

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C01F 7/02 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02822765.4

[45] 授权公告日 2007 年 4 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 1312041C

[22] 申请日 2002.10.1 [21] 申请号 02822765.4

[30] 优先权

[32] 2001.10.1 [33] US [31] 09/969,025

[86] 国际申请 PCT/US2002/031199 2002.10.1

[87] 国际公布 WO2003/029145 英 2003.4.10

[85] 进入国家阶段日期 2004.5.17

[73] 专利权人 内诺格雷姆公司

地址 美国加利福尼亚州

[72] 发明人 夏夫库马·奇鲁沃路

尤·K·福图纳克

[56] 参考文献

WO 99/35089 1999.7.15

US 5877106A 1999.3.2

审查员 李应会

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 范明娥 巫肖南

权利要求书 1 页 说明书 27 页 附图 16 页

[54] 发明名称

氧化铝粉末

[57] 摘要

描述了包含选自 $\delta - \text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\theta - \text{Al}_2\text{O}_3$ 中的晶状氧化铝的颗粒聚集物。颗粒具有小于约 100nm 的平均直径。颗粒通常相应地具有大的 BET 表面积。在某些实施方式中，颗粒聚集物非常均匀。在一些实施方式中，颗粒聚集物包含平均直径小于约 500nm 的掺杂的氧化铝颗粒。可将颗粒聚集物以涂层方式沉积。描述了用于生产所需氧化铝颗粒的方法。

1. 一种包括掺杂的氧化铝的颗粒聚集物，颗粒具有小于或等于 50nm 的平均直径。

2. 权利要求 1 的颗粒聚集物，具有 3nm - 50nm 的平均直径。

3. 权利要求 1 的颗粒聚集物，其中掺杂的氧化铝颗粒包括具有 γ -氧化铝结构的颗粒。

4. 权利要求 1 的颗粒聚集物，其中掺杂的氧化铝颗粒包括具有 α -氧化铝结构的颗粒。

5. 权利要求 1 的颗粒聚集物，其中掺杂物选自 Cs_2O 、 Rb_2O 、 Tl_2O 、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 BeO 、 MgO 、 CaO 、 SrO 和 BaO 及其组合。

6. 权利要求 1 的颗粒聚集物，其中掺杂物包括 Co_3O_4 。

7. 权利要求 1 的颗粒聚集物，其中掺杂物包括 ZrO_2 。

8. 权利要求 1 的颗粒聚集物，其中基于掺杂物金属与铝的比例计，颗粒包括 0.01mol%-10mol% 的掺杂物氧化物。

9. 权利要求 1 的颗粒聚集物，其中基于掺杂物金属与铝的比例计，颗粒包括 0.05mol%-5mol% 的掺杂物氧化物。

10. 权利要求 1 的颗粒聚集物，其中颗粒聚集物具有这样的粒度分布：至少 95% 的颗粒的直径大于平均直径的 40% 且小于平均直径的 160%。

11. 一种涂层，包含权利要求 1 的颗粒聚集物。

12. 一种生产包括掺杂的氧化铝颗粒的颗粒聚集物的方法，该方法包括使包含铝前体、氧源和掺杂物前体的流动反应物流反应以在流动的产物流中形成掺杂的氧化铝颗粒，其中颗粒的平均粒径小于或等于 50nm。

13. 权利要求 12 的方法，其中反应物流包括气溶胶。

14. 权利要求 13 的方法，其中气溶胶包括铝前体和掺杂物前体。

15. 权利要求 12 的方法，其中铝前体包括包含氧源的化合物。

16. 权利要求 12 的方法，其中氧源为 O_2 。

17. 权利要求 12 的方法，其中通过从光束中吸收热而驱动反应物流的反应。

氧化铝粉末

发明领域

本发明涉及氧化铝粉末，尤其是由具有亚微平均粒径的颗粒组成的粉末。本发明还涉及亚微掺杂的氧化铝。

发明背景

技术进步增加了对加工参数上具有精确容限的改良材料加工的要求。尤其是在多种不同加工环境中可使用的各种化学粉末。例如，在电子器件如平板显示器、电子电路、光学材料和电光材料生产中可用作成分的无机粉末。

就所关心的具体材料而言，氧化铝和掺杂的氧化铝对特定应用具有理想的光学和发光性能。因此，可使用氧化铝和掺杂的氧化铝作为玻璃涂层或粉末涂层而用于光传输或显示器应用。另外，无机粉末一般可在化学处理应用中使用，尤其是作为催化剂。氧化铝和掺杂的氧化铝可用作催化剂。

另外，在电子工业、工具生产和许多其它工业的各种应用中需要光滑平面。需要抛光的基片可包括硬质材料如半导体、陶瓷、玻璃和金属。由于小型化持续发展，就需要更精密的抛光。目前的亚微技术需要纳米级的抛光精确度。精密抛光技术可利用包括抛光组合物的机械化学抛光，抛光组合物是通过基片与抛光剂和对表面机械精加工有效的磨料的化学相互作用而起作用。可使用各种晶形的氧化铝的超细粉末作为抛光剂。

发明概述

第一个方面，本发明涉及包括选自 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中的晶状氧化铝的颗粒聚集物(collection)。颗粒具有小于约100nm的平均直径。

另一个方面，本发明涉及包括掺杂的氧化铝的颗粒聚集物。颗粒具有小于约500nm的平均直径。在一些实施方式中，本发明涉及包含掺杂的氧化铝颗粒聚集物的涂层。

又一个方面，本发明涉及生产掺杂的氧化铝颗粒的方法。该方法包括使流动的反应物流与铝前体、氧源和掺杂物前体反应以在流动产物流中形成掺

杂的氧化铝颗粒。

还有一个方面，本发明涉及生产亚微结晶氧化铝颗粒产物的方法。该方法包括在还原环境中加热涂有碳层的前体亚微氧化铝颗粒的聚集物以转化氧化铝颗粒的晶体结构来生产产物晶状氧化铝颗粒。产物晶状氧化铝颗粒包括具有不同于前体氧化铝颗粒的晶体结构的颗粒。

附图简述

图 1 为激光热解装置实施方式的断面示意图，其中通过辐射路径中间而截取横断面。上面插图 of 收集喷嘴的底视图，下面插图 of 注射喷嘴的顶视图。

图 2 为用于输送蒸汽反应物到图 1 激光热解装置的反应物输送装置的侧面示意图。

图 3 为用于输送气溶胶反应物到图 1 激光热解装置的反应物输送装置的断面示意图，通过装置中心截取的横断面。

图 4 为激光热解装置的另一实施方式的透视图。

图 5 为图 4 的另一激光热解装置的入口喷嘴的断面图，通过喷嘴中心沿其长度截取的横断面。

图 6 为图 4 另一激光热解装置的入口喷嘴的断面图，通过喷嘴中心沿其宽度方向截取的横断面。

图 7 为用于进行激光热解的加长反应室的实施方式的透视图。

图 8 为热处理纳米颗粒所用装置的断面示意图，其中通过装置中心截取断面。

图 9 为加热纳米颗粒所用炉的断面示意图，其中通过管中心截取断面。

图 10 为具有通过管道与独立涂覆室相连的颗粒生产装置所形成的光反应沉积装置的示意图。

图 11 为涂覆室的透视图，其室壁透明以允许观察内部组件。

图 12 为对准安装在旋转台架上的基片的颗粒喷嘴的透视图。

图 13 为在颗粒生产室内的基片上施加颗粒涂层的光反应沉积装置的示意图。

图 14 为输送反应物到位于基片附近的反应区的反应物喷嘴的透视图。

图 15 为沿线 15-15 截取的图 14 装置的断面图。

图 16 为通过使用蒸汽反应物或气溶胶反应物的激光热解而生产的氧化

铝样品的 5 个 x-射线衍射图图形。在下面插图中提供 δ -氧化铝衍射图峰的直线图以用于比较。

图 17 为通过用气溶胶反应物的激光热解而产生的氧化铝样品的电子透射显微照片。

图 18 为通过用蒸汽反应物的激光热解而产生的氧化铝颗粒样品的电子透射显微照片。

图 19 为通过用蒸汽反应物的激光热解产生的另一氧化铝颗粒样品的电子透射显微照片。

图 20 为通过用气溶胶反应物的激光热解产生的经热处理的氧化铝颗粒样品(上曲线)和热处理前相应样品(下曲线)的 x-射线衍射图图形。为了比较,在图底部提供氧化铝三种相态的衍射图峰的直线图形。

图 21 为通过用气溶胶反应物的激光热解产生的热处理前样品经热处理后的氧化铝颗粒样品的电子透射显微照片。

图 22 为通过用蒸汽反应物的激光热解产生的经热处理的三个氧化铝颗粒样品(上曲线)和热处理前代表性样品(下曲线)的 x-射线衍射图图形。为了比较,在图底部提供氧化铝三种相态的衍射图峰的直线图形。

图 23 为通过用蒸汽反应物的激光热解产生的热处理前样品经热处理后的氧化铝颗粒样品的电子透射显微照片。

图 24 为对 α -氧化铝的工业样品(下曲线)和对通过用蒸汽反应物的激光热解产生的经热处理 δ -氧化铝的 α -氧化铝样品(上曲线)的 x-射线衍射图图形。为了比较,在图底部提供氧化铝二种相态的衍射图峰的直线图形。

发明详述

已发展用于生产多种晶相的亚微级和纳米级氧化铝 Al_2O_3 , 也称为氧化铝的技术。方法基于通过激光热解产生氧化铝, 其使用了在光反应区与强光束相交的流动反应物流。在一些实施方式中, 反应物流包括有铝前体的气溶胶, 而在另外一些实施方式中, 反应物流仅包括蒸汽相反应物。可利用这种方法通过将适当掺杂物前体以蒸汽和/或气溶胶形式引入到反应物流中来生产结晶或无定形的掺杂的氧化铝纳米颗粒。可利用另外的热处理以修饰通过激光热解合成的材料的性能。可通过光反应沉积将结晶或无定形氧化铝材料直接沉积为涂层, 这使激光热解的颗粒生产特性适合于涂层形成。无定形氧

化铝材料可与其它玻璃形成材料如 SiO_2 和或 P_2O_3 相结合。

为产生所需的纳米颗粒，可单独使用激光热解，或与另外处理结合。具体地，激光热解为有效生产具有狭窄平均粒径分布的适宜氧化铝颗粒的优良方法。另外，可对通过激光热解产生的纳米级氧化铝颗粒进行加热以改变和/或提高颗粒性能。具体地，可通过热处理改变氧化铝的晶体结构。

成功应用激光热解以生产氧化铝纳米颗粒的基本特征在于产生含有氧化铝前体化合物、辐射吸收剂和作为氧源的反应物的分子流。除其它反应物外，可将掺杂物金属前体引入到反应物流中。气溶胶前体输送对前体选择提供了更多灵活性。可选择反应物流的组成以产生合成材料的所需化学计量。

通过如激光束的强光束热解分子流。当分子流离开激光束时，颗粒被迅速淬火以产生高度均匀的颗粒。为结合成氧化物的氧可最初在金属/非金属前体内键合，和/或通过独立氧源如分子氧供应。同样，除非金属前体和/或氧源是一种适宜的辐射吸收剂，可向反应物流中加入另外的辐射吸收剂。

氧化铝可用于各种应用。氧化铝亚微粉末的潜在应用包括，例如化学机械抛光、光学材料、发光材料和催化剂。在 Reitz 等人的、题目为“Particle Dispersions”的待审普通美国专利申请序列号 09/433202 中进一步描述了亚微 γ -氧化铝粉末作为抛光剂的应用，这里引入作为参考。在 Ferguson 等人的、题目为“Energy-Band-Matched Infrared Emitter For Use With Low Bandgap Thermophotovoltaic”的美国专利 5865906 中描述了氧化钴掺杂的氧化铝作为低能带隙热光电的发射器的应用，这里引入作为参考。在 Liu 等人的、题目为“Process For Producing Zirconium-Doped Pseudoboehmite”的美国专利 5089247 中描述了锆掺杂的氧化铝用作汽车废气催化剂，这里引入作为参考。氧化铝能具有适于特定光学应用的适宜光学性能。另外，一些掺杂的氧化铝具有理想的光学性能。例如，在 Kakuzen 等人的、题目为“Process For Producing Glass Member”的美国专利 4225330 中描述了适于光学应用的掺杂氧化铝玻璃的应用，这里引入作为参考。

对于一些应用，尤其是光学和发光应用，可以希望直接以涂层沉积粉末。已开发出一种名为光反应沉积的方法，它采用激光热解颗粒生产的性能以直接进行涂层生产。在光反应沉积中，将光反应区的流动流中产生的颗粒直接送往反应室或独立涂覆室中的基片表面。在光反应沉积中得到的高度颗粒均匀性、小的粒度和颗粒通量使得能形成非常光滑均匀的涂层。

使用反应物流的颗粒合成

如上所述,激光热解是生产亚微级和纳米级氧化铝颗粒与掺杂的氧化铝颗粒的重要手段。激光热解是用于合成氧化铝颗粒的优选方法,因为激光热解产生高度均匀和高纯度的产物颗粒。另外,激光热解具有通用性以生产具有所需掺杂物的量和组成的掺杂的氧化铝颗粒。在 Kumar 等人、题目为“Aluminum Oxide Particles”的待审普通美国专利申请序列 09/136483 中描述了通过使用蒸汽相反应物前体的激光热解合成 γ -氧化铝,这里引入作为参考。

反应条件是通过激光热解所产生的颗粒的质量而决定。可相对精确地控制激光热解的反应条件以产生具有所需性能的颗粒。产生特定类型颗粒的适宜反应条件通常取决于特定装置的设计。下文在实施例中将描述在特定装置中用于产生氧化铝颗粒的具体条件。此外,可对反应条件和得到的颗粒之间关系进行一些常规观察。

提高光功率可在反应区内导致升高的反应温度以及更快的淬火速度。快的淬火速度有助于产生利用接近热平衡的过程不能获得的高能相。同样,提高室内压力也有助于高能结构的产生。另外,提高反应物流中用作氧源的反应物的浓度有利于产生含氧量增加的颗粒。

反应物流速和反应物气流速度与粒度有相反关系,因此提高反应物气流速度或速度往往产生较小的粒度。光功率也影响粒度,光功率提高有利于低熔点材料形成较大颗粒、对高熔点材料形成较小的颗粒。另外,颗粒的生长动力学也对得到颗粒的尺寸有重要影响。换句话说,在类似条件下,产物化合物的不同形式往往易于形成与其它相尺寸不同的颗粒。同样,在形成具有不同组成的颗粒群体的多相区域,每种颗粒群体通常具有其自身特有的狭窄的粒度分布。

激光热解已成为由强光辐射驱动化学反应并在离开光束限定的狭窄反应区后快速淬火产物的标准术语。但是,从强的、不相干的但聚焦光束可替代激光的意义上来说,这个名称为误称。另外,反应不是热力学热解意义上的热解。激光热解反应不是由反应物放热燃烧来热驱动。实际上,某些激光热解反应可在从反应中观察不到可见火焰的条件下进行。

