



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109942012 B

(45) 授权公告日 2021.10.08

(21) 申请号 201910344503.3

B82Y 30/00 (2011.01)

(22) 申请日 2019.04.26

B82Y 40/00 (2011.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

审查员 李森

申请公布号 CN 109942012 A

(43) 申请公布日 2019.06.28

(73) 专利权人 山东国瓷功能材料股份有限公司

地址 257091 山东省东营市东营区辽河路
24号

(72) 发明人 莫雪魁 王芳 魏玉磊 王晓杰
王贻朋

(74) 专利代理机构 北京智桥联合知识产权代理
事务所(普通合伙) 11560

代理人 杜瑞锋

(51) Int. Cl.

C01F 7/02 (2006.01)

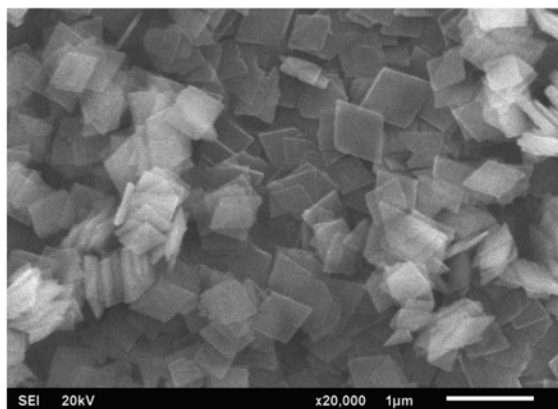
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种纳米级片状勃姆石及其制备方法

(57) 摘要

本发明属于无机纳米材料技术领域,具体涉及一种纳米级片状勃姆石,并进一步公开其制备方法。本发明所述纳米级片状勃姆石的制备方法,以铝盐材料为铝源原料,利用氨水为沉淀剂进行双向沉淀,并将制得的前驱体浆料进行水热合成处理,制得的勃姆石为纳米级片状结构。本发明所述制备纳米级片状勃姆石的方法在不添加表面活性剂或模板剂的情况下,即可实现勃姆石的制备,具有工艺简单、安全、成本低的优势,适宜于大规模工业化生产。本发明所述方法制备得到的纳米级片状勃姆石,所述勃姆石具有片状规整、结晶度高、分散性好、粒度分布窄的优势,具有更为广泛的应用前景。



1. 一种纳米级片状勃姆石的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 取铝源材料配制得到铝盐溶液,加入沉淀剂进行双向沉淀,并调节体系pH值 >11 ,得到前驱体浆料;并将所得前驱体浆料进行连续洗涤,以去除溶液中的杂质离子,所述铝源材料包括硝酸铝和/或硫酸铝,所述沉淀剂包括氨水;

(2) 将洗涤后的所述前驱体浆料进行喷雾干燥,并将得到的粉料进行高温煅烧处理,所述煅烧步骤的温度为 $400-600^{\circ}\text{C}$;

(3) 将煅烧后的所述粉料采用行星磨进行分散处理,并于 $150-250^{\circ}\text{C}$ 进行水热合成反应,并将得到的反应物浆料干燥,即得。

2. 根据权利要求1所述的纳米级片状勃姆石的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中,所述铝盐溶液的浓度为 $0.5\text{mol/L}-10\text{mol/L}$ 。

3. 根据权利要求1所述的纳米级片状勃姆石的制备方法,其特征在于,所述氨水的质量浓度为 $20-30\text{wt}\%$ 。

4. 根据权利要求1-3任一项所述的纳米级片状勃姆石的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中,所述连续洗涤步骤为通过陶瓷膜洗涤设备进行连续洗涤。

5. 根据权利要求1-3任一项所述的纳米级片状勃姆石的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中,所述喷雾干燥步骤中,控制喷雾干燥机的进料固含量 $20-30\%$,控制出口温度 $120-150^{\circ}\text{C}$ 。

6. 由权利要求1-5任一项所述方法制备得到的纳米级片状勃姆石。

一种纳米级片状勃姆石及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于无机纳米材料技术领域,具体涉及一种纳米级片状勃姆石,并进一步公开其制备方法。

