

DOI:10.12119/j.yhyj.201903001

# 水解法制备高纯 $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ 粉体的研究概况

海春喜<sup>1,2</sup>, 刘江华<sup>4</sup>, 周园<sup>1,2</sup>, 张果泰<sup>1,2,3</sup>, 曾金波<sup>1,2,3</sup>, 任秀峰<sup>1,2</sup>,  
李翔<sup>1,2</sup>, 孙艳霞<sup>1,2</sup>, 申月<sup>1,2</sup>, 张成荣<sup>4</sup>

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 中国科学院盐湖资源综合高效利用重点实验室, 青海 西宁 810008;  
2. 青海省盐湖资源化学重点实验室, 青海 西宁 810008; 3. 中国科学院大学, 北京 100049;  
4. 青海圣诺光电科技有限公司, 青海 西宁 810000)



作者简介:海春喜(1983-),女,博士,研究员,主要从事盐湖贵稀散资源的分离提取和功能材料。Email:haicx@isl.ac.cn。

**摘要:**由于具有优异的电学、光学、化学、力学等性能,高纯  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  粉体在新兴产业中具有举足轻重的作用。而通过铝粉和水之间的水解反应和焙烧工艺制备的  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  粉体虽然因其能耗低、环境污染小、纯度高特点达到了产业化应用需求,但是如何实现所制备的  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  粉体结构、形貌和分散性可控是目前阻碍该种  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  粉体直接应用与高新技术领域的关键问题之一。本论文结合目前水解法制备高纯  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  粉体中存在的问题,首先通过改进的水解法和水热处理水解产物的方法制备了高纯  $\gamma - \text{Al}(\text{OH})_3$  和  $\gamma - \text{AlOOH}$  前驱体,继而通过优化焙烧工艺制备出了形貌和结构可控的  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  粉体。

**关键词:**高纯;  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ ; 纳米; 水解反应

中图分类号:O614.31

文献标识码:A

文章编号:1008-858X(2019)03-0001-10

## 1 研究背景

由于其优异的电学、光学、力学、吸波、耐热、耐腐蚀等性能,  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  粉体是一种广受高新技术领域和学术界普遍关注的先进陶瓷原材料<sup>[1]</sup>。迄今为止,随着科技的飞速发展,  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  粉体的制备方法日新月异,且其应用性能与其制备方法有密不可分的联系。目前,以铝矾土为原材料采用拜尔法制备的  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  粉体纯度为 99.6% ~ 99.9%,可应用于耐火材料、火花塞、IC 基片等。而纯度 >99% 的  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  粉体则可应用于高压钠灯用透光管、时钟窗口用蓝宝石等单结晶材料、高强度陶瓷工具、磁带磨料等领域中,且其在显等离子体显示材料(PDP 粉)、能源、汽车、计算机、

绿色照明节能灯用三基色荧光粉、发光二极管衬底材料、高活性吸附剂等领域中的应用也呈现日益增长的趋势。然而,传统意义上的  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  粉体由于晶粒尺寸大、强度和韧性等综合性能低等原因满足不了上述高端领域中的应用需求。因此,制备性能优异的高纯  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  粉体具有非常重要的社会效益和经济价值<sup>[2-4]</sup>。

通常高纯  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  粉体的制备主要通过两步法来完成。即氢氧化铝前驱体(Aluminum oxide hydrate, AOH,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )的制备和前驱体的高温焙烧。由于粉体材料的结构、形貌、纯度、粒径大小、分散性等性能与前驱体的相关性能以及焙烧工艺条件等密切相关,众多研究者纷纷采用溶胶-凝胶法<sup>[5]</sup>、溶解-沉淀法<sup>[6]</sup>、沉淀法<sup>[7]</sup>、水热法<sup>[8]</sup>、固体凝胶转化法<sup>[9]</sup>等来制备粒径和形

收稿日期:2019-07-09

基金项目:青海省科技成果转化专项(2016-GX-102),工信部“绿色制造”项目。

貌可控的不同种类的  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  前驱体,继而通过升温速率、焙烧温度、焙烧时间、和焙烧气氛控制来制备目标产物  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  粉体。虽然文献中关于高纯  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  粉体的制备有很多,但是真正实现工业化应用的却相对较少。目前,国内外生产先进氧化铝陶瓷原料的方法有硫酸铝铵热解法、碳酸铝铵热解法、有机铝盐水解法、改良拜耳法、铝水直接水解法等。日本住友化学使用醇铝盐水解法制备高纯  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ ,该工艺的优点是所得高纯氧化铝可以达到纳米级,在透明陶瓷、氧化铝研磨介质球方面具有很好的应用,但是该方法生产成本高、安全性较低、环境污染、并且其前驱体氢氧化铝无法应用于阻燃领域;而日本大明化学采用的碳酸铝铵热解法生产的高纯  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ ,其粒度分布非常好,产品分级性能优越,但是用该方法生产的高纯氧化铝无法用于锂电池隔膜用薄水铝石领域、且能耗高、环境压力大。我国高纯氧化铝的研究是从 20 世纪 90 年代开始的,虽然部分技术也进行了一些探索性的工业化生产,但是我国高纯氧化铝生产现状为,企业规模小,分散不集中,装置水平较落后,产品批次质量不稳定,尚不能根据不同高端领域应用进行精细分级和精确控制。目前我国对低钠、高纯、超细  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  粉体的供应主要依赖于进口。

据 Ram<sup>[10]</sup>、Panchakarla<sup>[11]</sup> 等人报道,铝粉/铝箔可以在不添加任何添加剂的情况下仅与水进行置换反应,通过控制反应条件即可制备出  $\text{Al}(\text{OH})_3$  前驱体。我国昆明理工大学刘建良等也报道了改法制备高纯氧化铝粉体的可行性<sup>[12]</sup>。由于该方法反应物只有铝和水,副产物只有高附加值  $\text{H}_2$ ,并且水解反应开始以后释放的大量热完全可以保证水解反应的完成,无需额外耗能和环境污染等问题,因此具有较高的产业化潜力。青海圣诺光电科技有限公司采用该技术成功制备了  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  粉体,且所制备的粉体纯度可以达到 99.9% ~ 99.999%,符合高纯  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  需求。但是采用该法制备的高纯  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  粉体粒径大、形貌不可控、分散性有待提高,因此无法直接应用与高新技术领域。鉴于此,中国科学院青海盐湖研究所海春喜研究团队与青海圣诺光电科技有限公司合作研究开发了改进置换反应法来制备出形貌、结构可控的高纯  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  纳米粉体,并分别

研究探讨了前驱体的形成机理。该部分工作的顺利开展解决了目前铝粉水解法工业生产中制备高纯  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  粉体过程中的技术难点,为进一步制备高纯、超细氧化铝粉体奠定了技术基础。