特别关心的氧化物包括例如氧化铝 Al_2O_3 。 Al_2O_3 具有很多可能的晶体结构,这在后文中进一步描述。掺杂的氧化铝也是所关心的。掺杂物所需的量

和组成通常取决于具体的应用。

例如，用于光学玻璃形成的氧化铝所用的合适金属氧化物掺杂物包括氧化铯(Cs_2O)、氧化铷(Rb_2O)、氧化铊(Tl_2O)、氧化锂(Li_2O)、氧化钠(Na_2O)、氧化钾(K_2O)、氧化铍(BeO)、氧化镁(MgO)、氧化钙(CaO)、氧化锶(SrO)和氧化钡(BaO)。玻璃掺杂物可影响例如玻璃的折射率、烧结温度和/或孔隙率。红外发射器所用的合适金属氧化物掺杂物包括例如氧化钴(Co_3O_4)。而对于汽车催化剂，合适的掺杂物为氧化锆(ZrO_2)。反应物流包括掺杂物金属与铝前体和其它反应物的适当混合物。

可用气/汽相反应物进行激光热解。可将多种金属前体化合物以气/汽方式输送到反应室内。适于气体输送的合适金属/非金属前体化合物通常包括具有适当蒸汽压的金属/非金属化合物，即蒸汽压足以使所需量的前体气/汽进入反应物流。

如有需要，可加热盛放液体或固体前体化合物的容器以提高金属/非金属前体的蒸汽压。通常加热固体前体以产生足够的蒸汽压。可通过载气鼓入液体前体以促使输送所需量的前体蒸汽。同样，也可使载气通过固体前体以利于输送前体蒸汽。

适于蒸汽输送的合适固体铝前体包括例如氯化铝(AlCl_3)、乙醇铝($\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$)和异丙醇铝($\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$)。适于蒸汽输送的合适的液体铝前体包括例如 s-丁醇铝($\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$)。适于蒸汽输送的合适的液体钴前体包括例如亚硝酰基三羰合钴($\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$)和醋酸钴($\text{Co}(\text{OOCCH}_3)_3$)。适宜的铈前体包括例如醋酸铈($\text{TiC}_2\text{H}_3\text{O}_2$)。可参照这些有代表性的前体选择其它的掺杂物前体。

使用单一气相反应物在一定程度上限制了可便利使用的前体化合物的类型。因此，已开发的技术以将含有金属/非金属前体的气溶胶引入激光热解室内。在 Gardner 等人、题目为“Reactant Delivery Apparatuses”的美国专利 6193936 中进一步描述了反应系统所用的合适的气溶胶输送装置，这里引入作为参考。

使用气溶胶输送装置，可通过将化合物溶解到溶剂中而输送固体前体化合物。或者，可将粉末前体化合物分散在用于气溶胶输送的液体/溶剂中。可以来自纯液体、多种液体分散体或液体溶液的气溶胶的形式输送液体前体化合物。可使用气溶胶反应物以得到有效的反应物通过量。可选择溶剂/分散

剂以获得所得溶液/分散体的所需性能。合适的溶剂/分散剂包括水、甲醇、乙醇、异丙醇、其它有机溶剂和其混合物。一些溶剂如异丙醇是由 CO_2 激光器的红外光的有效吸收剂，因此如果使用 CO_2 激光器作为光源，则在反应物流内不需要另外的激光吸收化合物。

如果有溶剂存在时形成气溶胶前体，则溶剂优选能在反应室内被光束快速蒸发以致能发生气相反应。因此，激光热解反应的基本特征是不因气溶胶的存在而改变。但是，反应条件是受气溶胶存在的影响。下面实施例中描述了在特定激光热解反应室中使用气溶胶前体生产纳米级氧化铝颗粒的条件。因此，可根据下面的描述进一步研究与气溶胶反应物输送有关的参数。

许多合适的固体，非稀土金属/非金属前体化合物可以以来自溶液的气溶胶形式进行输送。例如，硝酸铝($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$)可溶于水中。碘化钴(CoI_2)、溴化钴(CoBr_2)、氯化钴(CoCl_2)、醋酸钴($\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$)和硝酸钴($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$)可溶于水、醇和其它有机溶剂。氯化锆(ZrCl_4)可溶于醇和醚，硝酸锆($\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$)可溶于水和醇。氟化铌(TlF)和硝酸铌(TlNO_3)可溶于水。氯化铷(RbCl)可溶于水。氯化铯(CsI)和硝酸铯(CsNO_3)可溶于水。其它合适的掺杂物前体可同样确定。

用于气溶胶输送的前体化合物优选以浓度大于约 0.5 摩尔的溶液进行溶解。通常，如果在溶液中使用较大的前体浓度，则能获得通过反应室的较大反应物通过量。但是，当浓度升高时，溶液变得更粘滞以至气溶胶可能具有比所需尺寸更大的液滴。因此，溶液浓度的选择涉及到在优选溶液浓度的选择中的因素的平衡。在掺杂的氧化铝颗粒的形成中，金属前体即掺杂物金属和铝的相对量也影响所得氧化铝颗粒中的掺杂物金属的相对量。因此，应选择不同金属前体的相对量以产生所需的产物颗粒组成。例如，用于气溶胶输送的溶液可包括多种金属氧化物组成的混合物，尽管金属前体可从不同的溶液和/或气溶胶与蒸汽形式的组合中进行输送。

优选的作为氧源的第二反应物包括例如 O_2 、 CO 、 H_2O 、 CO_2 、 O_3 和其混合物，尽管金属前体可包括氧以至不需要任何另外的含氧反应物。分子氧可以以空气形式供应。第二反应物化合物在进入反应区前不应与金属/非金属前体明显地反应，因为这通常导致大颗粒的形成。如果反应物是自发反应，则反应物可在分开的喷嘴中输送到反应室内以便它们仅在达到光束前进行混合。

可使用激光或其它强聚焦光源以各种光频进行激光热解。优选的光源在

电磁波谱的红外段操作。 CO_2 激光器为特别优选的光源。包含于反应物流中的红外吸收剂包括例如 C_2H_4 、异丙醇、 NH_3 、 SF_6 、 SiH_4 和 O_3 。 O_3 可同时作为红外吸收剂和氧源。辐射吸收剂如红外吸收剂从辐射束吸收能量并将能量分配到其它反应物以驱动热解。

当进行激光热解时，从光束吸收的能量优选以极大的速度升高温度，该速度是在控制条件下的放热反应通常产生的热的速度的很多倍。尽管过程通常涉及非平衡条件，但根据吸收区的能量可近似描述温度。激光热解过程性质上不同于能源启动反应的燃烧反应器内的过程，但是反应仍由放热反应放出的能量所驱动。因此，当将光驱动过程称为激光热解时，其通常不是纯粹的热过程，尽管传统的热解为热过程。

可使用惰性保护气减少接触反应室部件的反应物和产物分子的量。也可将惰性气体以载气和/或反应缓和剂形式引入反应物流中。适宜的惰性气体包括例如 Ar、He 和 N_2 。

适宜的激光热解装置通常包括与周围环境隔离的反应室。与反应物输送装置连接的反应物进口利用流过反应室的气流产生反应物流。光束通路在反应区与反应物流相交。反应物/产物流延续到反应区后直到出口，反应物/产物流在这里离开反应室并进入收集装置。用于涂层形成而不单独收集颗粒的激光热解将在下面称为光反应沉积的过程中进一步描述。通常，如激光的光源位于反应室外部，而光束通过适当窗口进入反应室。

参考图 1，激光热解系统的具体实施方式 100 包括反应物输送装置 102、反应室 104、保护气输送装置 106、收集装置 108 和光源 110。下面描述的第一反应输送装置只可用于输送气态反应物。将描述另一个反应物输送装置以用于输送以气溶胶形式的一种或多种反应物。

参考图 2，反应物输送装置 102 的第一实施方式 112 包括前体化合物源 120。对于液体或固体反应物，可将来自一个或多个载气源 122 的载气引入前体源 120 以利于反应物的输送。前体源 120 可以是盛放液体的容器、固体前体输送装置或其它合适容器。来自载气源 122 的载气优选为红外吸收剂和/或惰性气体。

通过在管道 130 的单根部分中汇合气体而使来自前体源 120 的气体与来自红外吸收剂源 124、惰性气体源 126 和/或第二反应物/氧源 128 的气体混合。使气体在离反应室 104 足够远的距离处汇合，以使气体在其进入反应室

104 前进行充分混合。管 130 内汇合后的气体通过输送管 132 进入通道 134 内，其与反应物入口 256 流体相连(图 1)。

可从第二金属前体反应物源 138 供应第二反应物，其可以是液体反应物输送装置、固体反应物输送装置、气瓶或其它合适的单个容器或多个容器。如图 2 所示，第二反应物源 138 通过管 130 输送第二反应物到输送管 132。或者，可使用质量流量控制器 146 调节图 2 的反应物输送系统内的气体流量。在另一实施方式中，可将第二反应物通过第二输送管并通过第二通道输送到反应室，要使反应物在它们处于反应室前不进行混合。在 Reitz 等人的、题目为“Zinc Oxide Particles”的待审普通美国专利申请 09/266202 中进一步描述了具有多个反应物输送喷嘴的激光热解装置，这里引入作为参考。可同样输送另外的反应物。

如上所述，反应物流可包括一种或多种气溶胶。气溶胶可在反应室 104 内或在注入到反应室 104 前的反应室 104 的外部形成。如果在注入到反应室 104 前产生气溶胶，则可通过与那些用于气态反应物入口如图 2 中的反应物入口 134 相差不大的反应物入口引入气溶胶。

参考图 3，可使用反应物供应系统 102 的实施方式 210 供应气溶胶到输送管 132。反应物供应系统 210 包括外喷嘴 212 和内喷嘴 214。如图 3 中插图所示，外喷嘴 212 具有通到外喷嘴 212 顶部的矩形出口 218 的上部通道 216。矩形出口 218 具有选定的尺寸以在反应室内产生所需膨胀的反应物流。外喷嘴 212 在底板 222 中包含排出管 220。排出管 220 是用于从外喷嘴 212 除去冷凝气溶胶。在配件 224 处使内喷嘴 214 紧固到外喷嘴 212 上。

内喷嘴 214 顶部优选为双孔的内混雾化器 226。通过管 228 将液体输送到雾化器，并通过管 230 将引入反应室的气体输送到雾化器。气液相互作用有助于液滴形成。利用来自单一溶液的气溶胶通过气溶胶输送可输送一种或多种金属前体。同样，一种或多种金属前体也可以蒸汽或单独的气溶胶溶液形式和第一气溶胶溶液一起输送。

参考图 1，反应室 104 包括主室 250。反应物供应系统 102 在注入喷嘴 252 处与主室 250 相连。可在装置内压力下将反应室 104 加热到表面温度在反应物和内部组分的混合物的露点温度之上。

注入喷嘴 252 末端具有用于惰性保护气通过的环形孔 254，和用于输送反应物以在反应室内形成反应物流的反应物入口 256(左下插图)。反应物入口

256 优选为狭缝,如图 1 下部插图所示。环形孔 254 具有例如约 1.5 英寸的直径和沿径向约 1/8 英寸-约 1/16 英寸的宽度。保护气通过环形孔 254 的流动有助于阻止反应物气体和产物颗粒在反应室 104 内到处扩散。

管状部件 260、262 位于注入喷嘴 252 的任一侧。管状部件 260、262 分别包括例如 ZnSe 窗口 264、266。窗口 264、266 的直径为约 1 英寸。窗口 264、266 优选为柱形透镜,其焦距等于室中心到透镜表面的距离,以便将光束聚焦到恰好在喷嘴孔中心下的点。窗口 264、266 优选具有消反射镀层。适宜的 ZnSe 透镜可从 Laser Power Optics, San Diego, California 得到。管状部件 260、262 允许窗口 264、266 移位以离开主室 250,以便使窗口 264、266 可以较小地受反应物和/或产物的污染。例如,窗口 264、266 移位离主室 250 边缘约 3cm。

窗口 264、266 用橡胶 O 圈密封到管状部件 260、262,以防止周围空气流入反应室 104。管状入口 268、270 允许保护气流进入管状部件 260、262,以减少窗口 264、266 的污染。管状入口 268、270 与保护气输送装置 106 相连。

参考图 1,保护气输送系统 106 包括与惰性气体输送管 282 连接的惰性气体源 280。惰性气体输送管 282 流入通向环形孔 254 的环形通道 284。质量流量控制器 286 调节进入惰性气体输送管 282 的气体流量。如果使用图 2 的反应物输送系统 112,必要时,惰性气体源 126 也起输送管 282 的惰性气体源的作用。参考图 1,可使用惰性气体源 280 或单独的惰性气体源以供应惰性气体到管 268、270。优选使用质量流量控制器 288 控制流到管 268、270 的流量。

调准光源 110 以产生进入窗口 264 并离开窗口 266 的光束 300。窗口 264、266 限定了通过主室 250 并在反应区 302 处与反应物流相交的光通路。离开窗口 266 后,光束 300 射到功率表 304,其也作为束流收集器。适宜的功率表可从 Coherent Inc., Santa Clara, CA 得到。光源 110 可以是激光器或强的常规光源如弧光灯。优选地,光源 110 为红外激光器,尤其是连续波 CW CO₂ 激光器如可从 PRC Corp., Landing, NJ 得到的最大输出功率为 1800 瓦的激光器。

通过在注入喷嘴 252 内的反应物入口 256 的反应物引发反应物流。反应物流通过反应区 302,在那里发生涉及前体化合物的反应。反应区 302 内的

气体加热极快, 约为 10^5 摄氏度/秒, 取决于具体条件。当离开反应区 302 时, 反应迅速结束, 并在反应物/产物流中形成颗粒 306。过程的非平衡性质能产生具有高度均匀粒度分布和结构均匀性的纳米颗粒。

反应物流通路延续到收集喷嘴 310。收集喷嘴 310 具有圆形孔 312, 如图 1 上面插图所示。圆形孔 312 输料入收集系统 108。

用装在主室上的压力表 320 监测室内压力。用于产生所需氧化物的优选室内压力通常在约 80Torr-约 650Torr 的范围内。

收集系统 108 优选包括从收集喷嘴 310 引出的弯曲通道 330。由于颗粒粒度小, 产物颗粒沿曲线周围的气流而行。收集系统 108 包括在气流内的过滤器 332 以收集产物颗粒。由于弯曲部件 330, 不能将过滤器直接支撑在反应室上面。对于过滤器可使用各种材料如 Teflon®(聚四氟乙烯)、玻璃纤维等, 只要材料为惰性并具有足够细的筛孔以捕集颗粒即可。用于过滤器的优选器材包括例如获自 ACE Glass Inc., Vineland, NJ 的玻璃纤维过滤器和获自 AF Equipment Co., Sunnyvale, CA 的柱式 Nomex®过滤器。

使用泵 334 以保持收集系统 18 处在选定压力。在排入大气前, 希望通过洗涤器 336 而使泵的废气流出, 以除去任何残余的反应化学物。

通过安装在泵 334 和过滤器 332 之间的手动针阀或自动节流阀 338 控制抽气速率。当室内压力由于过滤器 332 上的颗粒聚集而升高时, 可调节手动阀或节流阀以保持抽气速率和相应的室内压力。

