110纳米且不大于1000纳米的颗粒。
2. 如权利要求1所述的微粒材料，其特征在于，所述过渡氧化铝选自 γ -氧化铝、 δ -氧化铝和 θ -氧化铝。
3. 如权利要求2所述的微粒材料，其特征在于，所述过渡氧化铝选自 γ -氧化铝和 δ -氧化铝。
4. 如权利要求3所述的微粒材料，其特征在于，所述过渡氧化铝选自 γ -氧化铝。
5. 如权利要求1所述的微粒材料，其特征在于，所述颗粒包含至少70重量%的过渡氧化铝。
6. 如权利要求5所述的微粒材料，其特征在于，所述颗粒包含至少80重量%的过渡氧化铝。
7. 如权利要求6所述的微粒材料，其特征在于，所述颗粒包含至少90重量%的过渡氧化铝。
8. 如权利要求7所述的微粒材料，其特征在于，过渡氧化铝选自 γ -氧化铝、 δ -氧化铝和 θ -氧化铝。
9. 如权利要求8所述的微粒材料，其特征在于，过渡氧化铝选自 γ -氧化铝和 δ -氧化铝。
10. 如权利要求1所述的微粒材料，其特征在于，长径比不小于约5:1。
11. 如权利要求10所述的微粒材料，其特征在于，长径比不小于约6:1。
12. 如权利要求11所述的微粒材料，其特征在于，长径比不小于约8:1。
13. 如权利要求12所述的微粒材料，其特征在于长径比不小于约10:1。
14. 如权利要求1所述的微粒材料，其特征在于，平均粒径不小于125纳米。
15. 如权利要求14所述的微粒材料，其特征在于，平均粒径不小于约135纳米。
16. 如权利要求1所述的微粒材料，其特征在于，平均粒径不大于约750纳米。
17. 如权利要求16所述的微粒材料，其特征在于，平均粒径不大于约500纳

米。

18. 如权利要求 17 所述的微粒材料, 其特征在于, 平均粒径不大于约 300 纳米。

19. 如权利要求 18 所述的微粒材料, 其特征在于, 平均粒径在约 150—200 纳米的范围内。

20. 如权利要求 1 所述的微粒材料, 其特征在于, 微粒呈薄片状, 次长径比不小于 3:1。

21. 如权利要求 20 所述的微粒材料, 其特征在于, 次长径比不小于 6:1。

22. 如权利要求 21 所述的微粒材料, 其特征在于, 次长径比不小于 10:1。

23. 如权利要求 1 所述的微粒材料, 其特征在于, 颗粒呈针状, 次长径比不大于 3:1。

24. 如权利要求 20 所述的微粒材料, 其特征在于, 次长径比不大于 2:1。

25. 如权利要求 21 所述的微粒材料, 其特征在于, 次长径比不大于 1.5:1。

26. 如权利要求 1 所述的微粒材料, 其特征在于, 比表面积不小于约 50 米²/克。

27. 如权利要求 26 所述的微粒材料, 其特征在于, 比表面积不小于约 70 米²/克。

28. 如权利要求 1 所述的微粒材料, 其特征在于, 比表面积不大于约 400 米²/克。

29. 如权利要求 28 所述的微粒材料, 其特征在于, 比表面积不大于约 300 米²/克。

30. 如权利要求 1 所述的微粒材料, 其特征在于, 氧化铝微粒材料是加晶种的氧化铝微粒材料。

31. 如权利要求 1 所述的微粒材料, 其特征在于, 它主要由所述颗粒组成。

32. 氧化铝微粒材料, 它主要包含:

含有过渡氧化铝、长径比不小于 3:1、次长径比不大于 3:1、平均粒径不小于约 75 纳米的加晶种的针状颗粒。

33. 如权利要求 32 所述的微粒材料, 其特征在于, 次长径比不大于 2:1。

34. 氧化铝微粒材料, 它主要包含:

含有过渡氧化铝、长径比不小于 3:1、次长径比不小于 3:1、平均粒径不小于约 125 纳米的加晶种的薄片状颗粒。

35. 如权利要求 34 所述的氧化铝微粒材料,其特征在于,次长径比不小于 6:1。

36. 形成氧化铝微粒材料的方法,它包含:

提供勃姆石前体和勃姆石晶种的悬浮液;

对所述悬浮液进行热处理,使勃姆石前体转化为勃姆石微粒材料;

