

纳米氧化铝的制备及应用

唐海红, 焦淑红, 杨红菊, 张爱贤

(山西铝厂技术中心, 山西 河津 043300)

摘要:介绍了高科技产品纳米氧化铝的3大制备方法:固相法、气相法、液相法的优缺点,以及纳米氧化铝的应用与发展前景。

关键词:纳米材料;氧化铝;粒度

中图分类号: TB383, TQ133.1 **文献标识码:** A

文章编号: 1008-5548(2002)06-0037-03

Preparation and Utilization
of Nanometer AluminaTANG Hai-hong, JIAO Shu-hong,
YANG Hong-ju, ZHANG Ai-xian(Research and Design Center,
Shanxi Aluminum Plant, Hejin, 043300, China)

Abstract: The methods of preparing nanometer alumina, the solid, the gas and the liquid method are fully introduced. The advantages and disadvantages of each method, the application and development perspective of nanometer alumina are also discussed.

Key words: nanometer materials; alumina; particle size

纳米科学问世至今不过十几年,但由于纳米材料具有常规微细粉末材料所不具备的反常特性,以及纳米材料的小尺寸效应、表面界面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应,与它的特殊光、电特性、高磁阻现象、非线性电阻现象及其在高温下仍具有高强高韧、稳定性好等奇异特性,使其在催化、滤光、光吸收、医药、磁介质及新材料等方面有广阔的应用前景。

20世纪80年代末,我国政府把纳米技术列入国家“攀登计划”和国家“重大攻关项目”,纳米的制备开始取得了重大进展。本文主要对纳米氧化铝的

研制及应用做一简要介绍。

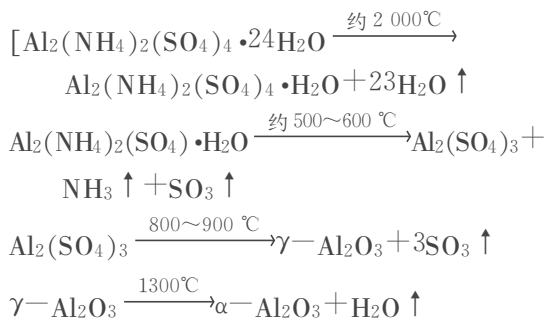
1 制备方法

1.1 固相法

固相法中比较成熟的有硫酸铝铵热解法、AACH热解法、氯乙醇法、改良拜耳法、铝在水中火花放电法等。

(1) 硫酸铝铵热解法

使硫酸铝铵 $[\text{Al}_2(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}]$ 在空气 中进行热分解,就能获得性能良好的 Al_2O_3 粉末。其分解过程如下:



(2) AACH热解法

将精制的 $\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (记作AA)配成近似饱和水溶液;将精制碳铵 NH_4HCO_3 (记作AHC)配成所定浓度水溶液,并加纯氨水调节所需值。将定量AA溶液边搅拌边加入至AHC溶液中,反应生成铵片钠铝石即 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ (记作AACH)沉淀,沉淀物经老化、沉降、过滤、洗涤、烘干、研碎后加入添加剂混匀,置于刚玉坩埚内在 1100°C 或 1300°C 的温度下烧成,保温3h以上,冷却后取出研磨得 $100 \sim 300\text{ nm}$ 的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米粉。

(3) 其它方法

①氯乙醇法:铝酸钠溶液加氯乙醇溶液,沉淀得拟薄水铝石,进行热分解获得纳米氧化铝。

②改良拜耳法:铝酸钠溶液中和、老化形成氢氧化铝,进行脱钠热分解得到纳米氧化铝。

③铝在水中火花放电法:普通氧化铝(拜耳法)电解形成金属铝,然后金属铝在水中火花放电得到

收稿日期:2002-04-27 修回日期:2002-10-21

第一作者简介:唐海红(1968-),女,工程师。

$\text{Al}(\text{OH})_3$,再热分解最终获得纳米氧化铝粉末。

固相法的优点是流程简单,缺点主要是成本较高,粒度难以控制。

1.2 气相法

气相法是直接利用气体或者通过等离子体、激光蒸发、电子束加热、电弧加热等方式将物质变成气体,使之在气体状态下发生物理或化学反应,最后在冷却过程中凝聚长大形成超细粉。

气相法主要有化学气相沉积法、激光诱导气相沉积法、等离子气相合成法等。

(1)化学气相沉积法:让 AlCl_3 溶液在远离热力学计算的临界反应温度条件下,形成很高的过饱和蒸气压,与氧气反应开成氧化铝,使其自动凝聚形成大量的晶核;这些晶核在加热区不断长大,聚集成颗粒;随着气流进入低温区,颗粒长大,聚集、晶化停止;最终在收集室内收集到粉末。