通过计算机 350 控制装置。通常, 计算机控制光源并监测反应室内的压力。可使用计算机控制反应物和/或保护气的流量。

可持续进行反应, 直到在过滤器 332 上收集了足够多的颗粒使得泵 334 不能再保持反应室 104 内的所需压力以克服通过过滤器 332 的阻力。当不能再保持反应室 104 内的压力到所需值时, 停止反应, 并移去过滤器 332。利用这种实施方式, 在不能再保持室内压力前, 单次操作中可收集约 1-300 克颗粒。单次操作通常能持续高达约 10 小时, 这取决于反应物输送系统、产生颗粒的种类和使用的过滤器的类型。

激光热解装置的另一实施方式示于图 4。激光热解装置 400 包括反应室 402。反应室 402 为长方体形状。反应室 402 延伸并在沿激光束方向上有最长尺寸。反应室 402 在其侧面具有观察窗口 404, 以致在操作时就可以观察反应区。

反应室 402 具有限定通过反应室光路的管状延伸部分 408、410。管状延伸部分 408 与柱面棱镜 412 密封相连。管 414 将激光器 416 或有棱镜 412 的其它光源相连。同样，管状延伸部分 410 与管 418 密封相连，其进一步通向光束收集器/测光表 420。这样，就封闭了从激光器 416 到光束收集器 420 的整个光路。

入口喷嘴 426 在其下表面 428 与反应室 402 相连。入口喷嘴 426 包括用螺栓固定到下表面 428 中的板 430 以紧固入口喷嘴 426。参考图 5 和图 6 的断面图，入口喷嘴 426 包括内喷嘴 432 和外喷嘴 434。内喷嘴 432 优选在喷嘴顶部具有双孔的内混雾化器 436。合适的气体雾化器可从 Spraying Systems, Wheaton, IL 得到。双孔的内混雾化器 436 为扇形以产生气溶胶和气态前体的薄层。通过管 438 输送液体到雾化器，通过管 440 输送用于引入反应室内的气体到雾化器。气液相互作用有助于液滴形成。

外喷嘴 434 包括反应室区 450、漏斗形区 452 和输送区 454。反应室区 450 装有内喷嘴 432 的雾化器。漏斗形区 452 引导气溶胶和气态前体进入输送区 454。输送区 450 通向约 3 英寸 × 0.5 英寸的长方形出口 456，如图 5 的插图所示。外喷嘴 434 包括排水管 458 以移去在外喷嘴中收集的任何液体。外喷嘴 434 被环绕出口 456 形成保护气孔 462 的外壁 460 所覆盖。通过入口 464 引入惰性气体。

参考图 4，出口喷嘴 466 在反应室 402 的上表面与装置 400 相连。出口喷嘴 466 通向过滤器室 468。过滤器室 468 与通向泵的管 470 相连。筒形过滤器装在管 470 的开口上。合适的筒形过滤器如上所述。

在 Bi 等人的、题目为“Efficient Production of Particles by Chemical Reaction”的美国专利 5958348 中描述了激光热解装置的另一设计方案，这里引入作为参考。这种替代设计方案旨在促进通过激光热解生产工业量的颗粒。在 Mosso 等人的、题目为“Particle Production Apparatus”的待审普通美国专利申请序列号 09/362631 中描述了用于工业规模激光热解装置的另外实施方式和其它适宜特征，这里引入作为参考。

在工业规模激光热解装置的一种优选实施方式中，沿光束将反应室和反应物入口大大延长以使得反应物和产物的通过量增加。装置的最初设计是基于引入纯气态反应物。可采用上述用于输送气溶胶反应物的实施方式以用于延长的反应室的设计。Gardner 等人的、题目为“Reactant Delivery Apparatus”

的美国专利 6193936 中描述了用一种或多种气溶胶发生器将气溶胶引入延长的反应室的另一个实施方式，这里引入作为参考。

通常，设计具有延长的反应室和反应物入口的激光热解装置以减少反应室壁的污染、提高生产能力和有效利用资源。为达到这些目的，延长的反应室应只使反应物和产物通过量增加而不相应增加反应室的固定容积。反应室的固定容积可被未反应化合物和/或反应产物所污染。此外，适宜的保护气流将反应物和产物限制在通过反应室的流动流内。反应物的高通过量能有效利用激光能量。

改进的反应室 472 的设计示于图 7。反应物入口 474 通向主室 476。通常使反应物入口 474 与主室 476 的形状相适应。主室 476 包括一个沿反应物/产物流方向用于移出颗粒产物、任何未反应气体和惰性气体的出口 478。保护气入口 480 位于反应物入口 474 的两侧。使用保护气入口在反应物流侧面形成惰性气体掩护层以阻止反应室壁和反应物或产物之间的接触。优选设计延长的主室 476 和反应物入口 474 的尺寸以用于高效颗粒生产。当使用 1800 瓦 CO₂ 激光器时，用于生产陶瓷纳米颗粒的反应物入口 474 的适宜长度为约 5mm-约 1m。

管状部件 482、484 由主室 476 伸出。管状部件 482、484 拥有窗口 486、488 以限定通过反应室 472 的光束通路 490。管状部件 482、484 可包括用于向管状部件 482、484 引入惰性气体的惰性气体入口 492、494。

工业规模的反应系统包括从反应物流中移去纳米颗粒的收集装置。收集系统可设计成在结束生产前收集大量颗粒的间歇方式收集颗粒。在间歇方式中可使用过滤器等以收集颗粒。或者，收集系统可设计成通过收集装置内的不同颗粒收集器之间的切换或通过可移出颗粒而不使收集系统暴露于环境大气而以连续生产方式进行操作。在 Gardner 等人的、题目为“Particle Collection Apparatus And Associated Methods”的待审普通美国专利申请序列号 09/107729 中描述了用于连续颗粒生产的收集装置的优选实施方式。

热处理

可通过热处理改变亚微级和纳米级颗粒的重要性能。用于热处理的合适起始亚微级和纳米级材料包括通过激光热解产生的颗粒。另外，在颗粒合成后于不同条件下使用作热处理原材料的颗粒经历一次或多次预加热步骤。对

于通过激光热解形成的颗粒的热处理,辅助热处理能提高/改变结晶度,除去杂质如元素碳,和/或例如通过结合另外的氧或除去氧或羟基来改变化学计量。另外,热处理有助于掺杂物的均匀结合。

尤其所关心的是,使通过激光热解形成的氧化铝或掺杂的氧化铝经历热处理步骤。在箱式炉等中加热颗粒以提供一般的均匀加热。这种热处理可将这些颗粒转化成所需的高质量晶形。处理条件通常为温和的,以致不会发生不合需要量的颗粒烧结。因此,加热温度优选要比原材料和产物材料的熔点低。特别是,热处理能充分保持来自激光热解的颗粒的亚微级或纳米级粒度和粒度均匀性。换句话说,通过热处理不会明显地损害颗粒粒度和表面积。

颗粒上方的气氛可为静止的,或使气体通过系统流动。用于加热过程的气氛可以是氧化气氛、还原气氛或惰性气氛。特别地,为将无定形颗粒转化成结晶颗粒或将一种结晶结构转变成化学计量完全相同的不同结晶结构,气氛通常可以是惰性。

适宜的氧化气体包括例如 O_2 、 O_3 、 CO 、 CO_2 和其组合物。 O_2 可以空气的形式供应。还原气体包括例如 H_2 和 NH_3 。氧化气体或还原气体可任选地与惰性气体如 Ar 、 He 和 N_2 混合。当将惰性气体与氧化/还原气体混合时,气体混合物可包括约 1%氧化/还原气体-约 99%氧化/还原气体,并更优选约 5%氧化/还原气体-约 99%氧化/还原气体。或者,可根据需要使用基本上纯的氧化气体、纯的还原气体或纯的惰性气体。当使用高度浓缩还原气体时必须注意防止爆炸。

可改变精确条件以改变产生的氧化铝颗粒的晶体结构。例如,可以选择温度、加热时间、加热和冷却速度、环境气体和涉及气体的暴露条件以产生所需产物颗粒。通常,当在氧化气氛中加热时,在达到平衡前,加热时间越长,结合到材料中的氧就越多。一旦达到平衡条件,总的条件决定粉末的晶相。

可使用各种炉等进行加热。进行这种处理的装置 500 的实例示于图 8。装置 500 包括罐 502,其可用玻璃或其它惰性物质制成,颗粒置于其中。合适的玻璃反应器罐可从 Ace Glass(Vineland, NJ)得到。对于高温情况,可使用合金罐代替玻璃罐。使用罐 502 和盖 504 之间的 Teflon[®]垫圈 506 将玻璃罐 502 的顶部密封到玻璃盖 504 上。用一个或多个夹具将盖 504 固定在适当位置。盖 504 包括多个口 508,每个都具有 Teflon[®]套筒。优选通过盖 504 中心

的口 508 插入多叶片不锈钢搅拌器 510。搅拌器 510 与合适的电动机相连。

通过口 508 插入一个或多个管 512 用于输送气体到罐 502 内。管 512 可由不锈钢或其它惰性材料制成。可在管 512 的末端包括扩散器 514 以在罐 502 内分配气体。加热器/炉 516 通常环绕罐 502 放置。合适的电阻加热器可从 Glas-col(Terre Haute, IN)得到。一个口优选包括 T 接头 518。罐 502 内的温度可利用通过 T 接头 518 插入的热电偶 518 进行测量。T 接头 518 还可与排气孔 520 相连。排气孔 520 允许排出通过罐 502 循环的气体。优选排气孔 520 排出到通风橱或可替换的通风设备。

优选地,使所需气体流动通过罐 502。管 512 通常与一个或多个气源相连。从适宜的气源将产生所需气氛的氧化气体、还原气体、惰性气体或其组合物放入到罐 502 内。可使用各种流速。流速优选在每分钟约 1 标准立方厘米 (sccm) - 约 1000 sccm 之间,更优选为约 10 sccm - 约 500 sccm。尽管可根据需要在整个操作期间系统地改变流速和气体组成,但在整个处理步骤中流速通常是恒定的。或者,可使用静止气氛。还原气源可代替氧化气源 538。

热处理最适宜量的纳米颗粒的另一装置 530 示于图 9。颗粒放在管 534 内的舟 532 或类似物内。管 534 可由例如石英、氧化铝或氧化锆制成。优选地,使所需气体流经管 534。例如可从惰性气体源 536 或氧化气体源 538 供应气体。

管 534 位于炉或熔炉 540 内。炉 540 可采用由工业熔炉如 Lindberg/Blue M, Asheville, NC 的 Mini-Mite™ 1100℃ 管式炉。尽管可根据需要在整个处理步骤中系统地改变温度,但炉 540 应保持管的相关部位处于相对恒定温度。可用热电偶 542 监测温度。

优选的温度范围取决于原材料和目标产物氧化铝。对于纳米级氧化铝的处理,温度优选在约 600℃ - 约 1400℃ 的范围内。具体温度取决于掺杂物的存在和所需的晶体结构。加热通常持续到大于约 5 分钟,典型地持续约 10 分钟 - 约 120 小时,大多数情况下为约 10 分钟 - 约 5 小时。优选的加热时间也取决于是否有掺杂物存在和所需的晶体结构。一些经验调整可有助于建立适于产生所需材料的条件。通常,可在低温且仍能实现所需反应的情况下处理亚微级或纳米级粉末。温和条件的使用避免了导致大颗粒粒度的颗粒间的明显烧结。为防止颗粒生长,优选在高温下短时间加热颗粒或低温下长时间加热颗粒。颗粒的某些控制的烧结可在稍高温下进行以产生稍大的平均粒径。

如上所述,可利用热处理以进行纳米颗粒的各种所需转化。用于使 δ -氧化铝转化为 α -氧化铝的条件描述在下面的实施例。另外,在Bi等人的、题目为“Processing of Vanadium Oxide With Heat”的美国专利5989514中描述了将结晶 VO_2 转化为斜方晶 V_2O_5 和2-D结晶 V_2O_5 以及将无定形 V_2O_5 转化为斜方晶 V_2O_5 和2-D结晶 V_2O_5 的条件,这里引入作为参考。在题目为“Metal(Silicon)Oxide/Carbon Composite Particles”的待审普通美国专利申请序列号09/123255中描述了从金属氧化物纳米颗粒中除去碳涂层的条件,这里引入作为参考。在Reitz等人的、题目为“Metal Vanadium Oxide Particles”的待审普通美国专利申请序列号09/311506和Kumar等人的、题目为“Reaction Methods for Producing Ternary Particles”的待审和通常的美国专利申请序列号09/334203中描述了在热处理过程中将锂盐中的锂结合到金属氧化物纳米颗粒中,这里引入二者以作为参考。

发现通过激光热解形成有碳涂层的颗粒而可用少量或没有烧结的情况下产生氧化铝的高温相。在题目为“Metal(Silicon)Oxide/Carbon Composite Particles”的待审普通美国专利申请序列号09/123255中进一步描述了涂碳层的金属氧化物颗粒的形成,这里引入作为参考。当适当调整条件时,在光反应区由存在的碳源产生碳涂层。特别地,高的室内压力和高的激光功率有助于碳涂层形成。

当热处理涂碳层的颗粒时,碳涂层将颗粒与相邻颗粒隔离使得这些颗粒不会明显烧结和结合成熔融。应在非氧化气氛中进行热处理以致不会烧掉碳涂层。按照这种方法,可不用明显烧结颗粒就能形成非常细的 α -氧化铝。为形成 α -氧化铝,将颗粒优选加热至约 1000°C -约 1400°C 和较优选约 1100°C -约 1350°C 的温度。在形成所需晶形的氧化铝后,可在温和的温度(大约 500°C)下于氧化条件下加热涂碳层的颗粒以除去碳。

颗粒性质

所关心的颗粒聚集物通常具有小于约 1000nm 的平均初级颗粒直径,大多数实施方式中小于约 500nm ,有的实施方式中为约 2nm -约 100nm ,还有的实施方式中为约 3nm -约 75nm ,再有的实施方式中为约 5nm -约 50nm ,还再有的实施方式中为约 5nm -约 25nm 。本领域的普通技术人员能认识到在这些具体范围内的平均直径范围也是可预料的并在本公开的范围之内。粒径通常

用电子透射显微镜估计。不对称颗粒的直径测量值是基于沿颗粒主轴的长度测量的平均值。

初级颗粒通常具有大致球形粗糙外观。尽管颗粒可能呈现出大致的球形，但当近距离观察时结晶颗粒通常具有与下面的晶格相应的小平面。尽管如此，结晶初级颗粒往往在激光热解中易于表现生长，即在三个物理尺寸上几乎相等从而显示出粗糙球形外观。无定形颗粒通常具有更为球形的外观。在一些实施方式中，95%优选 99%的初级颗粒沿长轴的尺寸与沿短轴的尺寸的比小于约 2。在一些实施方式中，晶格往往可导致非球形颗粒。非球形外观在热处理后尤其明显。

由于它们粒度小，因此初级颗粒往往因邻近颗粒之间的范德华力和其它电磁力而形成松散的附聚体。如果需要，可将这些附聚体分散到较大的程度。即使颗粒形成松散的附聚体，初级颗粒的纳米级也能在颗粒的电子透射显微镜图中清晰可见。颗粒通常具有与显微照片中观察到纳米级的颗粒相对应的表面积。此外，由于它们的粒度小和单位重量材料的表面积大而使颗粒显示均匀性能。例如，如 Bi 等人的、题目为“Batteries With Electroactive Nanoparticles”的美国专利 No.5952125 中所描述的，在锂电池中氧化钒纳米颗粒可呈现令人惊奇的高能量密度，这里引入作为参考。