## 2 改进水解法制备氢氧化铝前驱体

### 2.1 六角星状单斜晶系水铝矿 $\gamma - \text{Al}(\text{OH})_3$ 的制备

由于在铝粉和水的水解反应过程中有大量的热量释放出来,导致该反应体系的反应程度十分剧烈。虽然该方法在一定程度上降低了能耗,但是其剧烈的反应程度也导致产物中有杂相存在、粉体颗粒大、后期焙烧所需温度高、分散性差等问题。因此,如何通过控制水解反应程度从而实现有效控制该水解反应前驱体产物的纯度、结构、成分、分散性等对于进一步提高产品品位具有十分重要的意义。鉴于此,本团队采用改进水解法制备了  $\text{Al}(\text{OH})_3$  前驱体<sup>[13]</sup>。

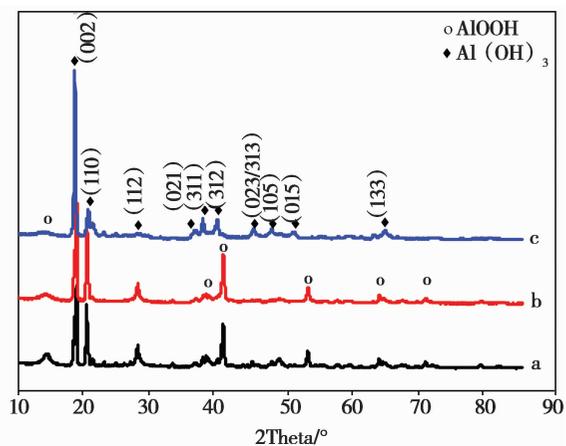


图 1 在不同溶剂中进行水解反应得到样品的 XRD 图(a)水,(b)无水乙醇和水,(c)乙二醇和水<sup>[13]</sup>

Fig. 1 XRD patterns of as-received samples in different solvents (a)  $\text{H}_2\text{O}$ , (b)  $\text{EtOH} + \text{H}_2\text{O}$ , (c)  $\text{EG} + \text{H}_2\text{O}$ <sup>[13]</sup>

如图 1 所示,由于所有反应后的样品中均没有代表 Al 的特征衍射峰出现,表明在这些反应体系中反应进行得十分完全,铝粉全部转化为氢氧化铝的前驱体。但是对比图 1 中在不同溶剂中反应得到的样品的 XRD 图可知,溶剂对氢氧化铝的

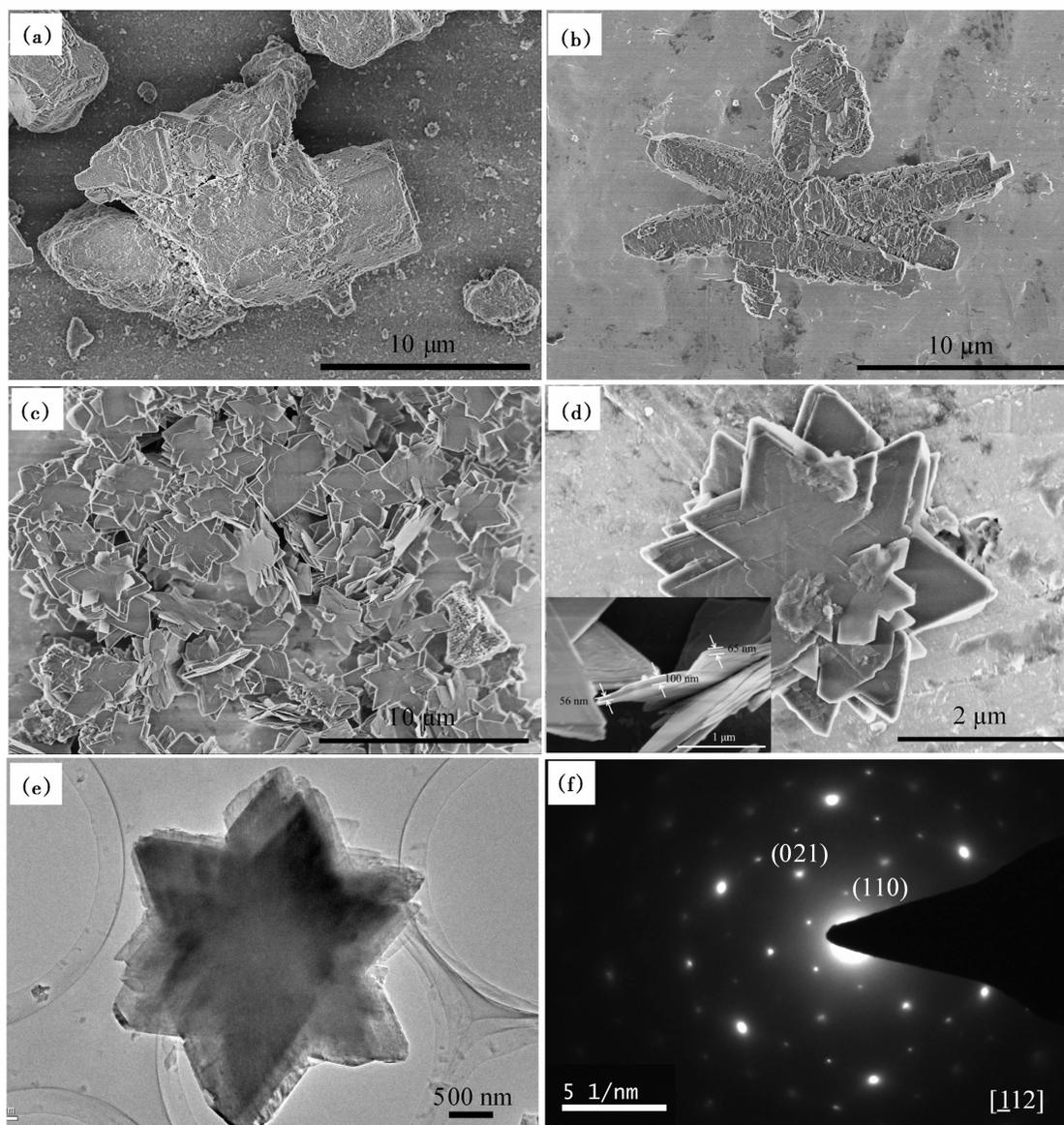


图2 在(a)水,(b)无水乙醇和水,(c)-(d)乙二醇和水中所制备样品的FE-SEM图和在乙二醇和水的混合溶剂中所制备样品的(e)TEM和(f)SAED图<sup>[13]</sup>