锻烧所述勃姆石微粒材料,使所述勃姆石微粒材料转变为过渡氧化铝微粒材料。

37. 如权利要求 36 所述的方法,其特征在于,所述热处理在高于约 120℃ 的温度下进行。

38. 如权利要求 36 所述的方法,其特征在于,所述热处理在自生压力下进行。

39. 如权利要求 36 所述的方法,其特征在于,勃姆石前体与勃姆石晶种的重量比不小于 60:40。

40. 如权利要求 39 所述的方法,其特征在于,重量比不小于 80:20。

41. 如权利要求 40 所述的方法,其特征在于,勃姆石前体与勃姆石晶种的重量比不大于 98:2。

42. 如权利要求 36 所述的方法,其特征在于,过渡氧化铝微粒材料的平均粒径不小于 75 纳米。

43. 如权利要求 42 所述的方法,其特征在于,平均粒径不小于约 100 纳米。

44. 如权利要求 36 所述的方法,其特征在于,平均粒径不大于约 300 纳米。

45. 如权利要求 44 所述的方法,其特征在于,平均粒径不大于 250 纳米。

46. 如权利要求 45 所述的方法,其特征在于,平均粒径不大于 225 纳米。

47. 如权利要求 46 所述的方法,其特征在于,平均粒径在约 150—200 纳米的范围内。

48. 如权利要求 36 所述的方法,其特征在于,过渡氧化铝微粒材料呈薄片状,次长径比不小于 3:1。

49. 如权利要求 48 所述的方法,其特征在于,次长径比不小于 6:1。

50. 如权利要求 49 所述方法,其特征在于,次长径比不小于 10:1。

51. 如权利要求 36 所述的方法,其特征在于,过渡氧化铝微粒材料呈针状,次长径比不大于 3:1。

52. 如权利要求 51 所述的方法,其特征在于,次长径比不大于 2:1。

53. 如权利要求 52 所述的方法,其特征在于,次长径比不大于 1.5:1。

54. 如权利要求 36 所述的方法,其特征在于,进行焙烧以保持勃姆石微粒材

料的形态。

55. 如权利要求 54 所述的方法, 其特征在于, 过渡氧化铝微粒的比表面积大于勃姆石微粒材料的比表面积。

56. 如权利要求 55 所述的方法, 其特征在于, 过渡氧化铝微粒材料的比表面积至少比勃姆石微粒材料的比表面积大 8%。

57. 如权利要求 55 所述的方法, 其特征在于, 过渡氧化铝微粒材料的比表面积不小于约 50 米²/克。

58. 如权利要求 57 所述的方法, 其特征在于, 过渡氧化铝微粒材料的比表面积不小于约 70 米²/克。

59. 如权利要求 55 所述的方法, 其特征在于, 过渡氧化铝微粒材料的比表面积不大于约 400 米²/克。

60. 如权利要求 59 所述的方法, 其特征在于过渡氧化铝微粒材料的比表面积不大于约 300 米²/克。

具有受控形态的过渡氧化铝微粒材料及其形成方法

背景

发明领域

本发明一般地涉及过渡氧化铝微粒材料及其形成方法。更具体地，本发明涉及具有新形态特征的过渡氧化铝微粒材料。

相关技术介绍

含铝材料大量应用于各种工业应用和技术，例如从集中于光学和光电子应用的单晶应用，到用于游离磨料（free abrasive）、黏结磨料（bonded abrasive）和涂覆磨料（coated abrasive）的多晶研磨颗粒。含铝材料一般是多形体，可包括各种水合形式，如勃姆石和水铝矿。在各种氧化铝材料中，矾土（即三氧化二铝）是特别受青睐的材料。在各种工业应用中，氧化铝以其最硬、最稳定的同素异形态得到使用，这就是 α -氧化铝。然而，包括 γ 、 δ 和 θ 形态在内的过渡形式的氧化铝也获得商业青睐，因为这些相态具有人们所需的性质，如所需的硬度和表面积特性，使得过渡氧化铝在印刷油墨和催化剂载体等广泛领域备受关注。

目前可获得的过渡氧化铝一般是通过通过对过渡氧化铝前体材料进行热处理来加工的，即将水铝矿、勃姆石或拜耳体之类的前体材料加热到所需的相变温度。其他技术依赖于通过湿化学工艺进行的直接合成，如通过烷氧化铝的水解。使当前的技术常常受到困扰的问题是产率低、费用高和/或形成基于对过渡氧化铝的开发可能会在新兴市场感兴趣的新形态的灵活性受限。

因此，本领域显然需要具有新形态特征的过渡氧化铝。除了希望产生新材料外，还需要开发能够形成这种材料的加工技术。就这样的加工技术而言，希望它成本低、控制比较简便、产率高。