初级颗粒优选具有高度的粒度均匀性。如上所述，激光热解通常能导致粒径范围非常狭窄的颗粒。但是，粒度均匀性可能对激光热解装置中的处理条件敏感。此外，适当温和条件下的热处理不改变非常狭窄的粒径范围。使用气溶胶输送激光热解用反应物时，粒径分布尤其对反应条件敏感。尽管如此，如果正确控制反应条件，使用气溶胶输送系统也能得到非常狭窄的粒径分布。如电子透射显微镜照片观察所测定的，初级粒径通常具有的粒度分布，要使至少约 95%并优选约 99%的初级粒径的直径大于平均直径的约 40%而小于平均直径的约 225%。优选地，初级粒径具有的直径分布，要使至少约 95%并优选约 99%的初级粒径的直径大于平均直径的约 45%而小于平均直径的约 200%。本发明的颗粒聚集物优选具有这样的粒度分布：至少 95%的颗粒的直径大于平均直径的 40%且小于平均直径的 160%。

此外，在优选实施方式中，没有初级粒径的平均直径大于平均直径的约 5 倍，优选平均直径的 4 倍，更优选平均直径的 3 倍。换句话说，粒度分布实际上没有少量颗粒具有明显较大粒度的拖尾迹象。这是反应区小和相应的颗粒快速淬火的结果。粒度分布拖尾的有效截断表明在 10^6 个颗粒中少于约 1

个颗粒具有大于平均直径以上的指定截断值的直径。可在各种应用中使用没有分布拖尾的狭窄粒度分布和大致球形形态。

与粒度有关的性质是颗粒表面积。用本领域中确定 BET 表面积的方法作为颗粒表面积测量的方法。通过吸附气体到颗粒表面测量 BET 表面积。吸附到颗粒上的气体量与表面积测量值关联。使用惰性气体作为吸附气体。合适的惰性气体包括例如 Ar 和 N₂。表面积测量值也对具有较高表面积的多孔颗粒的颗粒的空隙率敏感。优选的颗粒聚集物具有至少约 10 m²/g 的 BET 表面积, 在一些实施方式中至少为约 30 m²/g, 而在另一些实施方式中为约 100 m²/g - 约 200 m²/g。

另外, 纳米颗粒通常具有非常高的纯度。期望通过上述方法产生的纳米颗粒具有比反应物更高的纯度, 因为激光热解反应以及当应用时的晶体形成过程往往易于将污染物从颗粒中排除。此外, 通过激光热解产生的结晶纳米颗粒具有高度结晶度。同样, 通过热处理产生的结晶纳米颗粒也具有高度结晶度。如果在颗粒表面存在某些杂质可通过加热颗粒而除去不仅获得高结晶纯度而且获得整体高纯度。

已知氧化铝以几种晶相存在, 包括 α -Al₂O₃、 δ -Al₂O₃、 γ -Al₂O₃、 ϵ -Al₂O₃、 θ -Al₂O₃ 和 η -Al₂O₃。例如 δ 相具有四方晶体结构, γ 相具有立方晶体结构。利用连续增加的平衡温度, 热处理 γ -氧化铝能产生 δ -氧化铝、 θ -氧化铝和 α -氧化铝。因此, 热处理 δ -氧化铝能产生 θ -氧化铝和 α -氧化铝, 热处理 θ -氧化铝能产生 α -氧化铝。在较低平衡温度下, 较短时间的热处理可产生中间晶体结构。可在不破坏原始晶体形态的情况下通过热处理可发生 γ -氧化铝转化为 δ -或 θ -氧化铝。 δ -或 θ -氧化铝到 α -氧化铝的转化是可重建的, 并可通过成核作用和生长过程而发生。

尽管在某些条件下形成混合相材料, 但通常可有效地利用激光热解以产生单相结晶颗粒。可改变激光热解的条件以利于单一的特定相结晶 Al₂O₃ 的形成。也可形成无定形氧化铝。有利于形成无定形颗粒的条件包括例如高压、高流速、高激光功率和其结合条件。

金属氧化物掺杂物涉及在氧化铝晶体内结合其它金属氧化物。尽管掺杂物可改变氧化铝晶格, 但有掺杂物存在时, 氧化铝晶格的基本特征是相同的。可根据材料的给定用途选择所需的掺杂物。上面描述了用于特定应用的一些掺杂物。通常, 掺杂的氧化铝包括不超过约 10 mol% 的掺杂物氧化物。在很

多实施方式中,掺杂的氧化铝包括约 0.01mol%-约 5mol%,在另一些实施方式中为约 0.05mol%-约 1mol%。本领域的技术人员能认识到本发明覆盖了介于这些明确范围之间的摩尔百分数范围。尽管通常将掺杂物结合到主材的晶格内,但也可将其涂到表面上。

涂层沉积

光反应沉积是一种使用强光源以驱动由反应物流合成所需合成物的涂层方法。它与其中强光源驱动反应的激光热解具有类似性。但是,在光反应沉积中,产生的组合物是直接指向基材表面,并在那里形成涂层。导致产生高度均匀颗粒的激光热解的特性导致产生具有高度均匀性的涂层。另外,光反应沉积保持了激光热解的多功能性,并具有形成宽组成范围材料的能力。

在光反应沉积中,可在与反应室分开的涂覆室内进行基片的涂覆或在反应室内进行涂覆。在任何一种这些布置中,可配置类似于生产氧化铝或掺杂的氧化铝的激光热解装置所用反应物输送系统的反应物输送系统。因此,通过上文和下面实施例中所述激光热解生产氧化铝颗粒的描述也适用于使用本节所述方法的涂层生产。

如果在与反应室分开的涂覆室内进行涂覆,则反应室与用于进行激光热解的反应室基本相同,尽管可设计的通过量和反应物流大小要适于涂覆过程。对于这些实施方式,涂覆室和连接涂覆室与反应室的管道取代了激光热解系统的收集系统。

具有分开的反应室和涂覆室的涂覆装置示于图 10。参考图 10,涂覆装置 556 包括反应室 558、涂覆室 560、连接反应装置和涂覆室 560 的管道 562、从涂覆室 560 引出的排气管道 564 和与排气管道 564 相连的泵 566。可使用阀 568 控制输到泵 566 的流量。阀 568 可为例如手动针形阀或自动节流阀。可使用阀 568 控制抽气速度和相应的室内压力。

参考图 11,来自颗粒产生装置 558 的管道 562 通向涂覆室 560。管道 562 在室 560 内的孔 572 处终止。在一些优选实施方式中,孔 572 是位于基片 574 表面附近,以致使颗粒流的动量能直接将颗粒引向基片 574 表面。基片 574 可装在台架或其它平台 576 上以定位相对于孔 572 的基片 574 位置。收集系统、过滤器、洗涤器等的 578 可放置在涂覆室 560 和泵 566 之间以除去未涂覆到基片表面上的颗粒。

用于定位基片相对于来自颗粒生产装置的管道位置的台架的实施方式示于图 12。颗粒喷嘴 590 将颗粒引向旋转台架 592。如图 12 所示，在台架 592 上安放 4 个基片 594。通过对台架和反应室大小的相应改进，可在能移动的台架上安放更多或较少的基片。台架 592 的移动使颗粒流冲经基片表面并将特定基片 594 定位在喷嘴 590 途径的范围内。如图 12 所示，使用电动机使台架 592 旋转。台架 592 优选包括能控制台架 592 上的基片温度的热控制特性。另一设计方案涉及台架或其它运动机构的直线移动。在其它实施方式中，使颗粒流未聚焦以致使在相对于产物流不移动基片的情况下同时涂覆整个基片或其所需部位。

如果在反应室内进行涂覆，基片要安装到接受从反应区流出的产物组合物。尽管淬火能足够迅速地形成固体颗粒，但组合物可以不完全固化为固体颗粒。不管组合物是否被固化为固体颗粒，颗粒优选为高度均匀的。在一些实施方式中，基片是安装在反应区附近。

在反应室内进行基片涂覆的装置 600 示意性地示于图 13。反应/涂覆室 602 与反应物供应系统 604、辐射源 606 和排气装置 608 相连。排气装置 608 可连接到泵 610 上，尽管反应物本身的压力能维持通过系统的流量。

当产品离开反应区时，可使用各种构型以清扫基片表面涂层。一种实施方式示于图 14 和 15。基片 620 相对于反应物喷嘴 622 移动，如右向箭头所示。反应物喷嘴 622 刚好位于基片 620 上方。通过合适的引导光束沿通路 624 的光学元件限定光路 624。光路 624 位于喷嘴 622 和基片 620 之间以限定刚好在基片 620 表面上方的反应区。热颗粒往往粘附到较冷的基片表面。断面图示于图 15。当基片经过反应区进行扫描时就形成颗粒涂层 626。

通常，基片 620 可在传送带 628 上携带。在一些实施方式中，传送带 628 的位置可调整以改变基片 626 到反应区的距离。基片到反应区距离的改变相应地改变了撞击基片的颗粒温度。撞击基片的颗粒的温度可以改变所得涂层的性能和后续处理如固化涂层所需热处理的要求。可根据经验调整基片和反应区之间的距离以产生所需的涂层性能。另外，支撑基片的台架/传送带可包括热控制特性以致使基片的温度能根据需要调整到较高或较低的温度。

为了在通过用涂覆过程形成涂层而制成的基片表面上生产分立器件或构件，沉积过程可设计成只涂覆部分基片。或者，可使用各种成图方法。例如，可在沉积后利用集成电路制造方面的常规方法如光刻和干刻蚀来形成涂

层图案。

在形成图案前或后，可热处理涂层以将涂层从分散颗粒层转化为连续层。在一些优选实施方式中，可加热涂层中的颗粒以固化颗粒成玻璃或均匀结晶层中。可将材料加热至刚好在材料的熔点以上以将涂层固化成光滑均匀材料。如果温度升得不是太高，尽管能将粉末转化为均匀材料，但材料不能明显地流动。可调整加热和淬火时间以改变固化涂层的性能。

根据本说明书，可在基片上以磷酸盐玻璃和结晶物质形成涂层。可使用涂层作为保护层或用于其它功能。

在 Bi 等人的、题目为“COATING FORMATION BY REACTIVE DEPOSITION”的待审普通美国专利申请 09/715935 中进一步描述了通过光反应沉积涂层的形成、硅玻璃沉积和光学元件，这里引入作为参考。

形成所需氧化物的处理方法

根据这里的说明书可生产各种氧化铝材料。具体地，可将这些方法直接用于粉末生产，而粉末可用作能被处理成均匀层的涂层。粉末和均匀层可以是无定形玻璃或晶体。晶形可取几种不同形式中的一种。这些材料形式的任意一种可以是 Al_2O_3 或掺杂的 Al_2O_3 。

氧化铝粉末尤其适于掺入到抛光组合物中和适于催化剂应用。通过激光热解生产并收集粉末。尽管可根据所收集粉末的应用在替代方法中将粉末加工成光学元件，但优选使用光反应沉积以涂层形式形成光学材料。在基于掺杂的氧化铝的发光性能的应用中，可将材料加工成粉末或涂层以形成各种元件如光显示器。

通常还使用热处理以处理粉末和涂层。热处理条件通常取决于所需的产品形式。无定形颗粒通常用于玻璃产品的形成。为保持无定形特性以得到玻璃，热处理通常应相对短并有适当的快速淬火。为形成均匀玻璃，将颗粒加热至其流动温度以上。保持这个温度足够长时间以使颗粒密实并汇入到所需均匀材料中。即使需要无定形颗粒作为最终产品，也可能需要热处理颗粒以除去污染物、提高材料均匀性以及如果有掺杂物存在时改善掺杂物与氧化铝材料的结合。热处理应在小心控制的温和条件下进行以保持颗粒的无定形性质。

为形成结晶材料，优选能在其初始形成过程中产生结晶颗粒的条件下形

成粉末。进一步的处理通常产生结晶产物。在这些实施方式中，可进行热处理以产生平衡产物。但是，早期的停止可导致不同晶形的产生。激光热解可导致形成具有勃姆石晶体结构的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。在 Kumar 等人的、题目为“Aluminum Oxide Particles”的待审普通美国专利申请序列 09/136483 中描述了通过使用蒸汽相反应物前体的激光热解合成 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，这里引入作为参考。在下面的实施例中，描述了使用气溶胶前体和蒸汽前体形成 δ -氧化铝。加热 γ -氧化铝导致依次形成 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。当加热至约 1000°C 的温度以上时， α -氧化铝为氧化铝的热力学稳定形式。在下面的实施例中描述了始自 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的形成。

可向任意晶形的 Al_2O_3 中引入掺杂物。优选将掺杂物成分引入用于激光热解合成的前体流中。在有掺杂物时，尽管一些掺杂物对处理温度有重大影响，处理步骤还是相近的。特别地，有些掺杂物能有效降低熔化温度和玻璃转化温度。可按照经验根据掺杂物进行处理条件的改变。如实施例所述，可直接利用 X-射线衍射进行晶体结构的评估。直到收集激光热解所产生材料后的热处理步骤前，可将掺杂物掺入或不掺入到氧化铝材料中。

实施例

实施例 1-使用气溶胶前体的激光热解合成氧化铝

这个实施例说明了通过使用气溶胶的激光热解合成 δ -氧化铝。使用基本如上述图 4-6 的反应室进行激光热解。

将硝酸铝($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)(99.999%, 1.0mol)前体溶于去离子水中。硝酸铝前体获自 Alfa Aesar, Inc., Ward Hill, MA。使用磁力搅拌器在加热板上搅拌溶液。将水溶性金属前体溶液以气溶胶形式送入反应室。使用 C_2H_4 气体作为激光吸收气，使用氮气作为惰性稀释气体。将含有金属前体、 N_2 、 O_2 和 C_2H_4 的反应混合物送入用于注入到反应室的反应物喷嘴内。与实施例 1 的颗粒有关的其它激光热解合成的参数列于表 1。

表 1

	1	2
压力(Torr)	200	180
氮气 F.R.-窗口(SLM)	5	5
氮气 F.R.-保护(SLM)	20	34
乙烯(SLM)	2	1.25
稀释气体(氩气)(SLM)	40	20
氧气(SLM)	3.17	3.87
激光输入功率(瓦)	910	1705
激光输出功率(瓦)	700	1420
生产速度(g/hr)	1.3	0.7
到雾化器的前体输送速度(ml/min)*	2.8	1.8
粉末表面积(m ² /g)	13	26

slm=标准升/分钟

氩气-Win.=氩气流过窗口 412。

氩气-Sld.=氩气流过缝隙 462。

*多数气溶胶前体返回到喷嘴下并被循环利用。

为评价原子排列，通过在 Rigaku Miniflex x-射线衍射仪上使用 Cu(K α) 辐射线的 x-射线衍射法检验样品。在表 1 的 1 和 2 栏中的规定条件下生产的样品的 x-射线衍射图示于图 16，分别标注的 1 和 2 对应于样品 1 和 2。在每个样品中，通过与已知衍射图比较，可识别出对应于 δ -氧化铝(Al₂O₃)的结晶相。