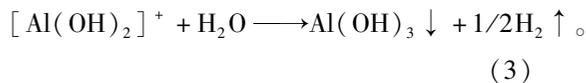
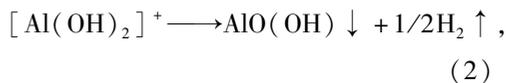
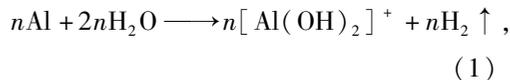
Fig. 2 FE-SEM images of the samples obtained in (a)  $\text{H}_2\text{O}$ , (b)  $\text{EtOH} + \text{H}_2\text{O}$ , (c) - (d)  $\text{EG} + \text{H}_2\text{O}$  and the (e) TEM and (f) SAED images of the sample obtained in  $\text{EG} + \text{H}_2\text{O}$ <sup>[13]</sup>

种类和结晶程度均有影响。总体来讲,在 $2\theta = 14.4^\circ, 38.3^\circ, 40.6^\circ, 53.2^\circ, 63.7^\circ, 70.7^\circ$ 处出现的衍射峰代表了斜方晶系勃姆石( $\gamma$ - $\text{Al}(\text{OH})_3$ , JCPDS 卡卡号: 01-1283)的(020), (140), (111), (231), (171)晶面的特征衍射峰<sup>[14-15]</sup>。而在 $2\theta = 18.4^\circ, 20.4^\circ, 27.8^\circ, 36.2^\circ, 37.5^\circ, 39.7^\circ, 45.2^\circ, 47.8^\circ, 50.8^\circ, 63.8^\circ$ 出现的衍射峰分别对应于单斜晶系水铝矿 $\gamma$ - $\text{Al}(\text{OH})_3$ (JCPDS

卡卡号: 03-0145)的(002), (110), (112), (311), (104), (104), (214), (304), (015)和(504)晶面的特征衍射峰。由此可知,在相同的反应条件下(80 $^\circ\text{C}$ 反应40 h)纯水和无水乙醇与水的混合溶剂中所制备的样品具有相似的成分和晶形结构。这两种样品是斜方晶体勃姆石和单斜晶体水铝矿的混合物。相比较而言,在乙二醇和水的混合溶剂中得到的样品中之检测到单斜晶系水铝矿

$\gamma$ -Al(OH)<sub>3</sub> (002), (110), (112), (311), (104), (104), (214), (304), (015) 和 (504) 晶面的特征衍射峰 (图 1c), 且没有其他任何杂质峰的出现, 表明该样品的主要成分是  $\gamma$ -Al(OH)<sub>3</sub>, 实现了前驱体晶形结构单一化的目标<sup>[16,17]</sup>。另外, 该样品的特征衍射峰的半峰宽均有不同程度的增大甚至有馒头峰的出现, 表明采用该法制备的样品具有纳米结构。对比在乙二醇 (EG) 和无水乙醇两种共溶剂中所得产物, 可以发现无水乙醇对于前驱体的晶形结构和成分没有明显的助力作用。除此之外, 由于反应温度已经接近于无水乙醇的沸点, 对于实验的可调控性也比较小, 因此, 在后续的实验主要采用乙二醇作为反应溶剂来调查各种因素对前驱体物理化学性能的影响。实验证明, 乙二醇在该设计中不仅是共溶剂的作用, 还对铝和水之间的水解反应有一定程度的抑制和缓解的作用。

简单来讲, 铝粉和水发生水解反应制备氢氧化铝前驱体的反应可以由反应公式 (1) - (3) 进行解释<sup>[18-19]</sup>, 即:



由公式 (1) - (3) 可知, 在前驱体的形成过程中, 中间产物  $[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$  的形成和转化对于前驱体晶形结构的控制具有非常重要的作用。在水以及水和无水乙醇的混合溶剂中, 由于反应 (2) 和 (3) 同时发生, 因此所制备的样品是勃姆石和水铝矿的混合物。然而当该反应在乙二醇和水的混合溶剂中进行的时候, 由于添加剂乙二醇有效地抑制了中间产物  $[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$  释放质子形成电中性的勃姆石 AlOOH, 从而选择性的促进了反应 (3) 的有效进行, 从而得到纯度较高的水铝矿型前驱体<sup>[13]</sup>。

图 2 主要调查了反应溶剂对所制备的前驱体样品形貌的影响。如图 2(a) 所示, 当反应溶剂只有水的时候, 所制备的前驱体是粒径大约是 15  $\mu\text{m}$  的不规则样品, 且该样品是  $\gamma$ -Al(OH)<sub>3</sub> 和

$\gamma$ -AlOOH 的混合物<sup>[17]</sup>。在相同的反应条件下, 当部分溶剂水被换成无水乙醇时, 所制备的样品不仅晶形结构没有明显的变化 (如图 1), 形貌基本也没有较大改观 (如图 2(b) 所示), 只是这两个样品的团聚现象较为严重。对比图 2(a) - (b), 在乙二醇和水的混合溶剂中制备的样品 (图 2(c) - (d)) 呈现规则的六角形状, 并且该六角片横宽大约 2.5  $\mu\text{m}$ , 片厚大约 56 ~ 100 nm。该种六角片状水铝矿呈现较好的分散性, 片层之间的叠加也比较少。相应的, 如图 2(e) 也证明了上述结论。图 2(f) 表明了该样品具有单晶特性。综上所述, 在铝粉和水的反应体系中乙二醇的添加不仅有利于控制其晶形结构, 使得前驱体纯度提高之外, 还对其形貌的控制具有关键作用。

如图 3(a) 所示, 样品的粒度分布曲线是由激光散射法确定的。与在水和无水乙醇与水的混合溶剂中制备的样品相比较, 在乙二醇和水的混合溶剂中制备的样品的粒度分布曲线分布非常窄, 并且强度较高。证明该样品的粒度分布比较均一。另外, 由软件计算出来的 D50 值与从电镜中观测到的该样品的横向粒径值 2.5  $\mu\text{m}$  基本一致 (图 2(d) - (e)), 证明了乙二醇在该反应体系中充当了很好的表面活性剂的作用。另外, 对于在水、无水乙醇和水、乙二醇和水中制备的前驱体样品的与样品粒度分布有关的 R 值 ( $R = (D_{90} - D_{10})/D_{50}$ ) 分别是 2.17, 2.91 和 0.95。因此, 由上述表征结果可以得出结论: 采用乙二醇和水的混合溶剂可以制备出粒径分布窄、分散性较好的具有微纳结构的前驱体样品。并且该样品在水中的良好分散性主要归因于其表面残留的乙二醇试剂<sup>[20-22]</sup>。研究表明, 得益于水解反应抑制剂 EG, 前驱体水铝矿的成核和晶粒生长平衡得以有效控制, 继而成功制备出了具有规则形貌的  $\gamma$ -Al(OH)<sub>3</sub> 粉体。除此之外, 由于粉体表面残留的 EG 基团大幅度降低了纳米结构材料的表面能, 从而赋予了该材料较好的分散性。