发明概述

根据一种实施方式，氧化铝微粒材料包含含有过渡氧化铝、长径比不小于 3:1、平均粒径不小于约 110 纳米且不大于 1000 纳米的颗粒。

根据另一种实施方式，氧化铝微粒材料主要包含加晶种的针状颗粒，所述颗粒包含过渡氧化铝、长径比不小于 3:1、次长径比不大于 3:1、平均粒径不小于约 75 纳米。

根据另一种实施方式，氧化铝微粒材料主要包含加晶种的薄片状颗粒，所述颗粒包含过渡氧化铝、长径比不小于 3:1、次长径比不大于 3:1、平均粒径不小于约 125 纳米。

根据另一种实施方式，形成氧化铝微粒材料的方法要求提供勃姆石前体和勃姆石晶种的悬浮液，加热该悬浮液，使勃姆石前体转化为勃姆石微粒材料；焙烧勃姆石微粒材料，使勃姆石微粒材料转变为过渡氧化铝微粒材料。

附图简述

参考附图，本领域的技术人员能够更好地理解本发明内容，其众多特征和优点也将变得显而易见。

图 1 所示为小盘状过渡氧化铝的 SEM 显微图片。

图 2 所示为针状过渡氧化铝的 SEM 显微图片。

图 3 所示为椭圆柱状过渡氧化铝的 SEM 显微图片。

各图中相同的标记用来表示类似或相同的项目。

优选实施方式详述

根据本发明的一种实施方式，通过加晶种的处理路径形成过渡氧化铝微粒材料粉末。该处理路径通常涉及对过渡氧化铝前体进行热处理，形成过渡氧化铝，其形式为 γ -、 δ -或 θ -氧化物、或它们的组合。过渡氧化铝一般是大量的微粒材料，可由完全分散的、部分团集的、或完全团集的颗粒组成。干态微粒材料可描述为粉末。所述方法通常利用勃姆石作为过渡氧化铝前体，所述前体通过上述加晶种的处理路径进行处理。更详细地说，所述处理路径包括提供勃姆石前体和勃姆石晶种的悬浮液，热处理（如通过水热处理）该悬浮液（或者溶胶或浆液），使勃姆石前体转化为由颗粒或微晶形成的勃姆石微粒材料。然后对勃姆石微粒材料进行热处理，使之发生多形态转变，形成过渡氧化铝。根据一个特定方面，勃姆石微粒材料具有相对细长的形态，这里一般用术语长径比描述，下面将有更详细的说明。此外，与勃姆石相关的形态特征保留在最后的过渡氧化铝微粒材料中。

这里用术语“勃姆石”总地表示水合氧化铝，包括矿物勃姆石和假勃姆石，前者通常是 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，含水量为 15 重量%左右，后者含水量高于 15 重量%，如 20—38 重量%。应当指出，勃姆石（包括假勃姆石）具有可鉴别的特定晶体结构，因此有独特的 X 射线衍射图谱，可与其他含铝材料相区分，包括其他水合氧化铝如 ATH（三氢氧化铝），ATH 是这里用来制备勃姆石微粒材料的常用前体材料。

长径比定义为最长尺寸与垂直于该最长尺寸的次长尺寸之比。在本发明中，长径比一般不小于 2:1，优选不小于 3:1、4:1 或 6:1。实际上，某些实施方式具有细长的颗粒，如长径比不小于 8:1、10:1，在一些情况下不小于 14:1。具体到针状微粒，它可进一步用次长径比表征，次长径比定义为次长尺寸与第三长尺寸之比。次长径比一般不大于 3:1，通常不大于 2:1，甚至不大于 1.5:1，常常约为 1:1。次长径比一般可用来描述颗粒在垂直于最长尺寸的平面上的横截面几何特点。应当指出，由于术语长径比在此用来表示最长尺寸与次长尺寸之比，它可称作主长径比。

根据另一种实施方式，勃姆石可以是薄片状或小盘状颗粒，它们一般具有细长结构，其长径比与结合上述针状颗粒所描述的相同。然而，小盘状颗粒一般具有两个相对的主表面，所述相对的主表面是大致平坦的，且一般彼此平行。此外，小盘状颗粒可用长径比一个大于针状颗粒的次长径比的次长径比来表征，一般不小于约 3:1，如不小于约 6:1，甚至不小于约 10:1。通常，垂直于相对主表面或面的最短尺寸或边缘尺寸通常小于 50 纳米，如小于约 40 纳米，或者小于约 30 纳米。