另外，在表 1 的 1 和 2 栏中规定条件下测量通过激光热解产生的二个颗粒样品的 BET 表面积。利用 Micromeritics Tristar 3000TM 仪器使用氮气吸收剂测定 BET 表面积。按表 1 中 1 和 2 栏所规定的通过激光热解产生的样品分别具有 13 m²/g 和 26 m²/g 的 BET 表面积。这些结果表明在表 1 中 2 栏条件下产生的颗粒具有较小的粒度。通过原子吸收测定的 C、H、Cl 和 N 的杂质量通常小于约 1wt%。

得到了在表 1 中 2 栏条件下产生的氧化铝纳米颗粒的电子透射显微镜

(TEM)照片。TEM 显微照片示于图 17。颗粒通常具有球形形态。在显微照片中可同时看到透明壳型颗粒和致密颗粒一起。可利用反应条件的调节得到均匀致密颗粒。

实施例 2-使用蒸汽前体的激光热解合成氧化铝

这个实施例描述了使用蒸汽前体的激光热解合成 δ -氧化铝。在与图 4 所示室相似的室内进行反应，其具有蒸汽/气态反应物用孔为 1.75 英寸 $\times$ 0.11 英寸的长方形入口喷嘴。

从氮气通过加热氯化铝固体的升华室中将氯化铝 (AlCl_3) (Strem Chemical, Inc., Newburyport, MA) 前体蒸汽送入反应室。将含有 AlCl_3 、 O_2 、 N_2 和 C_2H_4 的反应物气体混合物送入用于注入到反应室的反应物气体喷嘴内。使用 C_2H_4 气体作为激光吸收气。使用氮气作为载气和缓和反应的惰性气。使用分子氧作为氧源。使用过量氧或按化学计量氧的操作产生最好的粉末。

使用蒸汽前体产生氧化铝颗粒的典型反应条件列于表 2。

表 2

样品	3	4	5	6
BET 表面积	83	137	173	192
压力(Torr)	120	120	120	120
N_2 -Win(slm)	10	10	10	10
N_2 -Sld.(slm)	2.8	2.8	2.8	2.8
乙烯(slm)	1.25	0.725	0.725	1.25
载气- N_2 (slm)	0.72	0.71	0.71	0.72
氧气 (slm)	2.4	0.7	0.7	3.8
激光功率-输入(瓦)	1500	772	760	1500
激光功率-输出(瓦)	1340	660	670	1360

sccm=标准立方厘米/分钟

slm=标准升/分钟

氩气-Win.=氩气流过窗口 412。

氩气-Sld.=氩气流过缝隙 462。

在表 2 条件下产生的样品 3-5 的产物纳米颗粒的 x-射线衍射图示于图 16, 即适当标记的上面三条光谱。样品 3-5 具有 γ -氧化铝的 x-射线衍射图特征。但是, 如所预料的, 当减小的粒度时, 衍射峰加宽, 以致不能分辨出单独的峰。按照实施例 1 所述测量 BET 表面积。BET 表面积的值列于表 2。这些颗粒具有较高的表面积, 表明粒度比使用气溶胶前体产生的颗粒小。通过原子吸收测定的 C、H、Cl 和 N 的杂质量通常小于约 1wt%。

得到了通过使用蒸汽前体的激光热解所产生的同样氧化铝粉末的电子透射显微照片且其 BET 表面积为约 $77\text{m}^2/\text{g}$ 。显微照片示于图 18。颗粒具有小于 100nm 的平均粒度。另外, 得到了在表 2 第 2 栏条件下产生的样品(样品 4)的 TEM 显微照片。显微照片示于图 18。颗粒看上去高度结晶并具有清晰可见的晶体小平面。这些颗粒具有小于约 20nm 的平均粒度和非常均匀的粒度分布。根据观测粒度计算的表面积大致与测量的 BET 表面积相同, 表明颗粒为致密无孔的颗粒。

在表 2 的 4 栏条件下生产的样品 6 为涂有碳层的 δ -氧化铝。碳涂层的存在可以使氧化铝颗粒在还原气氛下进行热处理以生产 α -氧化铝而不烧结颗粒, 这在下文中进一步描述。在 Bi 等人的、题目为“Metal(Silicon) Oxide/Carbon Composites”的待审普通美国专利申请序列 No.09/123255 中进一步描述了具有碳涂层的金属氧化物颗粒的生产, 这里引入作为参考。

实施例 3-热处理由激光热解产生的氧化铝颗粒

热处理的原材料为在实施例 1 和 2 所述条件下产生的氧化铝颗粒。热处理主要导致由 δ -氧化铝产生 α -氧化铝。

将样品置于 2 英寸 $\times$ 6 英寸的氧化铝坩埚内, 在箱中热处理纳米颗粒。除了使用形成气体进行热处理外, 在实验室空气条件下进行燃烧。通过热处理将纳米颗粒转化为晶状 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒, 同时有些样品具有少量 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, 具体样品如下面所描述。

由根据表 1 第 2 栏所述产生的 δ -氧化铝制备第一个热处理样品(H1)。按照表 3 所规定的加热样品, 并在关闭炉子后使其随炉的自然冷却而进行冷却。

表 3

样品	H1	H2	H3	H4	H5
温度(°C)	1200	1200	1200	1265	1250
加热时间(小时)	2	12	60	12	3
加热速度(°C/min)	15	15	15	15	7
气体性质	大气	大气	大气	大气	大气

利用 x-射线衍射测定得到的热处理颗粒(H1)的晶体结构。样品 H1 的 x-射线衍射图和未热处理的相应粉末的衍射图一起示于图 20。上面衍射图是由热处理材料产生的, 而下面衍射图为热处理前的样品。热处理将最初的 δ -氧化铝转化为具有极少量 θ -氧化铝的相当纯相 α -氧化铝。热处理后, 颗粒的 BET 表面积为约 $12\text{m}^2/\text{g}$ 。表面积的降低通常对应于中空颗粒压缩成致密颗粒, 尽管也可发生一些烧结。

使用电子透射显微镜(TEM)评估热处理样品的粒度和形态。样品 H1 的 TEM 照片示于图 21。由图 21 可见, 并不是所有的中空颗粒都压缩成致密颗粒。可通过在激光反应区降低反应物的密度而提高材料均匀性。

另外, 对使用蒸汽相反应物通过激光热解产生的 δ -氧化铝样品进行热处理以产生具有大多数 α -氧化铝和一些残余 δ -氧化铝和 θ -氧化铝的混合相氧化铝。在表 3 规定的条件下热处理按实施例 2 所述产生的同样原材料的三种不同样品(H2、H3、H4)。样品(H2、H3、H4)的 BET 表面积分别为 $31\text{m}^2/\text{g}$ 、 $19\text{m}^2/\text{g}$ 和 $7\text{m}^2/\text{g}$ 。三种热处理样品的 x-射线衍射图示于图 22。表面积为 $31\text{m}^2/\text{g}$ 的样品大多数被转化为 α -氧化铝, 尽管还残余一些 δ -氧化铝。根据 x-射线衍射图光谱, $7\text{m}^2/\text{g}$ 的样品为具有高结晶度的纯 α -氧化铝。

$31\text{m}^2/\text{g}$ 的热处理样品的 TEM 显微照片示于图 23。可以看到小的均匀颗粒和较大的互连结构一起。利用选定区域的衍射以从 α -氧化铝颗粒中区分 δ -氧化铝颗粒。TEM 显微照片中较小颗粒的选定区域衍射表明颗粒为具有与 δ -相或 θ -相晶体充分匹配的 d-间隔值的高度结晶。总之, 样品大致 81%为 α -相。

为了比较, 表面积为 $22\text{m}^2/\text{g}$ 的热处理样品(H5)的 x-射线衍射图光谱和获自 St.Gobain(法国)且 BET 表面积为 $8\text{m}^2/\text{g}$ 的 δ -氧化铝工业样品的 x-射线衍射图光谱一起示于图 24。热处理样品 H5 是通过表 3 规定的热处理条件下使用蒸汽前体的激光热解所产生的样品所独特产生的。热处理样品大部分为 α -

氧化铝，有少量 δ -氧化铝。工业样品具有相应于未知污染物的不可确定的峰。工业样品的元素分析确定有约 9wt%的污染物，与此相比，经热处理的激光热解样品小于约 0.5wt%。

上面的实施方式旨在说明而非限制。其它的实施方式均在权利要求的范围内。尽管结合优选实施方式描述了本发明，但本领域的熟练技术人员可认识到，在不脱离本发明精神和范围的情况下可在形式和细节上作出变更。