(2)激光诱导气相沉积法:利用充满氦气、氙气和 HCl 的激光激发器提供能量,产生一定频率的激光,聚集到旋转的铝靶上,熔化铝靶产生粉末。该方法通常采用激光器,加热速度快,高温驻留时间短,冷却迅速,反应中心区域与反应器之间被原料气体隔离、反应污染小。

(3)等离子气相合成法:可分为直流电弧等离子体法、高频等离子体法和复合等离子体法。直流电弧等离子体法由于电弧间产生高温,在反应气体等离子化同时,电极熔化或蒸发。高频等离子体法的主要缺点是能量利用率低,产物稳定性差。复合等离子法是将前两种方法组合,在产生直流电弧时不需要电极,避免了由于电极物质熔化或蒸发而在反应产物中引入杂质;同时直流等离子体电弧束又能有效地防止高频等离子火焰受原料的进入而造成干扰,从而在提高产物的纯度、制备效率的同时,提高了系统的稳定性。

气相法优点是反应条件易控制、产物易精制,只要控制反应气体和气体的稀薄程度就可得到少团聚或不团聚的纳米粉,颗粒分散性好、粒径小、分布窄;缺点是产出率低,只有 $1\sim 15\text{ g/L}$,另外气相法的粉末收集较难。

1.3 液相法

液相法的方法有很多种,仅介绍报道较多的几种方法。

(1)冷冻干燥法:冷冻干燥法(FDP)最早应用于生物及食品工程。冷冻干燥法的基本原理是胶体粒子具有很高的比表面积和很大的表面能,在胶粒聚

沉形成网状结构的凝胶过程中,为了降低其表面能,凝胶中吸附了大量分散介质(水),相应地产生了大量的毛细管。凝胶在脱去水分子的同时,由于表面张力和表面能的作用,使凝胶进一步收缩聚结,并且随着干燥时间的延长和干燥温度的升高,这种聚结性增强,颗粒间凝聚和合并大大改变了粒子原有的性能。采用普通干燥法很难得到性能优良的超细粒子。冷冻干燥法的原理是:在低温下,凝胶中的水冻结成冰,然后迅速抽真空降低压力,在低温低压下冰直接升华成蒸气,实现液固分离。

(2)超临界流体干燥法(SCFD):这是因为超临界流体(水、乙醇、二氧化碳)有近似流体的密度和高溶剂性能、低的粘度和高的扩散率几乎与气体接近,这些性质有利于分子碰撞且增加反应动力,产生高的成核率,避免了离子间的进一步凝聚,因此 SCFD 法可有效地清除表面气液相互作用,在不破坏凝胶网络框架结构的情况下,将凝胶的分散相抽提掉,避免了液固分离步骤。此法制得的氧化铝具有高比表面、大孔体积、低表面堆积密度的特点,在催化剂、医药及材料科学领域具有广泛的应用前景。

(3)醇盐法:该法是将异丙醇铝或仲丁醇铝的醇溶液中加入水,然后产生水解。通过控制其水解产物的缩聚过程来达到控制聚合产物颗粒大小,经过高温焙烧制得氧化铝纳米粉末。此方法反应控制要求很严,而且需要价格昂贵的金属醇盐,不适宜工业化大生产。

(4)喷雾干燥法:将金属盐溶液以雾状喷入高温气氛中,使其蒸发和金属热分解,然后因过饱和而析出固相,从而直接制得氧化铝纳米粉末。该法主要不足之处是流程复杂,热分解过程中产生腐蚀性气体,粒度形状、组分不易控制,尾气中含有微小颗粒。

(5)溶胶-凝胶法:通常溶胶-凝胶法是将金属醇盐溶解于有机溶剂中,通过蒸馏使醇盐水解、聚合形成溶胶,溶胶随着水的加入变成凝胶。凝胶在真空状态下低温干燥,得到疏松的干凝胶,再将干凝胶进行高温煅烧处理,即可得到纳米氧化铝粉末。由于金属醇盐来源有限,成本较高,所以研究采用无机盐(如铝酸钠溶液)为原料,进行中和沉淀制备溶胶。山西铝厂等研究单位已经在这方面取得了重大突破。

(6)微乳液法:使互不相溶的两种溶液中的一种以微小液滴的形式分散于另一相中形成乳状液,然后用乳状液的微小液滴作为氧化物或氢氧化物微粉生成的微反应器,控制颗粒的形状、粒度分布及组

成。它包括微乳液体系的制备、氢氧化铝溶胶的制备以及这两种体系混合后利用超声波震荡成均匀透明的微乳液,然后边搅拌边通入氨气直至生成含水纳米氧化铝沉淀。整个过程必须严格控制,难以在工业上实施。