勃姆石微粒材料的形态可进一步用粒径限定，更具体地，用平均粒径限定。这里，加晶种的勃姆石微粒材料，即通过加晶种的过程（下面将更详细地描述）形成的勃姆石具有相对精细的颗粒尺寸或微晶尺寸。一般地，平均粒径不大于约 1000 纳米，在约 100—1000 纳米范围内。其他实施方式甚至具有更小的平均粒径，如不大于约 800 纳米、750 纳米、600 纳米、500 纳米、400 纳米，甚至有些颗粒的平均粒径小于 300 纳米，代表一种精细微粒材料。说到精细微粒材料，给出的实施例具有小于 250 纳米的粒径，如不大于 225 纳米。平均粒径的一个范围是在 150—200 纳米之范围内。由于某些实施方式受工艺约束，最小平均粒径一般受到限制，比如不小于约 75 纳米、100 纳米（特别是薄片状微粒材料的最小粒径为 110 纳米）、125 纳米或 135 纳米。

这里所用术语“平均粒径”表示微粒的最长尺寸或长度的平均值。由于颗粒的细长形态，常规表征技术一般不适合测定平均粒径，因为这些表征技术通常假定颗粒是球形或近似球形的。因此，确定平均粒径时，要挑选多份代表性样品，通过物理方法测定代表性样品的粒径。这样的样品可通过多种表征技术选取，如扫描电镜（SEM）。术语“平均粒径”还表示与可单个鉴别的颗粒相关的主粒径，不管这些颗粒处于分散形式还是团集形式。当然，团块具有相对较大的平均粒径，本发明重点关注的不是确定团块的尺寸。

研究发现，本发明加晶种的勃姆石微粒材料具有精细的平均粒径，而与之竞争的不加晶种的技术往往无法得到这样精细的平均粒径。就此而言，应当指出，文献中报告的粒径往往不是在与本说明书相同的上下文中陈述的平均粒径，相反，它们是在对微粒材料样品进行物理检测后得到的标称粒径范围的上下文中陈述的。因此，本发明的平均粒径处在现有技术报告的范围之内，对于预期的高斯粒径分布来说，通常大约位于报告范围的算术中点。换句话说，虽然不加晶种的技术可能也报告精细粒径，但这种精细尺寸通常显示的是所观测到的粒径分布的下限而不是平均粒径。

类似地，上面报告的长径比一般对应于从代表性样品得到的平均长径比，而不是微粒材料的长径比的上限或下限。文献报告的颗粒长径比与本说明书所说的平均长径比往往不同，它们是对微粒材料样品进行物理检测后得到的标称长径比。因此，本发明的平均长径比处在现有技术报告的范围之内，对于预期高斯微粒形态分布来说，通常大约位于报告范围的算术中点。换句话说，虽然不加晶种的技术可能也报告长径比，但这种数据通常显示的是所观测到的长径比分布的下限而不是平均长径比。

除了微粒材料的长径比和平均粒径，微粒材料的形态可进一步用比表面积来表征。这里采用常见的 BET 技术测量微粒材料的比表面积。根据本发明的实施方式，勃姆石微粒材料具有较高的比表面积，一般不小于约 $10 \text{ 米}^2/\text{克}$ ，比如不小于约 $50 \text{ 米}^2/\text{克}$ 、 $70 \text{ 米}^2/\text{克}$ ，或不小于约 $90 \text{ 米}^2/\text{克}$ 。由于比表面积与微粒形态和粒径相关，所述实施方式的比表面积一般小于约 $400 \text{ 米}^2/\text{克}$ ，如小于约 350 或 $300 \text{ 米}^2/\text{克}$ 。表面积的具体范围约为 $75-200 \text{ 米}^2/\text{克}$ 。

现在详细探讨勃姆石微粒材料（形成过渡氧化铝前体或原料）的制备方法。一般通过上述共同拥有的第 4797139 号美国专利作一般性描述的水热处理法，由勃姆石前体（通常是包括铁矾土矿的含铝材料）形成椭圆体状、针状或小盘

状勃姆石微粒。更具体地说，勃姆石微粒材料可这样形成：将勃姆石前体和勃姆石晶种一起形成悬浮液，对悬浮液（或者溶胶或浆液）进行热处理，使原料转化成勃姆石微粒材料，并进一步通过悬浮液中的勃姆石晶种对其施加影响。加热一般在自生环境中进行，也就是在高压釜中进行，从而在处理过程中会产生高压。悬浮液的 pH 一般选自小于 7 或大于 8 的值，勃姆石晶种材料的粒径约小于 0.5 微米。一般地，晶种微粒的用量约大于勃姆石前体重量的 1%（按照 Al_2O_3 计算），加热在约大于 120°C 的温度下进行，比如大于约 125°C ，甚或大于约 130°C ，自生压力通常约为 30psi。