背景技术

[0002] 勃姆石(Boehmite)又称软水铝石或一水软铝石,化学式为 γ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 或 γ - $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。 γ - $\text{Al}(\text{OH})_3$ 是由许多 AlO_6 八面体构成的,Al在八面体中央,O在八面体顶点,八面体通过共面形成双链,再共顶点形成三维骨架结构。 γ - $\text{Al}(\text{OH})_3$ 属正交晶系,是层状结构,以其独特的力学、化学、光学性质在陶瓷材料、光学材料、半导体材料、复合材料、催化剂及载体材料及涂料领域得到广泛应用。

[0003] 现有技术中,勃姆石的制备方法比较多,主要包括沉淀法(酸、碱沉淀)、碳化法、醇铝水解法、水热法、溶胶-凝胶法、离子液法、硬模板法等。如文献Stiles等(Stiles A B.Catalyst Supports and Supported Catalysts.Theoretical and Applied Concepts [M].USA:Butterworth,Boston,Mass,1987:158-160.)采用不同的方法制备出褶皱片状、针状、链状、舟状、立方、菱形片面状等多种形态和不同晶粒大小的勃姆石;以及Liu等(Qian Liu,Aiqin,Wang,Xiaodong,Wang,Tao Zhang.Morphologically controlled synthesis of mesoporous alumina.Microporous and Mesoporous Materials,100(2007) 35-44.)以硝酸铝为铝源,氨水和尿素为沉淀剂,采用不同的表面活性剂结合水热法合成出多种具有特殊形貌的介孔氧化铝,包括球状、骨状、棒状、纤维状、3D哑铃状。

[0004] 然而,上述方法虽然可以制备不同形貌的勃姆石,但各制备方法中均需要添加使用大量的表面活性剂或模板剂,不仅因价格昂贵导致生产成本的增加,并且具有一定的毒性,不适宜于大规模工业化生产。

发明内容

[0005] 为此,本发明所要解决的技术问题在于提供一种纳米级片状勃姆石,所述勃姆石具有片状规整、结晶度高、分散性好、粒度分布窄的优势;

[0006] 本发明所要解决的第二个技术问题在于提供上述纳米级片状勃姆石的制备方法,所述方法不添加表面活性剂/模板剂即可实现勃姆石的制备,具有工艺简单、安全、成本低的优势,适宜于大规模工业化生产。

[0007] 为解决上述技术问题,本发明所述的一种纳米级片状勃姆石的制备方法,包括如下步骤:

[0008] (1) 取铝源材料配制得到铝盐溶液,加入沉淀剂进行双向沉淀,并调节体系pH值 >11 ,得到前驱体浆料;并将所得前驱体浆料进行连续洗涤,以去除溶液中的杂质离子;

[0009] (2) 将洗涤后的所述前驱体浆料进行喷雾干燥,并将得到的粉料进行高温煅烧处理;

[0010] (3) 将煅烧后的所述粉料进行分散处理,并于 $150-250^\circ\text{C}$ 进行水热合成反应,并将

得到的反应物浆料干燥,即得。

[0011] 所述步骤(1)中,所述铝源材料包括硝酸铝和/或硫酸铝。

[0012] 所述步骤(1)中,所述铝盐溶液的浓度为0.5mol/L-10mol/L。

[0013] 所述步骤(1)中,所述沉淀剂包括氨水。

[0014] 优选的,所述氨水的质量浓度为20-30wt%。

[0015] 所述步骤(1)中,所述连续洗涤步骤为通过陶瓷膜洗涤设备进行连续洗涤。洗涤过程中,控制水通量为10-1000kg/h,控制洗涤压力为0.1-1.5Mpa。

[0016] 所述步骤(2)中,所述喷雾干燥步骤中,控制喷雾干燥机的进料固含量20-30%,控制出口温度120-150℃。

[0017] 所述步骤(2)中,所述煅烧步骤的温度为400-600℃。

[0018] 所述步骤(3)中,所述分散步骤为采用行星磨分散,控制固含量 $40 \pm 5\%$,转速为 $300 \pm 20\text{r}/1\text{h}$ 。