图 3(b) 是在不同溶剂中制备的前驱体样品的漫反射分光光谱图。由于可知, 这些样品分别在 232 nm (5.36 eV) 和 285 nm (4.36 eV) 处出现了两个分别代表氧化铝表面在边缘和拐角处的低配位氧离子。值得注意的是, 在乙二醇和水的混合溶剂中制备的样品中代表上述低配位氧离子

的吸收峰分别由 232 nm 蓝移至 230 nm, 由 285 nm 蓝移至 270 nm, 这主要归因于量子效应<sup>[23]</sup>。根据 Kubelka-Munk 公式和 Mott 和 Davis 公式, 可以从固体粉末的漫反射分光光谱图(图 3 (b))计算得到在水、水和无水乙醇、水和乙二醇 3 种溶剂中所得前驱体样品的禁带宽度(铝的 3s 和

3p 与氧 2p 之间的能量差, 图 3 (c) - (e)) 值分别是 6.15, 5.95 和 5.78 eV。禁带宽度值的变化主要来自于水铝矿 $\gamma$ - $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉体表面丰富的氧缺陷点<sup>[24-25]</sup>。

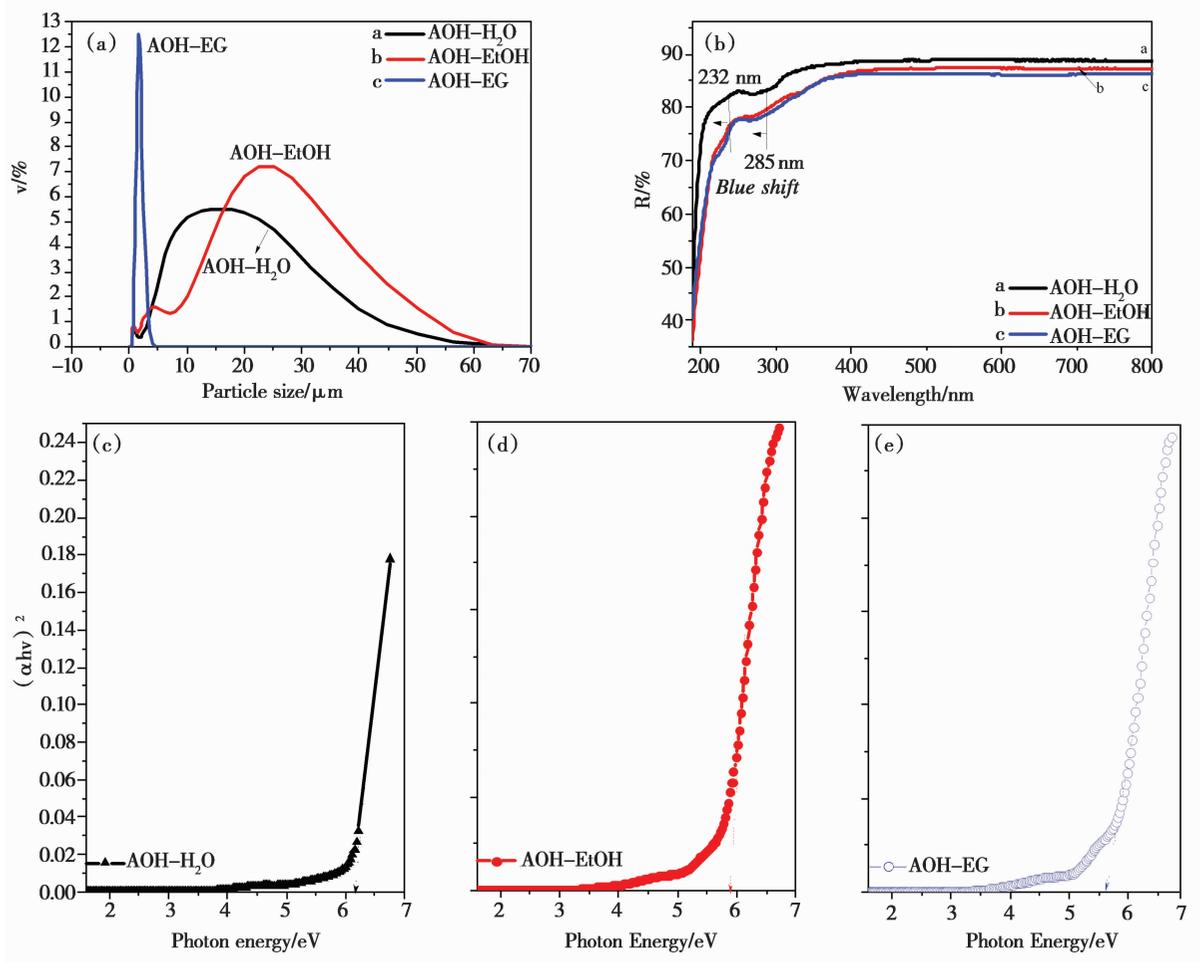


图 3 在不同溶剂中制备的样品的 (a) 粒度分布曲线, (b) 紫外-可见漫反射光谱图和这三个样品的 (c) - (e)  $(\alpha h\nu)^2$  和  $(h\nu)$  曲线图<sup>[13]</sup>

Fig. 3 (a) Profiles of PSD curves, (b) DRS spectra and (c) - (e)  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $(h\nu)$  for as-obtained samples in different solvents<sup>[13]</sup>

## 2.2 高纯勃姆石 $\gamma$ - $\text{AlOOH}$ 的制备

除了通过在铝粉和水的水解反应体系中添加共溶剂来降低水解反应剧烈程度、控制前驱体的形貌和纯度之外, 研究团队还采用水热法处理铝粉和水的水解反应产物(该产物中 80% 是 $\gamma$ - $\text{Al}(\text{OH})_3$ , 20% 是 $\gamma$ - $\text{AlOOH}$ ), 从而得到了纯度

高、粒径小的勃姆石形前驱体, 具体结果如下。

将水解反应所得氢氧化铝粉体浆料分别在 160, 170, 180 和 200  $^{\circ}\text{C}$  进行水热处理 10 h 以后所得样品的 XRD 图如图 4 所示。由图可知, 在相同的水热处理时间下, 当水热处理温度为 160  $^{\circ}\text{C}$  时(如图 4. 1c), 该样品在在  $2\theta = 14.4^{\circ}, 38.3^{\circ}, 40.6^{\circ}, 53.2^{\circ}, 63.7^{\circ}, 70.7^{\circ}$  处出现了代表斜方晶