微粒材料可通过延长水热处理时间并结合较低晶种水平和酸性 pH 来制备，使勃姆石优先沿一个轴或两个轴生长。一般可利用更长时间的水热处理来产生更长、长径比更高的勃姆石微粒和/或更大的颗粒。

在进行热处理如水热处理并使勃姆石发生转化之后，一般要除去液体物质，例如通过超滤过程或通过热处理使剩余液体蒸发。之后，一般对所得物质进行粉碎，例如粉碎到 100 目。应当指出，这里所述微粒尺寸一般指通过上述处理得到的单个微晶，而不是某些实施方式中可能残留的团块（例如需要团聚材料的那些产品）。

根据本发明人收集的数据，在处理勃姆石原料的过程中可以改变若干个参数，以获得所需形态。这些参数主要包括重量比（即勃姆石前体与勃姆石晶种之比）、在处理过程中使用的酸或碱的具体类型或品种（以及相对 pH 水平）和体系的温度（直接与自生水热环境的压力成正比）。

特别地，当保持其他参数恒定而改变重量比时，形成勃姆石微粒材料的颗粒形状和尺寸发生改变。例如，当在 2 重量%的硝酸溶液中于 180°C 进行 2 小时的水热处理时，90:10 的 ATH:勃姆石晶种之比可形成针状颗粒（ATH 是一种勃姆石前体物质）。与之对照，当 ATH:勃姆石晶种之比降低到 80:20 时，颗粒形状更加接近椭圆体。进一步将该比例降低到 60:40 时，颗粒形状变得接近球形。因此，勃姆石前体与勃姆石晶种的最常用比例不小于约 60:40，如不小于约 70:30 或 80:20。然而，为了确保足够的晶种水平，以改善所需的精细微粒形态，勃姆石前体与勃姆石晶种的重量比一般不大于约 98:2。根据前面的结果可以看到，提高重量比一般会增加长径比，而降低重量比一般会减小长径比。

另外，当保持其他参数恒定而改变酸或碱的类型时，颗粒的形状（例如长径比）和尺寸也会受到影响。例如，当在 2 重量%的硝酸溶液中于 180°C 进行

2 小时的水热处理且 ATH:勃姆石晶种之比为 90:10 时,合成的颗粒一般为针状微粒。与之对照,当以 1 重量%或更低浓度的盐酸代替硝酸时,合成的颗粒一般接近球形。当采用 2 重量%或更高浓度的盐酸时,合成的颗粒一般变成针状。使用 1 重量%的甲酸时,合成的颗粒是小盘状颗粒。另外,当用碱溶液如 1 重量%的 KOH 时,合成的颗粒是小盘状颗粒。如果采用酸和碱的混合物,如 1 重量%的 KOH 和 0.7 重量%的硝酸,合成颗粒的形态是小盘状。值得注意,上述酸和碱的重量%值仅基于相应固体悬浮液或浆液的固体含量,也就是说,不是基于浆液总重的总重量%。

合适的酸和碱包括无机酸如硝酸,有机酸如甲酸,卤酸如盐酸,酸式盐如硝酸铝和硫酸镁。举例来说,有效的碱包括胺类(包括氨)、碱金属氢氧化物如氢氧化钾、碱土金属氢氧化物如氢氧化钙以及碱式盐。

另外,当保持其他参数恒定而改变温度时,通常会改变粒径。例如,当在 2 重量%的硝酸溶液中于 150°C 进行 2 小时的水热处理且 ATH:勃姆石晶种之比为 90:10 时,通过 XRD (x 射线衍射表征)测得的晶体尺寸为 115 埃。然而,在 160°C 得到的平均粒径为 143 埃。因此,随着温度升高,粒径也增加,表示粒径与温度成正比关系。

根据这里所述的实施方式,可采用相对有效而灵活的处理方法为前体勃姆石产品设计所需的形态。特别有意义的是,一些实施方式利用加晶种的处理过程得到成本低、效果好、过程控制程度高的处理路径,通过它可以得到所需的精细平均粒径和受控的粒径分布。特别有意义的是综合考虑以下两点:(1) 在处理方法中确定和控制关键参数,如重量比、酸和碱的重量以及温度;(2) 采用基于加晶种的技术,由此可对所需的勃姆石微粒材料形态进行可重复、可控制的处理。