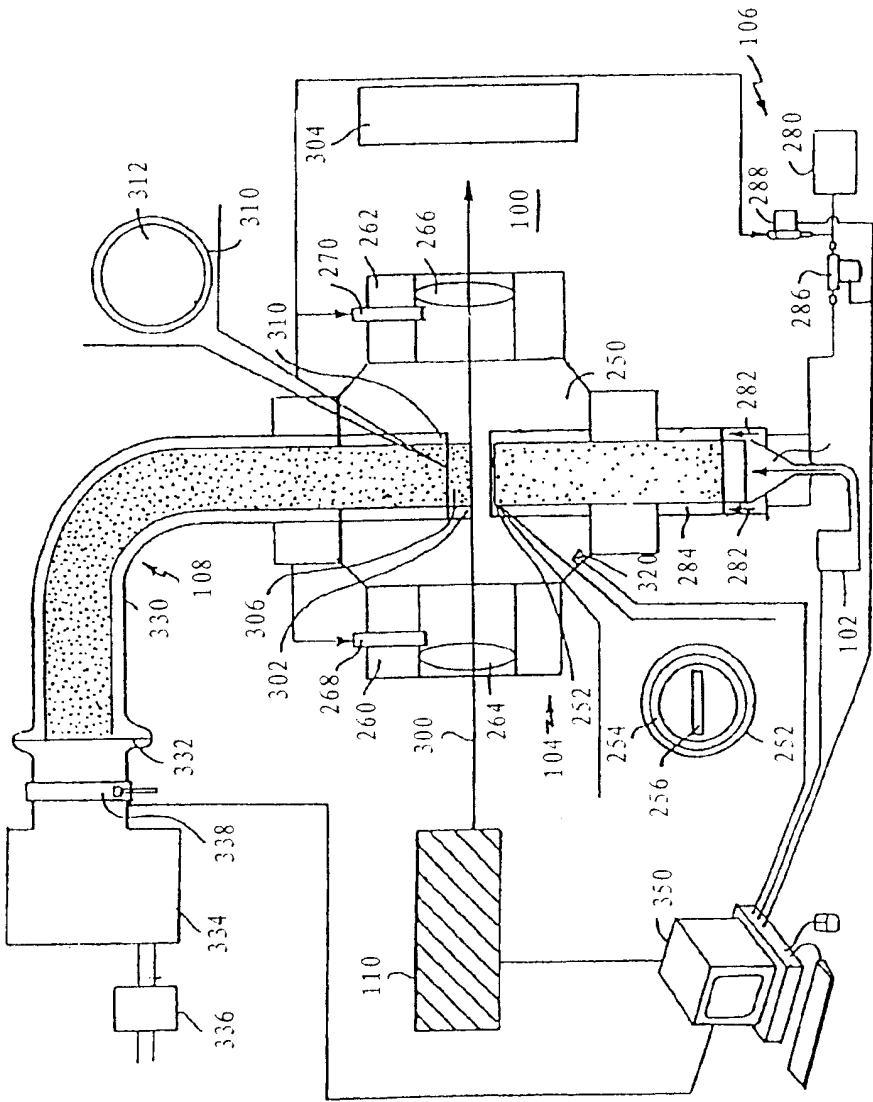


图 1

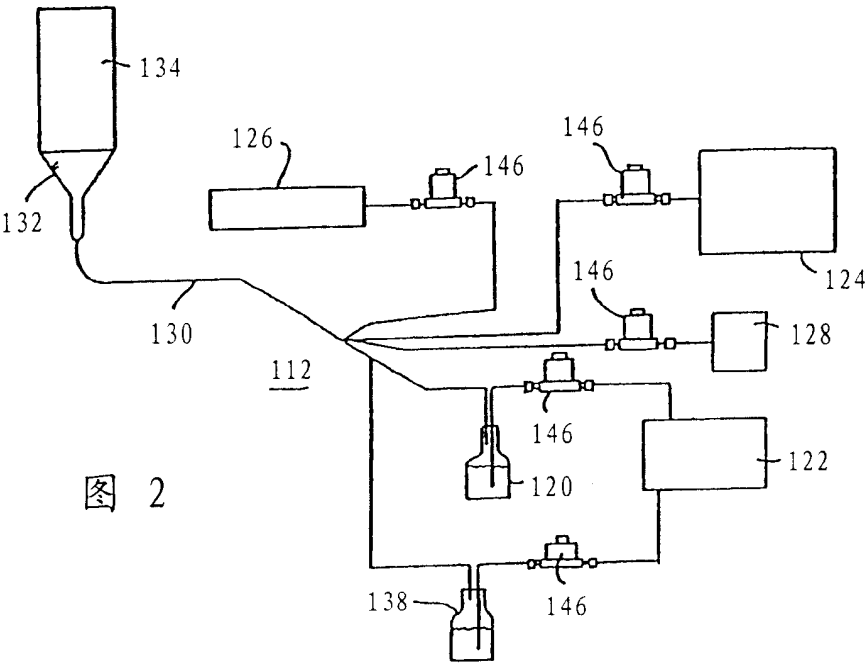


图 2

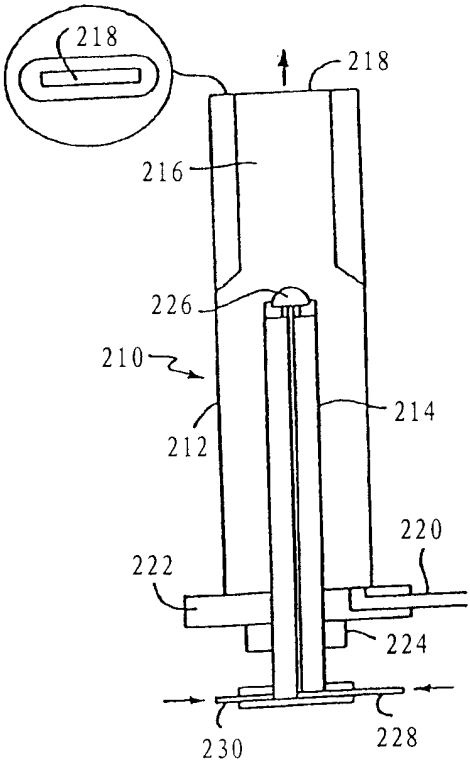


图 3

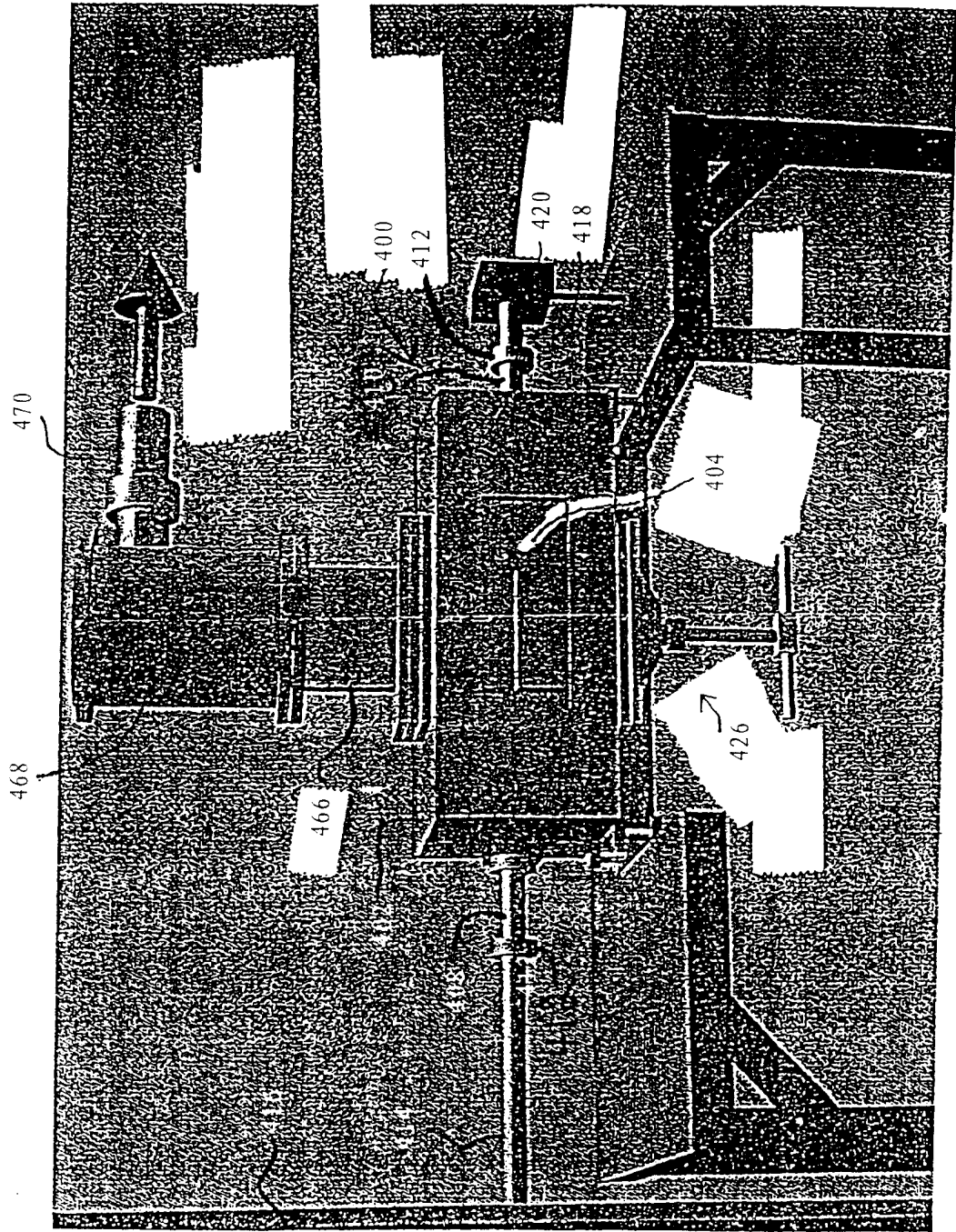


图 4

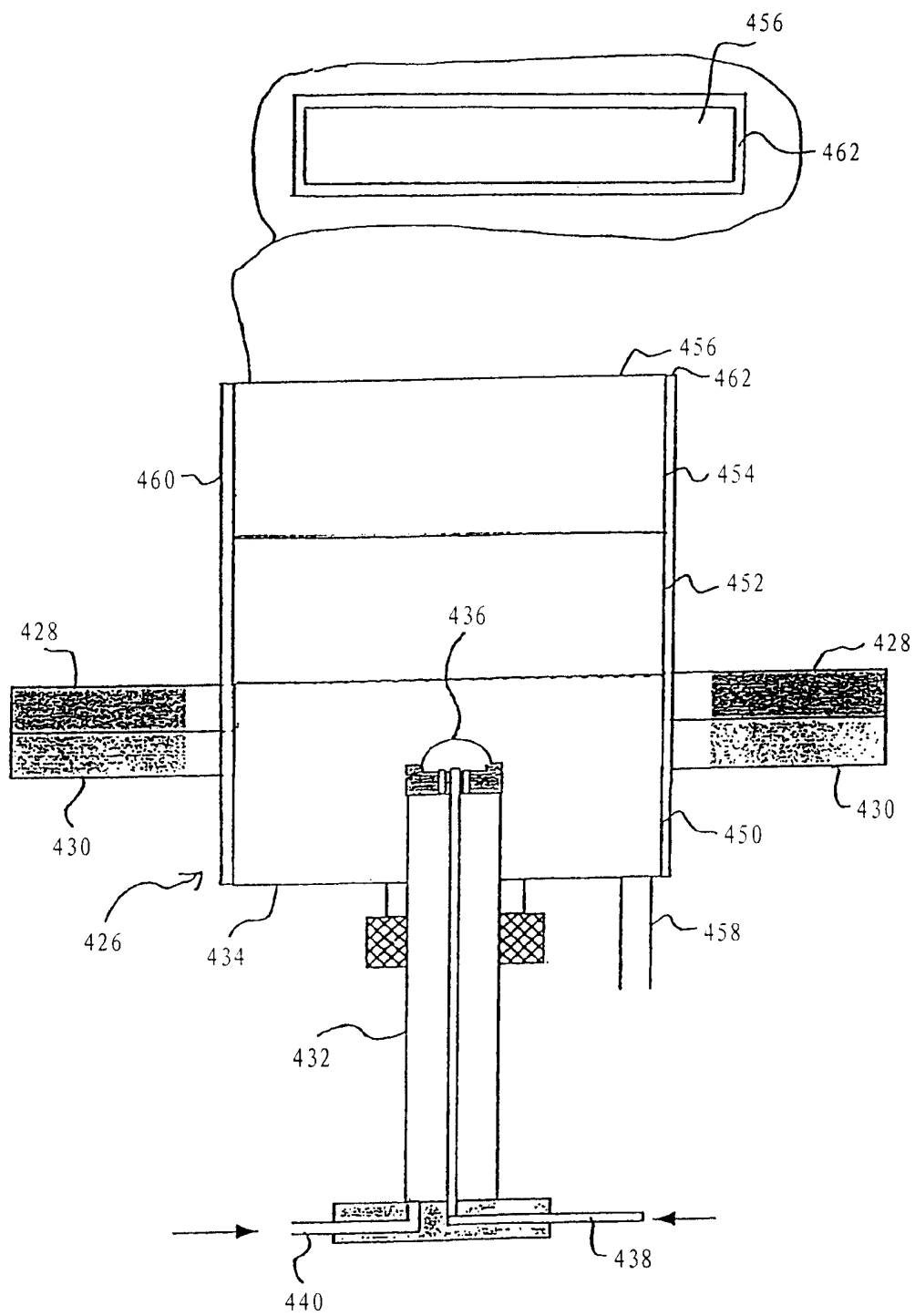


图 5

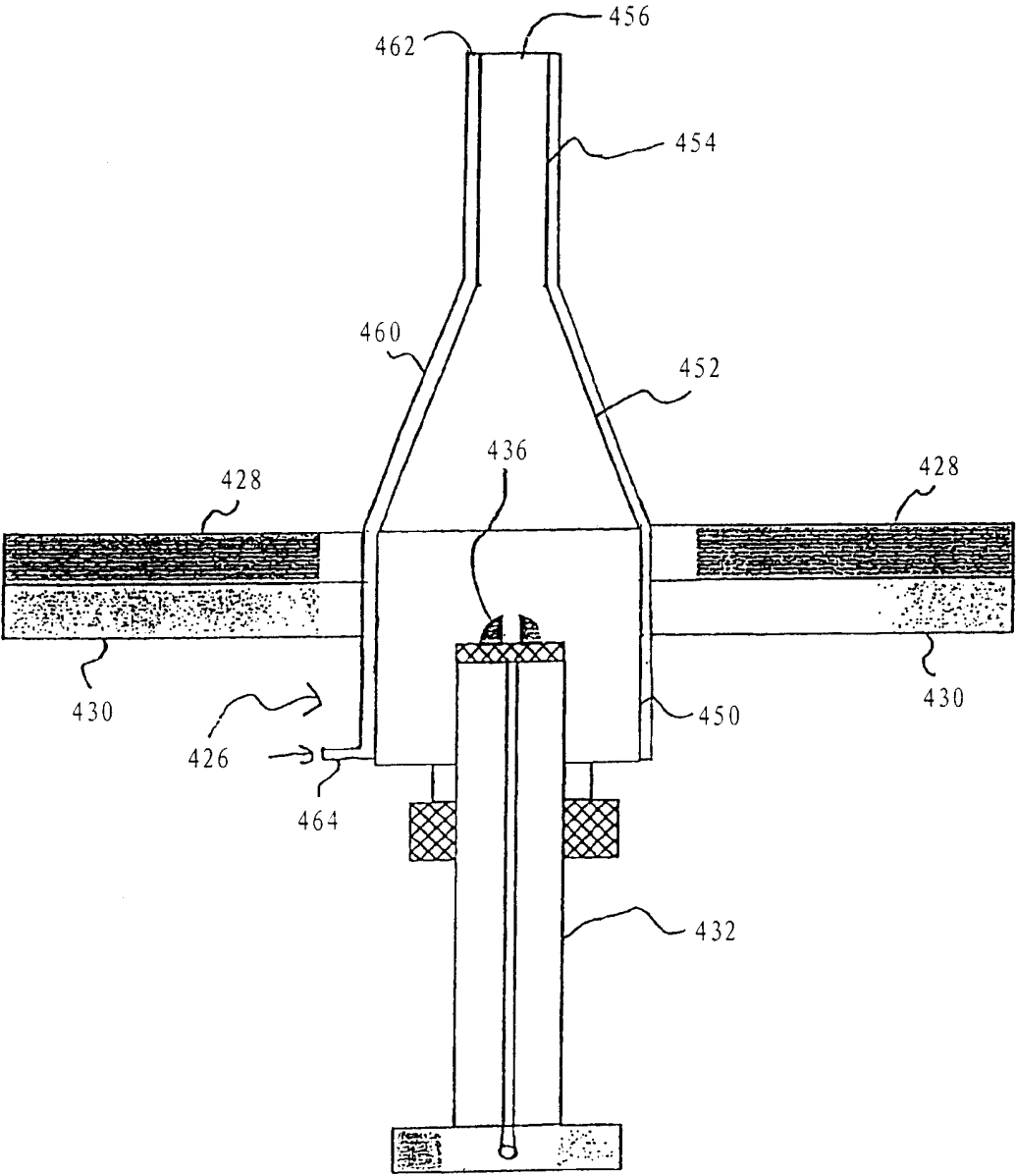


图 6

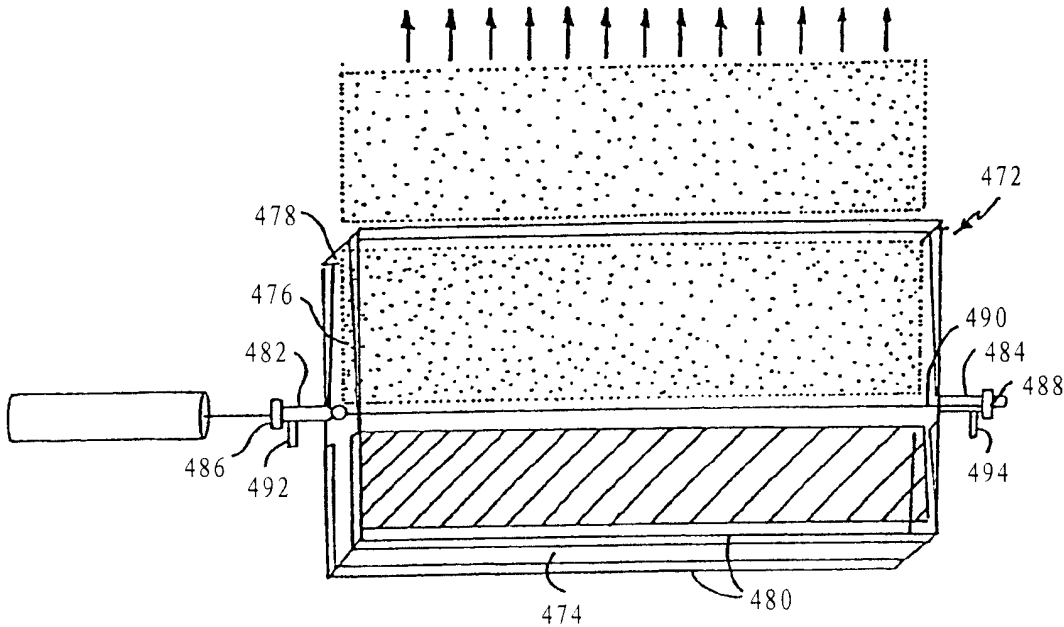


图 7

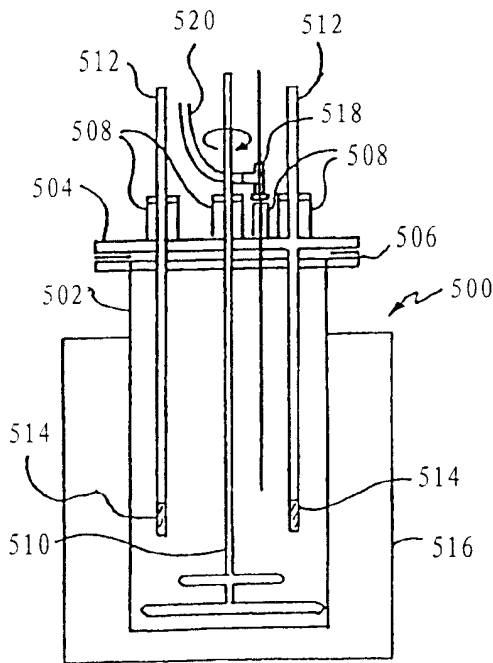