系勃姆石 ( $\gamma$ -AlOOH, JCPDS 卡卡号: 01-1283) (020), (140), (111), (231), (171) 晶面的特征衍射峰 (图 4a)<sup>[14-15]</sup>。而在  $2\theta = 18.4^\circ$ ,  $20.4^\circ$ ,  $27.8^\circ$ ,  $36.2^\circ$ ,  $37.5^\circ$ ,  $39.7^\circ$ ,  $45.2^\circ$ ,  $47.8^\circ$ ,  $50.8^\circ$ ,  $63.8^\circ$  出现的衍射峰分别对应于单斜晶系水铝矿  $\gamma$ -Al(OH)<sub>3</sub> (JCPDS 卡卡号: 03-0145) (002), (110), (112), (311), (104), (104), (214), (304), (015) 和 (504) 晶面的特征衍射峰。于氢氧化铝前驱体 (图 4b) 的 XRD 图相对比可知, 虽然该样品中出现了代表勃姆石相的特征衍射峰, 但是仍然有部分水铝矿相的存在。当水热反应温度大于和等于  $170^\circ\text{C}$  时 (图 4e-4g), 上述水铝矿相的特征衍射峰全部消失, 只有勃姆石相被检测出来, 表明在该条件下可成功制备出勃姆石相。并且衍射曲线中没有其他任何杂质峰的出现, 表明所得样品纯度较高, 无任何杂质。另外, 随着反应温度的提高, 这些衍射峰的峰位置和峰强都没有明显变化, 表明水热反应的继续升高对于勃姆石制备的影响很小。由此可推断, 水热

处理过程中, 前驱体中的水铝石矿相  $\gamma$ -Al(OH)<sub>3</sub> 首先溶解于反应体系中, 然后再进行二次结晶, 形成了勃姆石相。

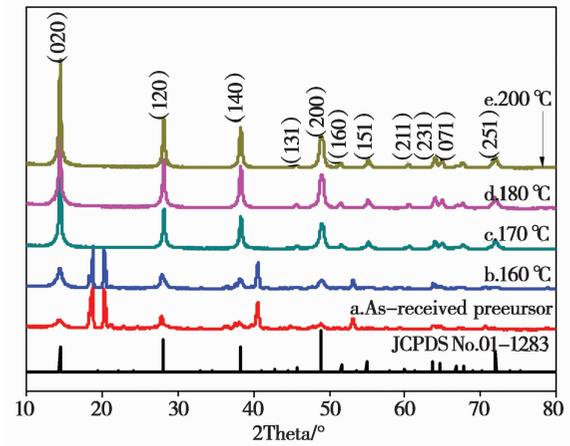


图 4 将置换反应所得前驱体材料在不同温度下进行水热处理 10 h 得到样品的 XRD 图<sup>[26]</sup>

Fig. 4 XRD patterns of the samples as-prepared by the hydrothermal treatment of replacement reaction resulted precursor at different temperatures for 10 h<sup>[26]</sup>

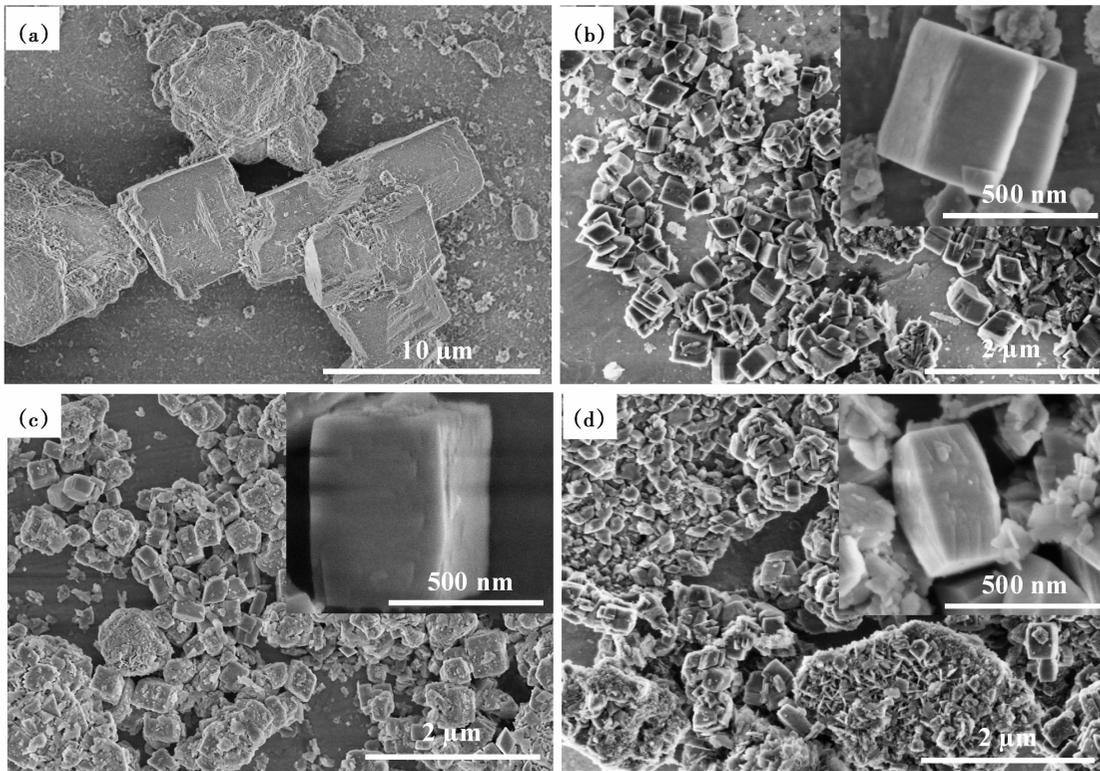


图 5 将水解反应所得前驱体材料在不同温度下进行水热处理后得到样品的 FE-SEM 图<sup>[26]</sup>

Fig. 5 FE-SEM images of the samples as-prepared by the hydrothermal treatment of hydrolysis reaction resulted precursor at different temperatures<sup>[26]</sup>