虽然前面的叙述集中于勃姆石的生产,它构成原料或过渡氧化铝前体材料,本发明的一个具体方面还涉及将前体材料处理成过渡氧化铝。在这里,勃姆石前体通过在一定温度下焙烧来进行热处理,所述温度要足以使之转变成一种过渡相氧化铝,或者几种过渡相的组合。焙烧或热处理通常在大于约 250°C 但低于 1100°C 的温度下进行。在低于 250°C 的温度下,勃姆石前体不会转变成过渡氧化铝的最低温度形式,即 γ -氧化铝。在大于 1100°C 的温度下,勃姆石前体将通常会转变成 α 相,在得到过渡氧化铝微粒材料时应当避免发生这种情况。根据特定实施方式,焙烧在大于 400°C 的温度下进行,如不低于约 450°C。最

高焙烧温度可小于 1050°C 或 1100°C, 此上限温度通常产生占主要比例的 θ 相氧化铝, 它是过渡氧化铝的最高温形式。

其他实施方式在低于 950°C 的温度下进行, 如在 750—950°C 的范围内, 形成占主要含量的 δ 氧化铝。根据特定实施方式, 焙烧在小于约 800°C 的温度下进行, 如小于约 775°C 或 750°C, 使绝大部分前体转变成 γ 相。

焙烧可在各种环境中进行, 包括受控气体和压力环境。因为进行焙烧一般是为了引发前体材料的相变而不是引发化学反应, 并且所得材料主要是氧化物, 所以除了最需要的过渡氧化铝终产品外, 不需要提供专门的气体 and 压力环境。

然而, 通常要控制焙烧时间, 以便不同批次可重复地发生可靠的转变。这里通常不进行急剧焙烧 (shock calcination), 因为温度难以控制, 进而难以控制相分布。因此, 焙烧时间通常约为 0.5 分钟—60 分钟, 通常为 1 分钟—15 分钟。

一般地, 焙烧结果是微粒材料主要 (超过 50 重量%) 为过渡氧化铝。更一般地, 相变的微粒材料包含至少 70 重量%, 通常至少 80 重量%, 如至少 90 重量% 的过渡氧化铝。不同实施方式中的过渡氧化铝相的精确组成可以不同, 如不同过渡相混合在一起, 或者主要为单一相的过渡氧化铝 (例如至少 95 重量%, 98 重量%, 甚或高达 100 重量% 的单一相过渡氧化铝)。

根据一个特定的特征, 勃姆石原料的形态大部分保留在最终形成的过渡氧化铝中。因此, 可根据前述教导将所需形态特征设计到勃姆石中, 这些特征最终会得到保持。例如, 研究表明, 一些实施方式至少能保持原料的比表面积, 并且在一些情况下至少还能使表面积增加 8%、10%、12%、14% 或更多。由于最终产品保留了原来的大部分形态, 所以前面对勃姆石的形态特征的描述也适用于过渡氧化铝微粒材料。

例如, 过渡氧化铝微粒材料的长径比一般不小于 2:1, 优选不小于 3:1、4:1 或 6:1。实际上, 特定实施方式具有细长的颗粒, 如长径比不小于 8:1、10:1, 在一些情况下不小于 14:1。具体到针状颗粒, 其次长径比一般不大于 3:1, 通常不大于 2:1, 甚至不大于 1.5:1, 常常约为 1:1。次长径比一般可用来描述颗粒在垂直于最长尺寸的平面上的横截面几何特点。

薄片状或小盘状过渡氧化铝颗粒一般具有细长形结构, 其长径比与上述针状颗粒相同。然而, 小盘状颗粒一般具有两个相对的主表面, 所述相对的主表

面是大致平坦的，且一般彼此平行。此外，小盘状颗粒可用次长径比表征，它大于针状颗粒的次长径比，通常不小于约 3:1，如不小于约 6:1，甚至不小于约 10:1。一般地，垂直于相对的主表面或面的最短尺寸或边缘尺寸通常小于 50 纳米，如小于约 40 纳米，或者小于约 30 纳米。

此外，过渡氧化铝颗粒材料的平均粒径一般不大于约 1000 纳米，在约 75—750 纳米范围内。其他实施方式甚至具有更小的平均粒径，如不大于约 600 纳米、500 纳米、400 纳米、300 纳米，甚至有些微粒的平均粒径小于 275 纳米，代表一种精细微粒材料。说到精细微粒材料，给出的实施例具有小于 250 纳米的粒径，如不大于 225 纳米。平均粒径的一个范围是在 150—200 纳米之范围内。由于某些实施方式受工艺约束，最小平均粒径通常受到限制，如不小于约 75 纳米、100 纳米（特别是薄片状微粒材料的最小粒径为 110 纳米）、125 纳米或 135 纳米。