[0019] 本发明还公开了由所述方法制备得到的纳米级片状勃姆石。

[0020] 本发明所述纳米级片状勃姆石的制备方法,以铝盐材料为铝源原料,利用氨水为沉淀剂进行双向沉淀,并将制得的前驱体浆料进行水热合成处理,制得的勃姆石为纳米级片状结构。本发明所述制备纳米级片状勃姆石的方法在不添加表面活性剂或模板剂的情况下,即可实现勃姆石的制备,具有工艺简单、安全、成本低的优势,适宜于大规模工业化生产。

[0021] 本发明所述方法制备得到的纳米级片状勃姆石,所述勃姆石具有片状规整、结晶度高、分散性好、粒度分布窄的优势,具有更为广泛的应用前景。

附图说明

[0022] 为了使本发明的内容更容易被清楚的理解,下面根据本发明的具体实施例并结合附图,对本发明作进一步详细的说明,其中,

[0023] 图1为本发明实施例1制备的纳米级片状勃姆石样品的扫描电镜照片;

[0024] 图2为本发明实施例1制备的纳米级片状勃姆石样品的XRD图。

具体实施方式

[0025] 实施例1

[0026] 本实施例所述纳米级片状勃姆石的制备方法,包括如下步骤:

[0027] (1)取硝酸铝为铝源材料,加水配制得到浓度为0.5mol/L的硝酸铝盐溶液,加入质量浓度为30wt%的氨水为沉淀剂进行双向沉淀处理,至沉淀不再增加,并调节反应体系的pH值为11.5,得到前驱体浆料;并将所得前驱体浆料通过陶瓷膜洗涤设备进行连续洗涤处理,控制洗涤过程中的水通量为10-1000kg/h,洗涤压力为0.1-1.5Mpa,以去除溶液中的杂质离子,至溶液中的杂质离子浓度 $<600\text{ppm}$;

[0028] (2)将洗涤后的所述前驱体浆料利用喷雾干燥机进行喷雾干燥处理,控制喷雾干燥机的进料固含量20-30%,控制出口温度120-150℃,得到干燥后的粉料;随后将所得粉料于500℃下进行高温煅烧处理,得到煅烧后的粉料;

[0029] (3)将煅烧后的所述粉料采用行星磨进行分散处理,并控制固含量 $40 \pm 5\%$,转速

为 $300 \pm 20 \text{ r/h}$;随后将分散处理后的粉料置于合成釜内,控制填充度70%-80%,于 200°C 下加水进行水热合成(控制反应升温速度为 3°C/min)反应6h,并将得到的反应物浆料进行喷雾干燥处理(控制进口温度 270°C ,出口温度 120°C ,雾化盘转速 8000 r/min),即得。

[0030] 本实施例制得勃姆石样品的扫描电镜照片如附图1所示,可见,本实施例方法制备得到的勃姆石为片状结构,通过图2所示的XRD图分析表明为勃姆石物相,且其颗粒尺寸为纳米级。

[0031] 实施例2

[0032] 本实施例所述纳米级片状勃姆石的制备方法,包括如下步骤:

[0033] (1) 取硫酸铝为铝源材料,加水配制得到浓度为 2 mol/L 的硫酸铝盐溶液,加入氨水(质量浓度30wt%)为沉淀剂进行双向沉淀处理,至沉淀不再增加并调节反应体系的pH为12.2,得到前驱体浆料;并将所得前驱体浆料通过陶瓷膜洗涤设备进行连续洗涤处理,控制洗涤过程中的水通量为 $10-1000 \text{ kg/h}$,洗涤压力为 $0.1-1.5 \text{ Mpa}$,以去除溶液中的杂质离子,至溶液中的杂质离子浓度 $<600 \text{ ppm}$;

[0034] (2) 将洗涤后的所述前驱体浆料利用喷雾干燥机进行喷雾干燥处理,控制喷雾干燥机的进料固含量20-30%,控制出口温度 $120-150^\circ\text{C}$,得到干燥后的粉料;随后将所得粉料于 400°C 下进行高温煅烧处理,得到煅烧后的粉料;

[0035] (3) 将煅烧后的所述粉料采用行星磨进行分散处理,并控制固含量 $40 \pm 5\%$,转速为 $300 \pm 20 \text{ r/h}$;随后将分散处理后的粉料置于合成釜内,控制填充度70%-80%,于 150°C 下加水进行水热合成(控制升温速度 3°C/min)进行反应6h,并将得到的反应物浆料进行喷雾干燥处理,控制进口温度 270°C ,出口温度 120°C ,雾化盘转速 8000 r/min ,即得。