图5是不同水热温度下处理所得勃姆石样品的FE-SEM图。与未进行水热处理以前的样品相比(图5(a)),水热处理以后不仅样品中的勃姆石相含量大幅度提高(图4),而且勃姆石相的粒径大幅度降低。对比图5(b)-(d),水热处理以后所得勃姆石样品形貌呈现立方体块状,并且当水解温度由 $170^\circ\text{C}$ 上升到 $200^\circ\text{C}$ 的时候,立方体块状物勃姆石相的粒径由 $400\text{ nm}$ 降为 $300\text{ nm}$ 。该现象主要归因于水热处理温度的提高有助于前驱体中水铝石矿 $\gamma$ - $\text{Al}(\text{OH})_3$ 相的溶解浓度增大,使得反应体系中 $\text{Al}^{3+}$ 和 $\text{OH}^-$ 达到过饱和,从而促进勃姆石相成核过程的推进。另外,由图4和5可知,当水热处理温度在 $170\sim 200^\circ\text{C}$ 之间时,所得样品的纯度、粒径大小、形貌等均没有非常明显的变化。值得指出的是,水热处理以后所制备的勃姆石呈现三维特征,这主要归因于勃姆石的层状结构间的氢键作用。

除此之外,研究团队还分别研究探讨了水热反应时间、水热反应体系pH值、物料比、表面活

性剂种类及浓度等因素对所制备的勃姆石样品结构、形貌、表面特征、分散性等的影响。基于上述因素的影响,总结出了最佳水热处理条件。该部分工作通过后续工艺处理解决了水解产物粒径大、晶相复杂、成分不可控等问题。

### 3 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉体的制备

基于第2节的介绍可知,通过在水解反应体系中添加不同比例的共溶剂和将水解反应产物进行水热处理都可以得到具有单一晶相的氢氧化铝前驱体。本研究团队通过系统调查被烧条件对不同晶形的氢氧化铝前驱体的影响,制备出了具有不同形貌的高纯 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末。如图6所示,经过高温焙烧以后,所制备的 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 分别具有短纤维状、六角星状、笼状和球状等不同形貌。经研究发现,这些 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉体不仅纯度高、形貌多样,而且还可以实现对其表面活性位点浓度的有效控制,继而为实现其潜在应用奠定了基础。

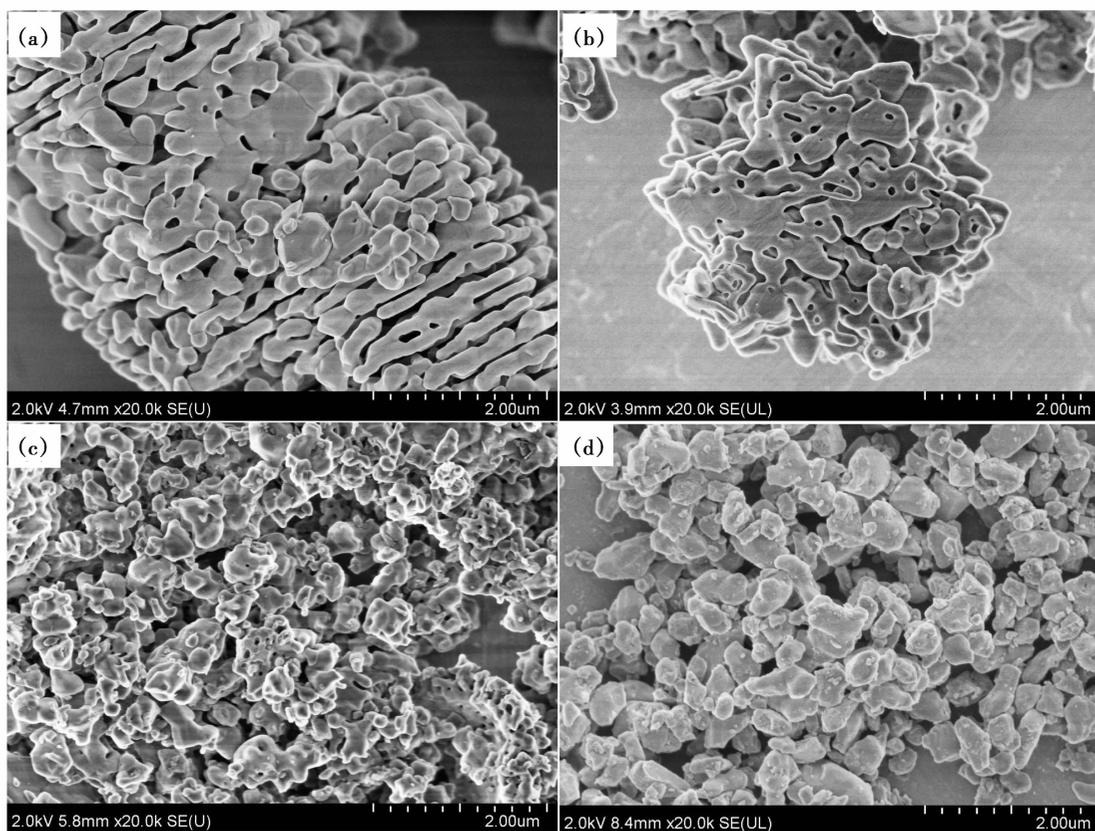


图6 采用不同前驱体在不同焙烧条件下所得 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 样品的FE-SEM图(a)短纤维状,(b)六角星状,(c)笼状,(d)球状

Fig. 6 FE-SEM images of the  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  prepared under different calcination conditions (a) short fiber-like, (c) Cage-like and (d) Sphere-like morphology

## 4 高纯 $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ 粉体的应用展望

作为一种新型高纯陶瓷粉体材料,高纯氧化铝粉体的应用范围日趋扩大。主要来讲,随着其品质不断提升,高纯  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  有望在以下领域展开应用。

### 4.1 光学材料

利用其对 80 nm 紫外光的吸收效果,高纯  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  可以作为紫外屏蔽材料和化妆品添加剂<sup>[27-28]</sup>。由高纯纳米氧化铝粉体经过高温烧结形成的氧化铝透明陶瓷可以作为高压钠灯的发光管,其照明效率是水银灯的两倍,提高了钠灯的照明效率。此外,由于氧化铝透明陶瓷透光性好、耐高温、耐腐蚀、高绝缘性、介孔损耗小等特点,还可以作为微波炉窗口或传感器材料<sup>[29]</sup>;此外,将高纯氧化铝粉体于 Ba、Mg、Eu、Cr 等一起进行焙烧后可制备出性能优异的荧光粉材料<sup>[30]</sup>。

### 4.2 催化剂及其载体

由于丰富的表面活性位点、表面光滑程度较差、高比表面积等特点,高纯  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  粉体是理想的催化剂或催化剂载体材料<sup>[31-32]</sup>,可应用于尾气净化、催化燃烧、化学合成等的催化剂或载体<sup>[33-37]</sup>。由此制成的催化剂或载体材料的性能比目前使用的同类产品性能优越数倍。