同上面一样，所用术语“平均粒径”表示微粒的最长尺寸或长度的平均值。由于颗粒的细长形态，常规表征技术一般不足以测出平均粒径，因为这些表征技术通常假定颗粒是球形或近似球形的。因此，平均粒径的确定是挑选多个代表性样品通过物理方法测定代表性样品的粒径来完成。这样的样品可通过多种表征技术选取，如扫描电镜（SEM）。应当指出，文献中报告的粒径往往不是在与本说明书相同的上下文中陈述的平均粒径，它们是对颗粒材料样品进行物理检测后得到的标称粒径范围。因此，本发明的平均粒径处在现有技术报告的范围之内，对于预期高斯粒径分布来说，通常大约位于报告范围的算术中点。术语“平均粒径”还表示与可单个鉴别的颗粒相关的主粒径，不管这些颗粒处于分散形式还是团集形式。当然，团块具有相对较大的平均粒径，本发明重点关注的不是确定团块的尺寸。

类似地，上面报告的长径比一般对应于从代表性样品得到的平均长径比，而不是颗粒材料的长径比的上限或下限。文献报告的颗粒长径比往往不是在与本说明书相同的上下文中陈述的平均长径比，它们是对颗粒材料样品进行物理检测后得到的标称长径比。因此，本发明的平均长径比处在现有技术报告的范围之内，对于预期高斯颗粒形态分布来说，通常大约位于报告范围的算术中点。换句话说，虽然不加晶种的技术可能也报告长径比，但这种数据通常显示的是所观测到的长径比分布的下限而不是平均长径比。

除了颗粒材料的长径比和平均粒径，微粒材料的形态可进一步用比表面积

来表征。这里采用常见的 BET 技术测量微粒材料的比表面积。根据本发明的实施方式，微粒材料具有较高的比表面积，一般不小于约 10 米²/克，如不小于约 50 米²/克、70 米²/克，或不小于约 90 米²/克。由于比表面积与颗粒形态和粒径相关，所述实施方式的比表面积一般小于约 400 米²/克，如小于约 350 或 300 米²/克。表面积的具体范围约为 75—200 米²/克。

特别有意义的是加晶种的处理路径，因为加晶种形成过渡氧化铝前体的处理方法不仅可以严格控制前体的形态（所述形态大部分保留在最终产品中），而且据信与通过常规的不加晶种的处理路径相比，加晶种的处理路线还能使最终产品获得所需的物理性质，包括组成、形态和晶体特性。

实施例 1 薄片状颗粒的合成 (Plate-shaped particle synthesis)

在高压釜中加入 7.42 磅购自 Alcoa 的三氢氧化铝 Hydral 710、0.82 磅以商品名 Catapal B 假勃姆石购自 SASOL 的勃姆石、66.5 磅去离子水、0.037 磅氢氧化钾和 0.18 磅 22 重量%的硝酸。将勃姆石预分散在 5 磅水和 0.18 磅酸中，然后加入三氢氧化铝和余下的水以及氢氧化钾。

在 45 分钟内将高压釜加热到 185°C，并在该温度保持 2 小时，同时以 530rpm 的速度搅拌。自生压力达到约 163psi，保持该压力。随后从高压釜中取出勃姆石分散液。从高压釜取出后，溶胶的 pH 约为 10。在 65°C 的温度下除去液体物质。将所得物质粉碎至小于 100 目。所得粉末的 SSA 约为 62 米²/克。

在 530°C 焙烧该材料 5 分钟，使之转变成 γ -氧化铝。焙烧之后，X 射线衍射 Rietveld 分析证实该材料为 100% 的 γ -氧化铝。该样品的比表面积为 100.7 米²/克。见图 1。

实施例 2 针状颗粒的合成

在高压釜中加入 250 克购自 Alcoa 的三氢氧化铝 Hydral 710、25 克以商品名 Catapal B 假勃姆石购自 SASOL 的勃姆石、1000 克去离子水和 34.7 克 18 重量%的硝酸。将勃姆石预分散在 100 克水和 6.9 克酸中，然后加入三氢氧化铝和余下的水以及酸。

在 45 分钟内将高压釜加热到 180°C，并在该温度保持 2 小时，同时以 530rpm 的速度搅拌。自生压力达到约 150psi，保持该压力。随后从高压釜中取出勃姆石分散液。从高压釜取出后，溶胶的 pH 约为 3。在 95°C 的温度下除去液体物

质。将所得物质粉碎至小于 100 目。所得粉末的 SSA 约为 120 米²/克。

在 530°C 焙烧该材料 5 分钟，使之转变成 γ -氧化铝。焙烧之后，X 射线衍射 Rietveld 分析证实该材料为 100% 的 γ -氧化铝。该样品的比表面积为 145.1 米²/克。见图 2。