图 8

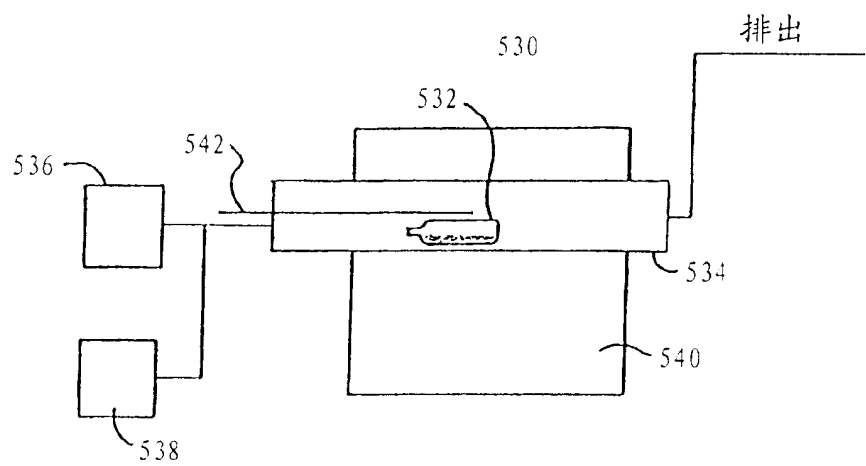


图 9

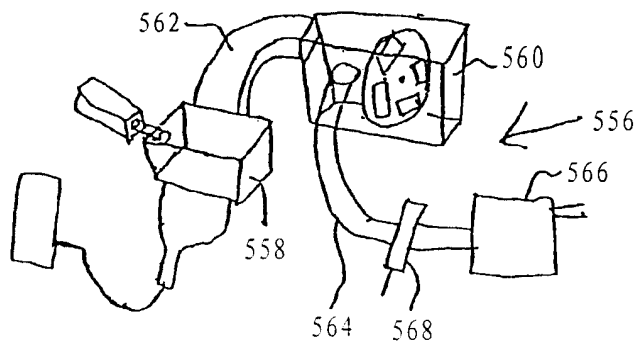


图 10

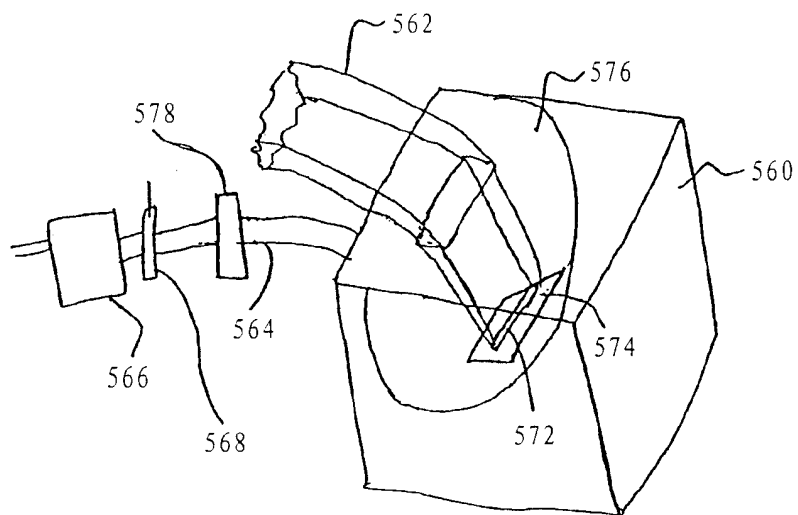


图 11

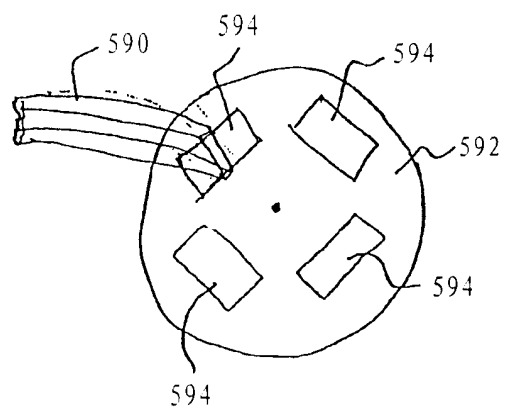


图 12

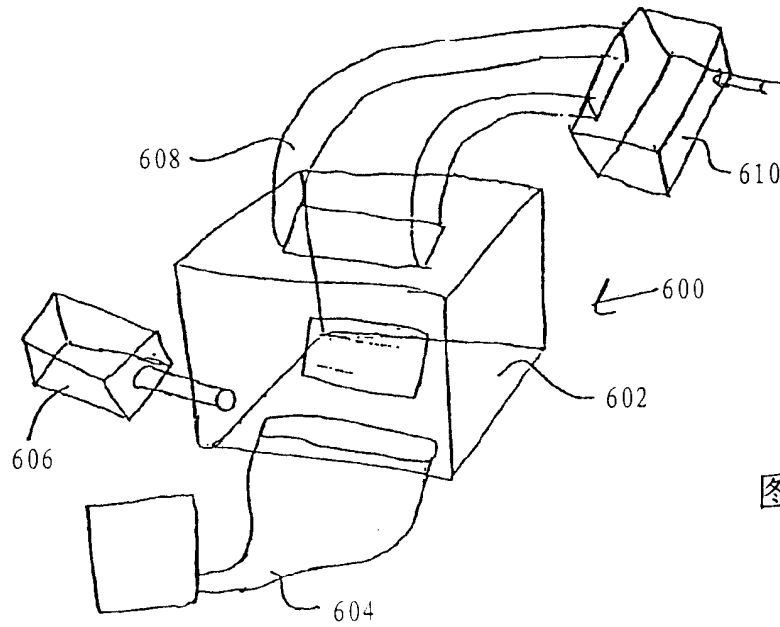


图 13

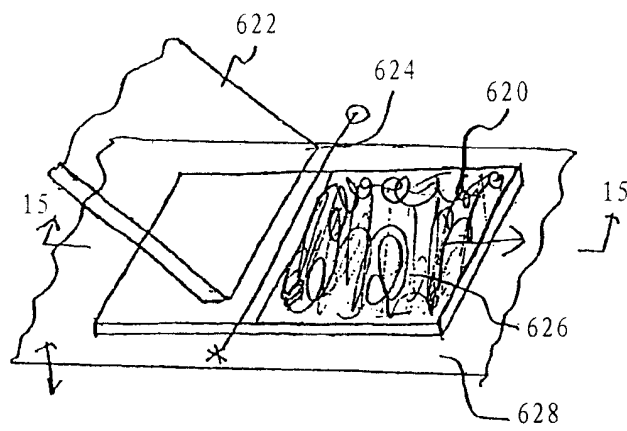


图 14

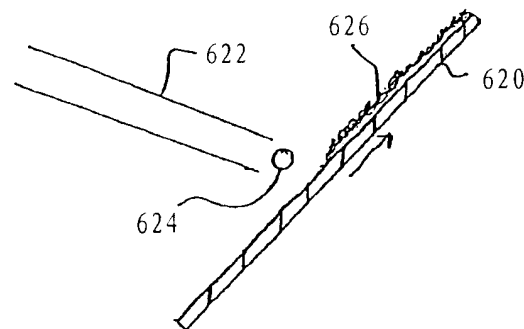