### 4.3 复合材料和医学新材料

纳米  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  粉体可以作为弥散强化和添加剂使用,可以使材料的耐磨性成倍数提高;而用高纯  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  纳米粉体经过焙烧制备的单晶或多晶精细陶瓷由于是与人体组织液接触角最接近人体牙的材料,因此可应用于人造牙、人造骨等<sup>[38]</sup>。另外,抗折强度很高的氧化铝陶瓷材料还可以作为高速切削的陶瓷刀具。除此之外,利用高纯氧化铝制备的分离纯化膜例如超滤膜、纳滤膜等相比于其他基体膜具有更好的分离性能<sup>[39]</sup>。

### 4.4 锂离子电池隔离复合膜用新材料

将纳米  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  粉体涂敷于 PE、PP 或 PE/

PP 复合膜表面,可以增强隔膜的热稳定性、耐腐蚀性、机械强度,避免锂离子电池在充放电过程中因受热易产生收缩或破裂,进而导致锂电池发生短路隔膜熔断和发生短路,从而可以提高锂电池的安全性和寿命。应用于锂离子电池隔离膜的  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  粉体材料需要对其粒径大小、纯度和粒径分布等进行控制。

## 5 结 语

虽然利用铝粉和水之间的直接水解法制备的  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  粉体纯度高(3N 级以上)、能耗低、无环境污染等问题,具有较高的产业化应用前景,但是如何实现水解反应可控进行、制备出形貌和晶形结构可控的  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  粉体仍是该种制备方法需要突破的技术瓶颈。研究团队基于多年的研究经验,首先通过共溶剂筛选解决了水解反应剧烈可控性不强的问题,成功制备出六角星状  $\gamma - \text{Al}(\text{OH})_3$  前驱体;再次通过采用水热处理直接水解产物的方法得到了高纯、晶形结构单一的  $\gamma - \text{AlOOH}$  前驱体。这些技术为低能耗、高产率成功制备高品质  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  粉体奠定了较好的技术基础。

### 参考文献:

- [1] T. Zaki, K. I. Kabel, H. Hassan. Preparation of high pure  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  nanoparticles at low temperatures using Pechini method[J]. Ceram. Int., 2012 (38):2021-2026.
- [2] W. Wang, K. Zhang, Y. Yang, H. Liu, Z. Qiao, H. Luo, Synthesis of mesoporous  $\text{Al}_2\text{O}_3$  with large surface area and large pore diameter by improved precipitation method[J]. Micropor. Mesopor. Mat., 2014(193):47-53.
- [3] R. Zhang, S. Kaliaguine. Lean reduction of NO by  $\text{C}_3\text{H}_6$  over Ag/alumina derived from  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlOOH}$  and  $\text{Al}(\text{OH})_3$ [J]. Appl. Catal. B: Environ., 2008 (78): 275-278.
- [4] T. Lee, W. Kim, Y. Lee, M. Ryou, Y. Lee. Effect of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coating prepared by RF sputtering on polyethylene separators for high-power lithium ion batteries[J]. Macromol. Res., 2014, 22(11):1190-1195.
- [5] A. Bunderšek, B. Japelj, B. Mušič, N. Rajnar, S. Guergyeck, R. Koštanjšek, P. Kranjc. Influence of  $\text{Al}(\text{OH})_3$  nanoparticles on the mechanical and fire resistance properties of poly(methyl methacrylate) Nanocomposites[J]. Polymer Composites, 2016, 37(6): 1659-1666.
- [6] B. Yu, Z. Tian, J. Xiong and L. Xiang. Synthesis of Al

- (OH)<sub>3</sub> nanostructures from Al(OH)<sub>3</sub> microagglomerates via dissolution-precipitation route [J]. *Journal of nanomaterials*, 2013(24): 1–6.
- [7] W. Cai, J. Yu, M. Jaroniec. Template-free synthesis of hierarchical spindle-like  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  materials and their adsorption affinity towards organic and inorganic pollutants in water [J]. *J. Chem. Mater.*, 2010(20): 4587–4594.
- [8] W. Cai, J. Yu, S. Gu, M. Jaroniec. Facile hydrothermal synthesis of hierarchical boehmite: sulfate-mediated transformation from nanoflakes to hollow microsphere [J]. *Crystal Growth & Design*, 2010(20): 9.
- [9] S. C. Shen, Q. Chen, P. S. Chow, G. H. Tan, X. T. Zeng, Z. Wang, Reginald B. H. Tan. Steam-assisted solid wet-gel synthesis of high-quality nanorods of boehmite and alumina [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2007(111): 700–707.
- [10] S. Ram, S. Rana. Synthesis of mesoporous clusters of Al(OH)<sub>3</sub>· $\alpha$ H<sub>2</sub>O by a surface hydrolysis reaction of pure Al-metal with nascent-surface in water [J]. *Materials Letters*, 2000(42): 52–60.
- [11] L. S. Panchakarla, M. A. Shah, A. Govindaraj, C. N. R. Rao. A simple method to prepared ZnO and Al(OH)<sub>3</sub> nanorods by the reaction of the metals with liquid water [J]. *Journal of solid state chemistry*, 2007(180): 3106–3110.
- [12] 刘建良,孙加林,徐茂,施安,胡劲,高勤琴.单质铝水解机理研究(I):水解反应发生原因分析 [J]. *中国粉体技术*, 2005,11(1): 4–6.
- [13] C. Hai, Y. Zhou, L. Zhang, Y. Sun, X. Li, Y. Shen, H. Zhan, Q. Han, J. Liu, H. Ren. Large scale synthesis of uniformly dispersed hexagram-like gibbsite by a controlled replacement reaction [J]. *Cryst. Eng. Comm.*, 2017(19): 3850–3855.
- [14] S. N. Khadzhev, K. M. Kadiev, G. P. Yampolskaya, M. K. Kadieva. Trends in the synthesis of metal oxide nanoparticles through reverse microemulsions in hydrocarbon media [J]. *Adv. Colloid Interfac.*, 2013, 197–198, 132–145.
- [15] H. Li, J. Addai-Mensah, J. C. Thomas, A. R. Gerson. The crystallization mechanism of Al(OH)<sub>3</sub> from sodium aluminate solution, *Journal of crystal growth* [J]. 2005(279): 508–520.
- [16] B. Zhu, B. Fang, X. Li. Dehydration reactions and kinetic parameters of gibbsite [J]. *Ceramics International*, 2010(36): 2493–2498.
- [17] X. Gong, Z. Nie, M. Qian, J. Liu, L. A. Pederson, D. T. Hobbs, N. G. McDuffie [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003(42): 2163.
- [18] S. Ram, S. Rana. Synthesis of mesoporous clusters of Al(OH)<sub>3</sub>· $\alpha$ H<sub>2</sub>O by a surface hydrolysis reaction of pure Al-metal with nascent-surface in water [J]. *Materials Letters*, 2000(42): 52–60.
- [19] L. S. Panchakarla, M. A. Shah, A. Govindaraj, C. N. R. Rao. A simple method to prepared ZnO and Al(OH)<sub>3</sub> nanorods by the reaction of the metals with liquid water [J]. *Journal of solid state chemistry*, 2007(180): 3106–3110.
- [20] C. Kaya, J. Y. He, X. Gu, E. G. Butler. Nanostructured ceramic powders by hydrothermal synthesis and their applications [J]. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2002(54): 37–49.
- [21] Y. Mathieu, B. Lebeau, V. Valtchev. Control of the morphology and particle size of boehmite nanoparticles synthesized under hydrothermal conditions [J]. *Langmuir*, 2007(23): 9435–9442.
- [22] Y. Zhao, F. Li, R. Zhang, D. G. Evans, X. Duan. Preparation of layered double-hydroxide nanomaterials with a uniform crystallite size using a new method involving separate nucleation and aging steps [J]. *Chem. Mater.*, 2002(14): 4286–4291.
- [23] N. C. S. Selvam, R. T. Kumar, L. J. Kennedy, J. Judith Vijaya. Comparative study of microwave and conventional methods for the preparation and optical properties of novel MgO-micro and nano-structures [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011(509): 9809–9815.
- [24] R. A. Schoonheydt. UV–VIS–NIR spectroscopy and microscopy of heterogeneous catalysts [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2010(39): 5051–5066.
- [25] M. Li, W. Guo, H. Li, W. Dai, B. Yang. Electrochemical biosensor based on one-dimensional MgO nanostructures for the simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine, and uric acid [J]. *Sens. Actuators B–Chem.*, 2014(204): 629–636.
- [26] C. Hai, L. Zhang, Y. Zhou, X. Ren, J. Liu, H. Ren. Phase transformation and morphology evolution characteristic of hydrothermally prepared boehmite particles [J]. *J. Inorg. Organomet. P.*, 2018(28): 643–650.
- [27] P. L. Sharma, V. V. Varadan, V. K. Varadan. A critical role of pH in the colloidal synthesis and phase transformation of nano size  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  with high surface area [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2003(23): 659–666.
- [28] R. Halder, S. Bandyopadhyay. Synthesis of fast sinterable oxygen deficient nano  $\alpha$ -alumina & its optical properties [J]. *J. Alloy Compd.*, 2018(735): 2092–2101.
- [29] J. Gangwar, B. Gupta, P. Kumar, S. K. Tripathi, A. K. Srivastava. Time-resolved and photoluminescence spectroscopy of  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanowires for promising fast optical sensor applications [J]. *Dalton Transactions*, 2014(43): 17034–17043.
- [30] G. Rani, P. D. Sahare. Structural and photoluminescent properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : $\text{Cr}^{3+}$  nanoparticles via solution combustion synthesis method [J]. *Adv. Powder Tech.*, 2014(25): 767–772.
- [31] H. Peng, R. Liang, J. Qiu. Facile synthesis of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ · $\text{Al}_2\text{O}_3$  core-shell nanoparticles and their application to the highly specific capture heme proteins for direct electrochemistry [J]. *Biosens. Bioelectron*, 2011(26): 3005–3011.