[0036] 经测定,本实施例制得勃姆石样品为片状结构,且其颗粒尺寸为纳米级。

[0037] 实施例3

[0038] 本实施例所述纳米级片状勃姆石的制备方法,包括如下步骤:

[0039] (1) 取硝酸铝为铝源材料,加水配制得到浓度为 4 mol/L 的硝酸铝盐溶液,加入质量浓度为25wt%的氨水为沉淀剂进行双向沉淀处理,至沉淀不再增加,并调节反应体系的pH值为13,得到前驱体浆料;并将所得前驱体浆料通过陶瓷膜洗涤设备进行连续洗涤处理,控制洗涤过程中的水通量为 $10-1000 \text{ kg/h}$,洗涤压力为 $0.1-1.5 \text{ Mpa}$,以去除溶液中的杂质离子,至溶液中的杂质离子浓度 $<600 \text{ ppm}$;

[0040] (2) 将洗涤后的所述前驱体浆料利用喷雾干燥机进行喷雾干燥处理,控制喷雾干燥机的进料固含量20-30%,控制出口温度 $120-150^\circ\text{C}$,得到干燥后的粉料;随后将所得粉料于 600°C 下进行高温煅烧处理,得到煅烧后的粉料;

[0041] (3) 将煅烧后的所述粉料采用行星磨进行分散处理,并控制固含量 $40 \pm 5\%$,转速为 $300 \pm 20 \text{ r/h}$;随后将分散处理后的粉料置于合成釜内,控制填充度70%-80%,于 250°C 下加水进行水热合成反应8h,并将得到的反应物浆料进行喷雾干燥处理,控制进口温度 270°C ,出口温度 120°C ,雾化盘转速 8000 r/min ,即得。

[0042] 经测定,本实施例制得勃姆石样品为片状结构,且其颗粒尺寸为纳米级。

[0043] 实施例4

[0044] 本实施例所述纳米级片状勃姆石的制备方法,包括如下步骤:

[0045] (1) 取硫酸铝为铝源材料,加水配制得到浓度为 6 mol/L 的硫酸铝盐溶液,加入质量

浓度为20wt%的氨水为沉淀剂进行双向沉淀处理,至沉淀不再增加,并调节反应体系的pH值为13.5,得到前驱体浆料;并将所得前驱体浆料通过陶瓷膜洗涤设备进行连续洗涤处理,控制洗涤过程中的水通量为10-1000kg/h,洗涤压力为0.1-1.5Mpa,以去除溶液中的杂质离子,至溶液中的杂质离子浓度<600ppm;

[0046] (2) 将洗涤后的所述前驱体浆料利用喷雾干燥机进行喷雾干燥处理,控制喷雾干燥机的进料固含量20-30%,控制出口温度120-150℃,得到干燥后的粉料;随后将所得粉料于400℃下进行高温煅烧处理,得到煅烧后的粉料;

[0047] (3) 将煅烧后的所述粉料采用行星磨进行分散处理,并控制固含量 $40\pm 5\%$,转速为 $300\pm 20\text{r}/1\text{h}$;随后将分散处理后的粉料置于合成釜内,控制填充度70%-80%,于150℃下加水进行水热合成反应8h,并将得到的反应物浆料进行喷雾干燥处理,控制进口温度270℃,出口温度120℃,雾化盘转速8000r/min,即得。

[0048] 经测定,本实施例制得勃姆石样品为片状结构,且其颗粒尺寸为纳米级。

[0049] 显然,上述实施例仅仅是为清楚地说明所作的举例,而并非对实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。而由此所引伸出的显而易见的变化或变动仍处于本发明创造的保护范围之内。