实施例 3 椭圆体状颗粒的合成

在高压釜中加入 220 克购自 Alcoa 的三氢氧化铝 Hydral 710、55 克以商品名 Catapal B 假勃姆石购自 SASOL 的勃姆石、1000 克去离子水和 21.4 克 18 重量%的硝酸。将勃姆石预分散在 100 克水和 15.3 克酸中，然后加入三氢氧化铝和余下的水以及酸。

在 45 分钟内将高压釜加热到 172°C，并在该温度保持 2 小时，同时以 530rpm 的速度搅拌。自生压力达到约 120psi，保持该压力。随后从高压釜中取出勃姆石分散液。从高压釜取出后，溶胶的 pH 约为 4。在 95°C 的温度下除去液体物质。将所得物质粉碎至小于 100 目。所得粉末的 SSA 约为 135 米²/克。

在 530°C 焙烧该材料 5 分钟，使之转变成 γ -氧化铝。焙烧之后，X 射线衍射 Rietveld 分析证实该材料为 100% 的 γ -氧化铝。该样品的比表面积为 167.8 米²/克。见图 3。

本发明的各个方面使得勃姆石微粒材料具有广泛应用，包括不特别适合采用勃姆石的应用，如要求较高硬度和/或涉及高温处理（如含氟聚合物的熔化处理）的应用。阻燃、防紫外线、耐候、耐化学品、导热和电阻性质使本发明的过渡氧化铝可以成为重要的工业材料。其他应用包括用作纸添加剂、喷墨打印中的油墨吸收剂、催化剂、过滤介质或电子工业上要求很高的化学机械抛光中所用的磨料。

虽然已经结合具体实施方式描述和阐释了本发明，但其意图不是将本发明限制在所示细节上，因为可以进行许多变化和替代，而不会以任何方式背离本发明的范围。例如，可以提供额外的或等价的替代物，可以采用额外的或等价的制备步骤。因此，本领域的技术人员只需常规实验即可发现此处所述本发明的其他变化和等价形式，我们认为所有这些变化和等价形式均涵盖在以下权利要求所界定的本发明范围内。

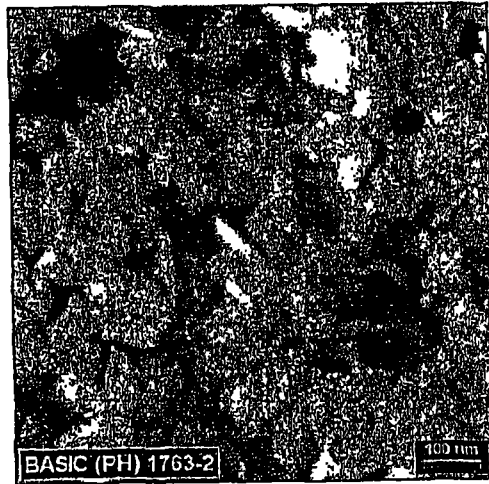


图 1

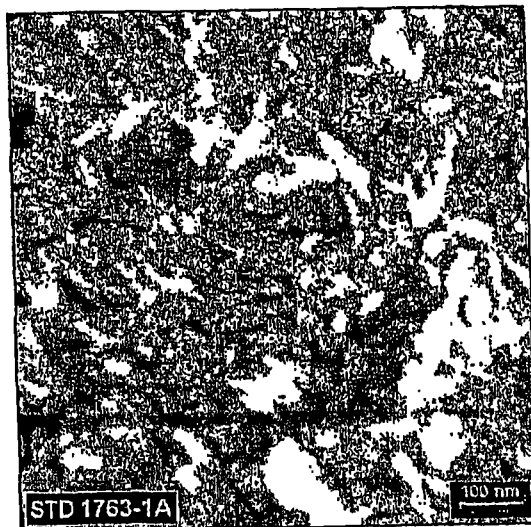


图 2

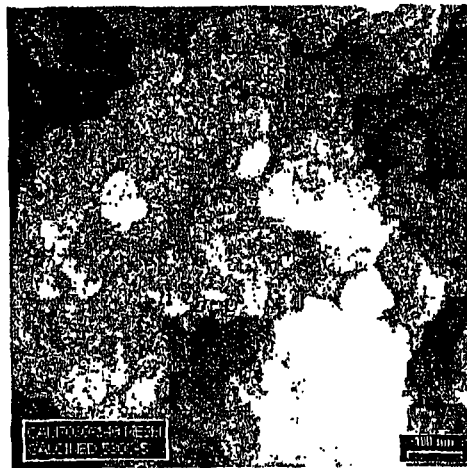


图 3