目前,代表当前纳米氧化铝发展方向许多研究报道,大多采用液相法的溶胶—凝胶法。此法操作简单、工艺流程短、生产成本相对较低,各组分含量可精确控制,并可实现分子/原子水平上的均匀混合,可制得粒度分布窄、形状为球形的颗粒。为了避免制备过程粉末的团聚,同时可采用冷冻干燥、超临界干燥、共沸干燥等技术。

2 应用及发展

(1)纳米氧化铝结构材料可以使烧结温度降低,若粒子直径从 10 μm 减小到 10 nm,扩散速率将增至 10⁹~10¹²倍,从而可以使烧结温度降低几百度,如,常规氧化铝烧结温度在 1 973~2 073 K,而纳米氧化铝可在 1 423~1 623 K 烧结,致密度可达 99.0%。

(2)纳米氧化铝粒子放入橡胶中可提高橡胶的介电性和耐磨性,放入金属或合金中可以使晶粒细化,大大改善力学性质,纳米氧化铝弥散到透明的玻璃中既不影响透明度又提高了高温冲击韧性。

(3)纳米氧化铝对 250 nm 以下的紫外光有强烈的吸收能力,一般来说 185 nm 短波紫外线对灯管的寿命有影响。这一特性可用于提高日光灯管使用寿命上。

(4)纳米粒子的催化作用。纳米级氧化铝因其表面积大,表面活性中心多为催化剂提供了必要的条件。除了显示高活性外还有一个很重要的催化作用,就是增强反应速度,提高化学反应的选择性。

(5)在低温塑性氧化铝陶瓷中得到广泛应用。因为纳米级 Al₂O₃ 粉末具有超塑性,解决了陶瓷由于低温脆性限制了其应用范围的缺点。英国著名科学家卡恩在《自然》杂志上撰文说:纳米陶瓷是解决

陶瓷脆性的战略途径。
(6)在纳米复合陶瓷中的应用。在陶瓷基体中加入少量的亚微米级或纳米级 Al₂O₃ 可以使材料的力学性能得到成倍提高,其中尤以 Al₂O₃—SiC 纳米复合材料最显著,其抗弯强度从单相氧化铝陶瓷的 300~400 MPa 提高到 1 GPa,经过热处理可达 1.5 GPa,材料的断裂韧性提高幅度也在 40%以上。

由纳米氧化铝粒子陶瓷组成的新材料是一种极薄的透明涂料,喷涂在诸如玻璃、塑料、金属、漆器甚至磨光的大理石上,具有防污、防尘、耐磨、防火等功能,涂有这种陶瓷的塑料镜片既轻又耐磨还不宜破碎。

(7)在微电子工业中得到了广泛应用。电子元件微晶是现代电子工业发展趋势。多层电容器的电子陶瓷元件的厚度要求小于 10 μm,多层基片的厚度小于 100 μm,而且要有良好的物理结构,常规的 1 μm 粉末难以达到要求,只有纳米级 Al₂O₃ 粉末才具有超细、成分均匀、单分散的特点,能满足微电子元件的要求。

(8)在弥散强化材料上的应用。Al₂O₃ 常作为结构材料的弥散相,以增强基体材料的强度、硬度和提高再结晶温度等性质,当弥散相含量一定时,粒子越小则粒子数越多,而粒子间距也愈小,因此,对提高材料的强度也就愈有利。

纳米材料其诱人的应用前景促使人们对这一崭新的材料科学领域和全新的研究对象努力探索,扩大其应用,使它为人类带来更多的利益。可以预见,纳米氧化铝的制备方法在众多的科研人员努力下,将会更多、更成熟、更先进、更完善,从而在工业生产中开辟出更加广阔的应用前景,发挥举足轻重的作用,给人类带来福音。

【参考文献】

[1] 张立德·纳米材料[M]·北京:化学工业出版社,2000.
[2] 丁安平,饶栓民·纳米氧化铝的用途和制备方法初探[J]·有色冶炼,2001,(3):6—9.
[3] 徐平坤,董立榜·刚玉耐火材料[M]·北京:冶金工业出版社,1999.

信息之窗

美军用纳米技术开发费用逐年增加

近年来,美国越来越重视纳米技术的开发与应用。据悉,明年美国政府将给国防部拨款 2.01 亿美元,用于继续打造军用纳米技术。军用纳米技术研究一般分为纳米电子技术、纳米材料和生物纳米工艺等三个方向。利用纳米技术可以制造超小体积、超轻重量的电子仪器和零部件,可以研制出具有特殊性质的材料,还可以研制分子般大小的人工智能装置,如纳米机器人“战士”等。预计纳米技术将使军事技术发生新的革命。
美国国防部与美国航空航天局同属美国积极从事纳米技术研究的国家机构。去年,国防部曾获得政府高达 1.23 亿美元的军用纳米技术研究经费,今年获得的纳米技术研究经费为 1.8 亿美元。