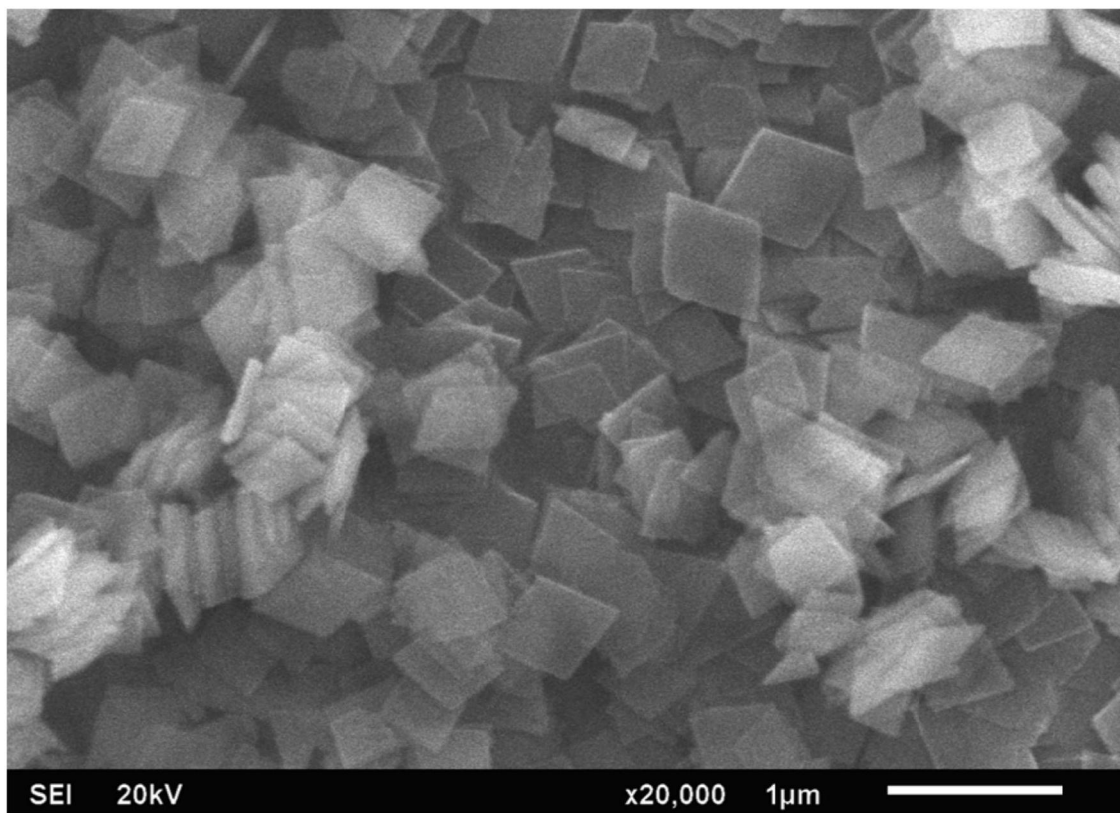


图1

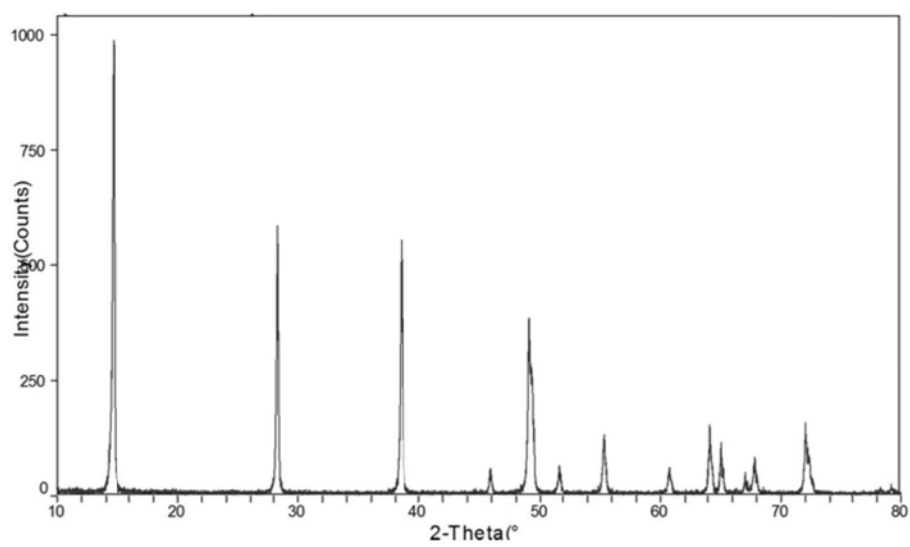


图2