- [32] J. Ma, B. Wu. Effect of surfactants on preparation of nanoscale  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  powders by oil-in-water microemulsion [J]. *Adv. Powder Tech.*, 2013(24): 354 – 358.
- [33] H. M. Lee, C. Y. Huang, C. J. Wang. Forming and sintering behaviors of commercial  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  powders with different particle size distribution and agglomeration [J]. *J. Mater. Process Tech.*, 2009(209): 714 – 722.
- [34] L. Liang, L. Wang, A. V. Nguyen, G. Xie. Heterocoagulation of alumina and quartz studied by zeta potential distribution and particle size distribution measurements [J]. *Powder Tech.*, 2017(309): 1 – 12.
- [35] A. A. Vostrikov, O. N. Fedyaeva. Mechanism and kinetics of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanoparticles formation by reaction of bulk Al with  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CO}_2$  at sub – and supercritical conditions [J]. *J. Super-crit. Fluid*, 2010(55): 307 – 310.
- [36] P. Kathivel, J. Chandrasekaran, D. Manoharan, S. Kumar. Preparation and characterization of alpha alumina nanoparticles by in-flight oxidation of flame synthesis [J]. *J. Alloy Compd.*, 2014(590): 341 – 345.
- [37] J. Kong, B. Chao, T. Wang, Y. Yan. Preparation of ultrafine spherical  $\text{AlOOH}$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powders by aqueous precipitation method with mixed surfactants [J]. *Powder Tech.*, 2012(229): 7 – 16.
- [38] X. Su, S. Chen, Z. Zhou, Synthesis and characterization of mono-dispersed  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  nanoparticles [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2012(258): 5712 – 5715.
- [39] N. F. Ishak, N. A. Hashim, M. H. D. Othman, P. Monash, F. M. Zuki. Recent progress in the hydrophilic modification of alumina membranes for protein separation and purification [J]. *Ceram. Inter.*, 2017(43): 915 – 925.

## Research Progress of Preparation $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ Particles with High Purity through a Hydrolysis Method

HAI Chun-xi<sup>1,2</sup>, LIU Jiang-hua<sup>4</sup>, ZHOU Yuan<sup>1,2</sup>, ZHANG Guo-tai<sup>1,2,3</sup>, ZENG Jin-bo<sup>1,2,3</sup>,  
REN Xiu-feng<sup>1,2</sup>, LI Xiang<sup>1,2</sup>, SUN Yan-xia<sup>1,2</sup>, SHEN Yue<sup>1,2</sup>, ZHANG Cheng-rong<sup>4</sup>

(1. Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resources, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China; 2. Key Laboratory of Salt Lake Resources Chemistry of Qinghai Province, Xining 810008, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China; 4. Shengnuo Optoelectronic Technology (QH) Co. Ltd., Xining 810000, China)

**Abstract:** Due to its excellent electronica, optical, chemical, mechanical properties,  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  powder with high purity plays an important role in different fields. Although the  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  powder prepared by the hydrolysis method between Al metal and water meets the purity demand in industrial application, others factors such as structure, morphology dispersibility controlling determines whether it can be used in Hi-tech field or not. Here, in this paper firstly devoted to preparing high purity  $\gamma - \text{Al}(\text{OH})_3$  and  $\gamma - \text{AlOOH}$  precursors via a modified hydrolysis and hydrothermally treating the hydrolysis products methods. Then  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  particles can be successfully prepared by the phase transformation of  $\gamma - \text{Al}(\text{OH})_3$  and  $\gamma - \text{AlOOH}$  precursors through calcination.

**Key words:** High purity;  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ ; Nano; Hydrolysis reaction