图 15

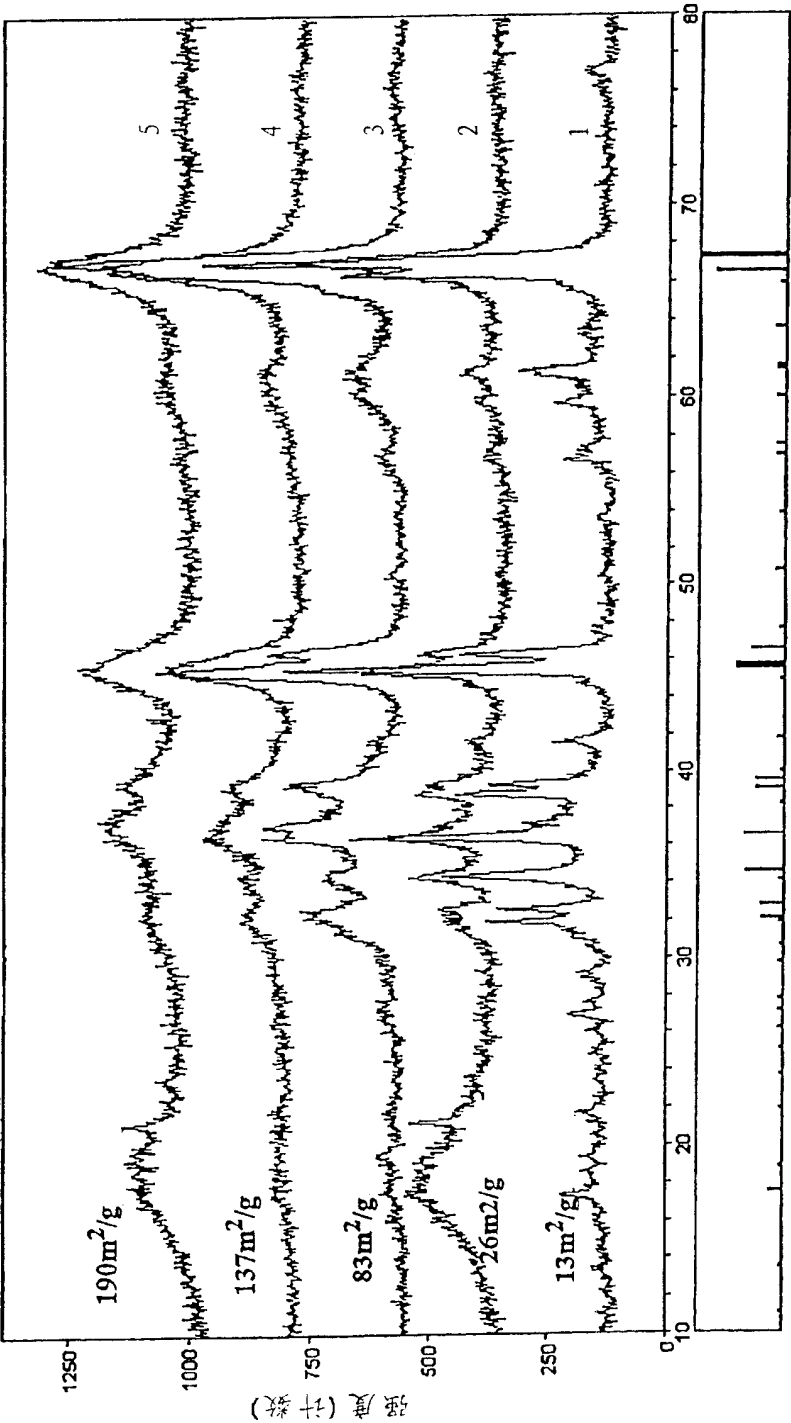


图 16

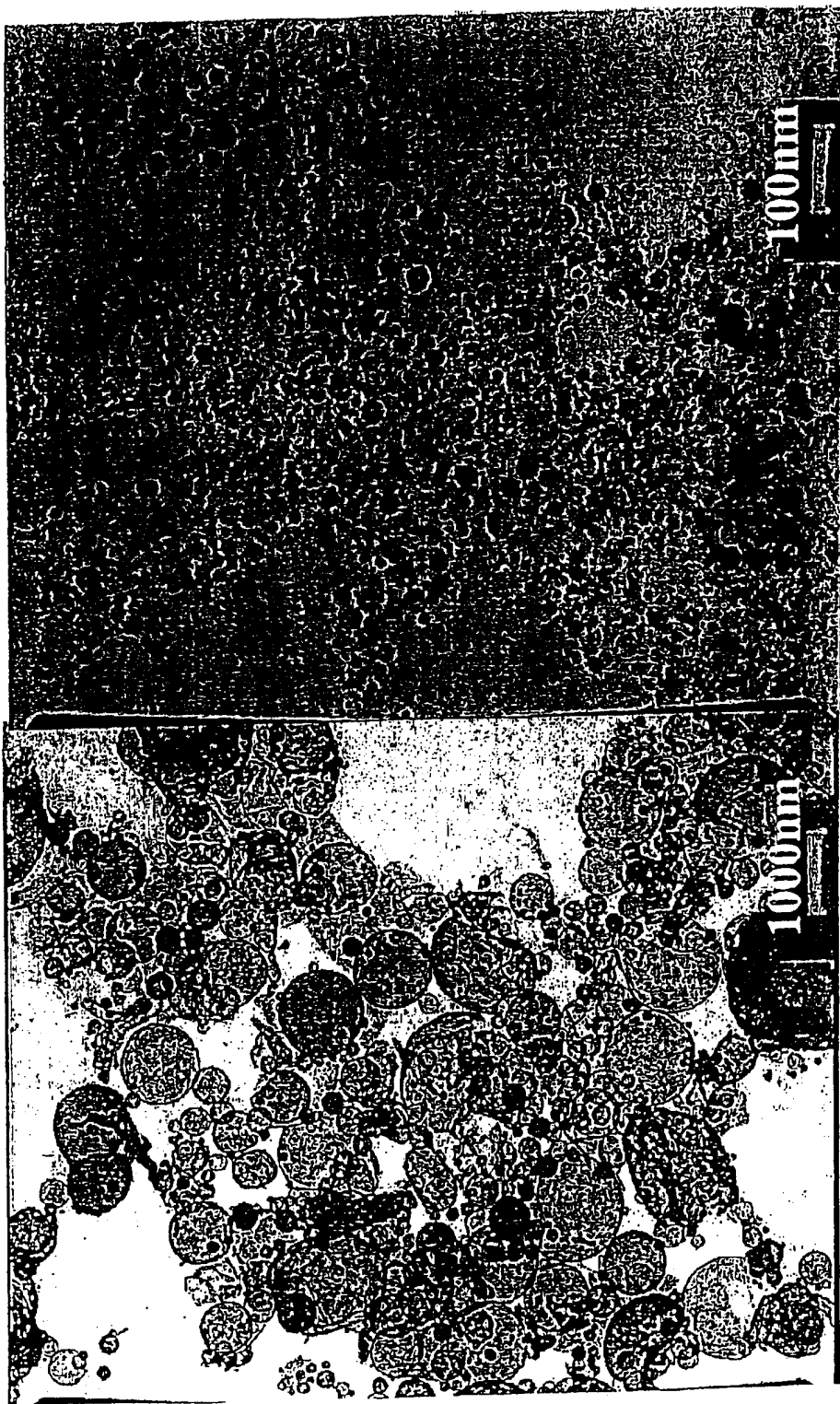


图 18

图 17

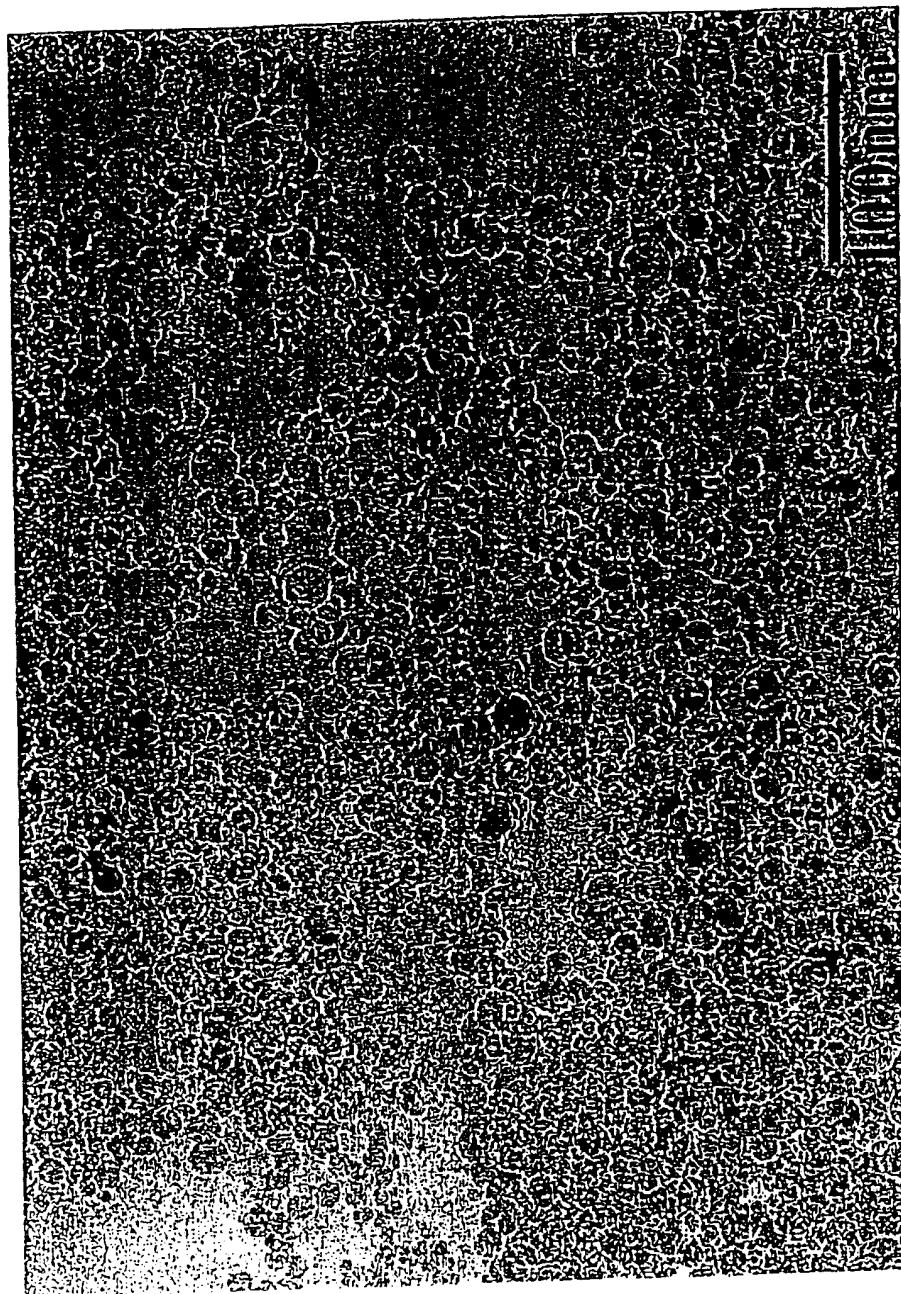


图 19

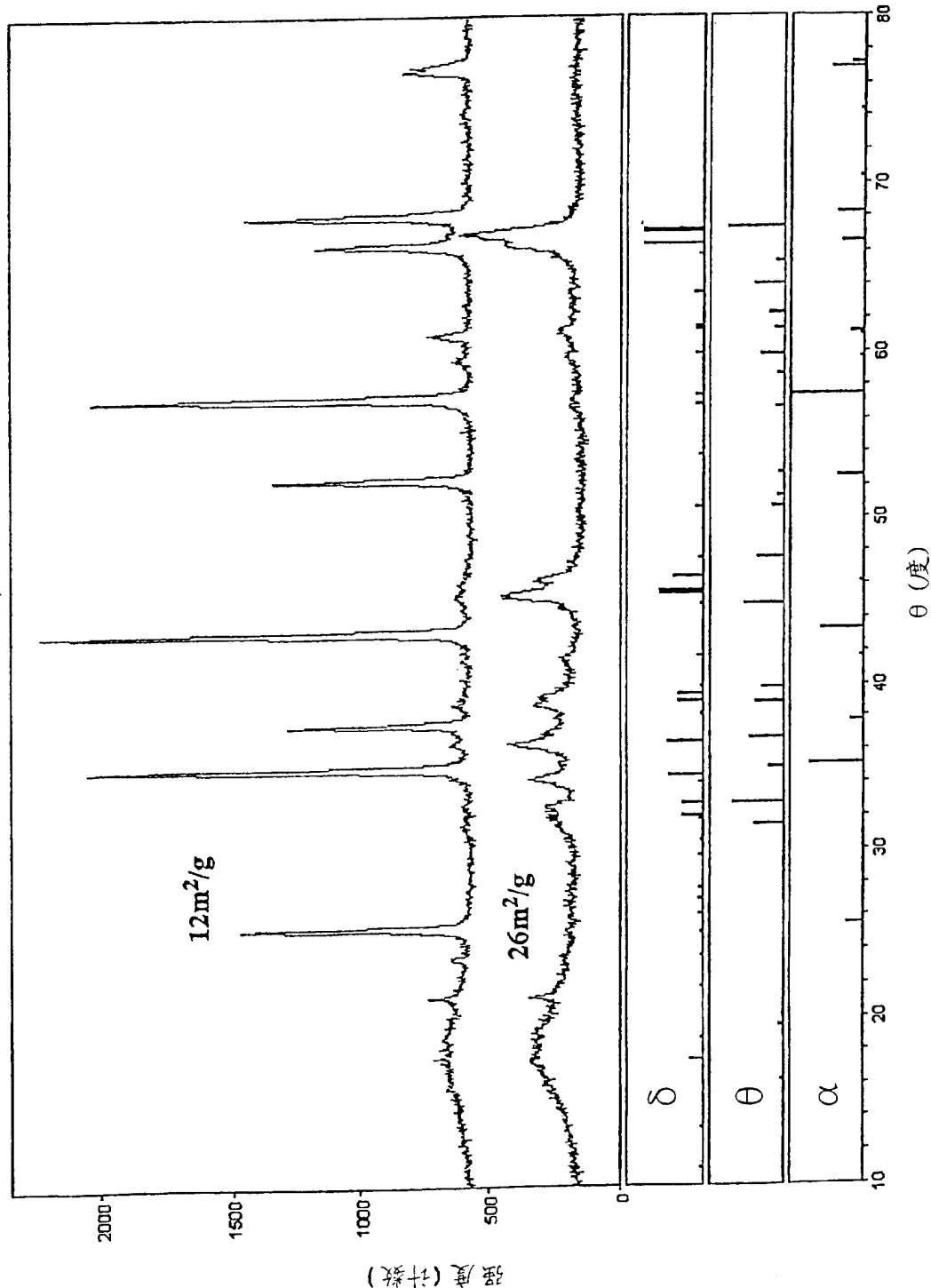


图 20

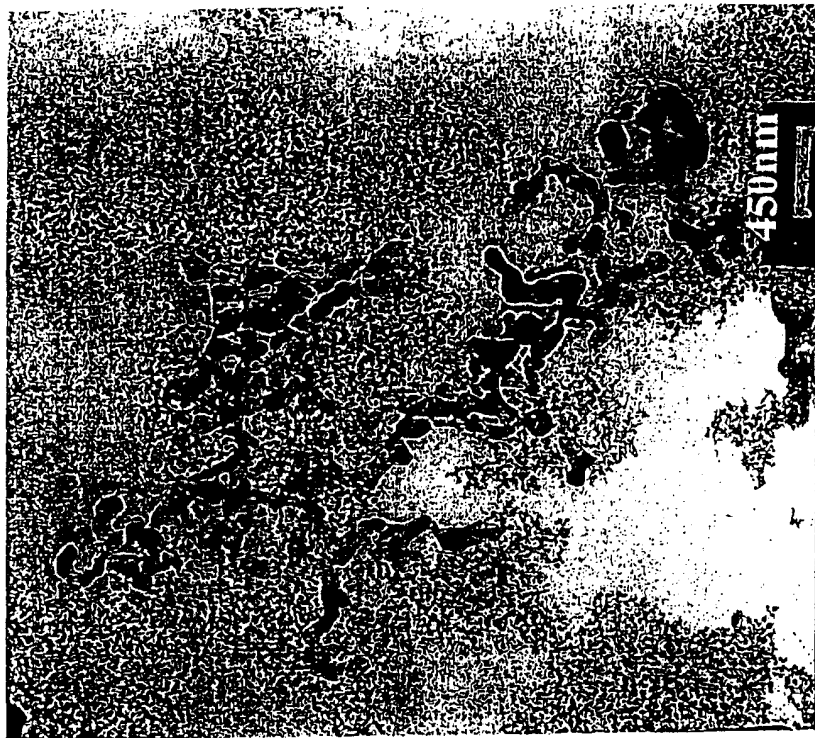


图 23



图 21

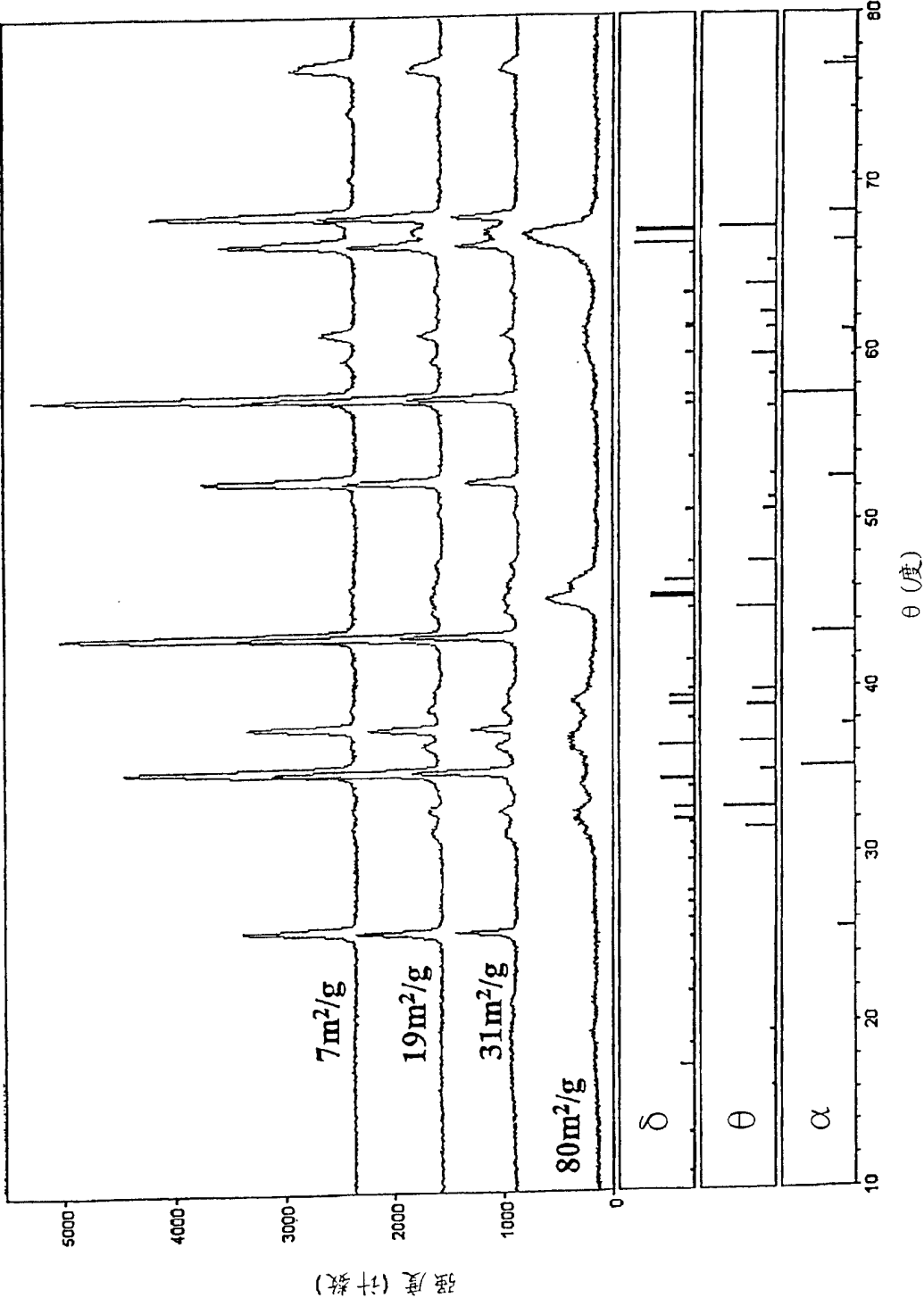


图 22

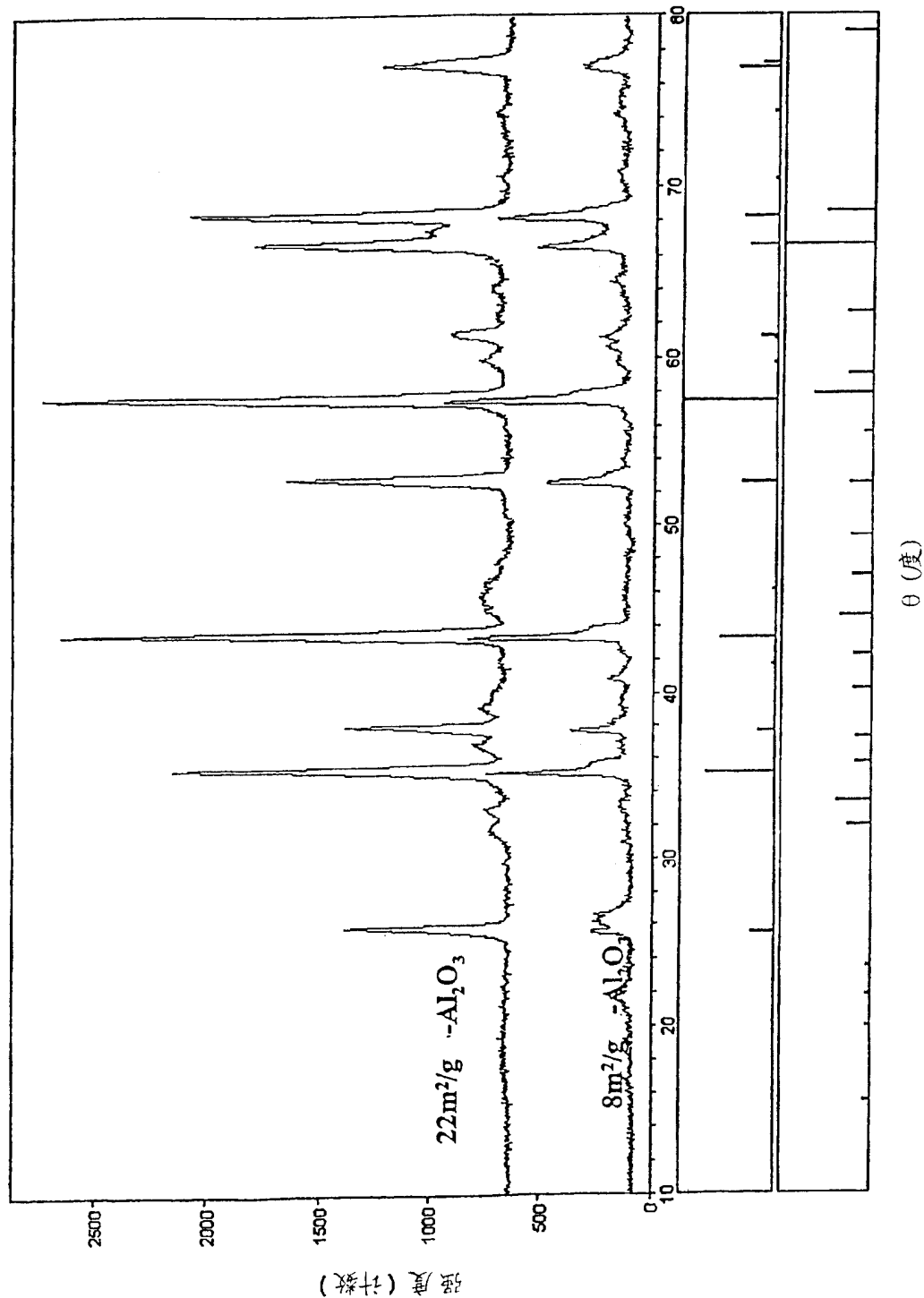


图 24