

(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103101946 A

(43) 申请公布日 2013. 05. 15

(21) 申请号 201310057670. 2

(22) 申请日 2013. 02. 22

(71) 申请人 厦门大学

地址 361005 福建省厦门市思明南路 422 号

(72) 发明人 余煜玺 赖德林 陈勇 郭德乾
吴晓云

(74) 专利代理机构 厦门南强之路专利事务所
35200

代理人 马应森

(51) Int. Cl.

C01F 7/02 (2006. 01)

B82Y 30/00 (2011. 01)

权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54) 发明名称

一种氧化铝纳米微球的制备方法

(57) 摘要

一种氧化铝纳米微球的制备方法, 涉及纳米微球。氧化铝溶胶的配制: 取铝盐为先驱体, 加入溶剂, 通过加热水解制备氧化铝溶胶; 可纺丝溶液的配制: 将氧化铝溶胶蒸发部分溶剂, 依次加入溶剂和高聚物, 得到可纺丝溶液; 静电纺丝: 将可纺丝溶液静电纺丝, 得到先驱体微球; 热处理: 将先驱体微球热处理后, 得到氧化铝纳米微球。静电纺丝方法工艺简单方便, 得到的微球尺寸小。制得的氧化铝纳米微球在高温和过滤领域具有巨大的应用潜力。球形氧化铝表面存在许多纳米微孔, 具有很强的吸附能力, 粒径分布在 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 。工艺简单、制备的氧化铝微球孔隙率大、比表面积高、耐高温性能好, 是高温过滤行业的优良选材。

1. 一种氧化铝纳米微球的制备方法,其特征在于包括以下步骤:
 - 1) 氧化铝溶胶的配制:取铝盐为先驱体,加入溶剂,通过加热水解制备氧化铝溶胶;
 - 2) 可纺丝溶液的配制:将氧化铝溶胶蒸发部分溶剂,依次加入溶剂和高聚物,得到可纺丝溶液;
 - 3) 静电纺丝:将可纺丝溶液静电纺丝,得到先驱体微球;
 - 4) 热处理:将先驱体微球热处理后,得到氧化铝纳米微球。
2. 如权利要求1所述一种氧化铝纳米微球的制备方法,其特征在于在步骤1)中,所述铝盐选自异丙醇铝、六水氯化铝、铝粉、仲丁醇铝中的一种。
3. 如权利要求1所述一种氧化铝纳米微球的制备方法,其特征在于在步骤1)中,所述溶剂选自水或乙醇。
4. 如权利要求1所述一种氧化铝纳米微球的制备方法,其特征在于在步骤2)中,所述蒸发部分溶剂是蒸发25%~75%的溶剂。
5. 如权利要求1所述一种氧化铝纳米微球的制备方法,其特征在于在步骤2)中,所述溶剂选自水或乙醇。
6. 如权利要求1所述一种氧化铝纳米微球的制备方法,其特征在于在步骤2)中,所述高聚物可选自PEO、PVA、PVP等中的一种。
7. 如权利要求1所述一种氧化铝纳米微球的制备方法,其特征在于在步骤3)中,所述静电纺丝的条件为:输出电压为20~30kV,收丝距离为10~30cm,注射流量为1.0~4.0mL/h,喷头为金属针头,采用平面铝箔、滚筒、电极板方式接收。
8. 如权利要求1所述一种氧化铝纳米微球的制备方法,其特征在于在步骤4)中,所述热处理的条件为:将先驱体微球在100℃空气气氛下保温24h,再在500~1100℃空气气氛中热处理4h。

一种氧化铝纳米微球的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及纳米微球,尤其是涉及一种氧化铝纳米微球的制备方法。

背景技术

[0002] 氧化铝材料因其优良的耐高温性能,可应用于航空航天、核反应、冶金、汽车产业等领域,氧化铝纳米微球具有高的强度、优良的耐磨性、高的机械强度、高的比表面积和表面积体积比。同时,在微球表面存在多孔结构,具有高过滤效率,能广泛应用于生物制药、疾病诊断、环境监测、净化处理、液晶显示器、化妆品、油漆涂料等众多领域。常规的氧化铝纳米微球制备方法有机械研磨法、热分解、水热法、先驱体法等。

[0003] 中国专利 200710066627.7 中,利用异丙醇铝为先驱体,在 1150 ~ 1350℃ 下热解得到氧化铝微球。

[0004] 中国专利 200410155479.2 中,以拟薄水铝石和硝酸反应成胶,通过离心式喷雾干燥成型,再经过 850℃ 烧结得到 γ - Al_2O_3 微球。

[0005] 静电纺丝是最近几年兴起的一种纤维和微球的制备方法。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种氧化铝纳米微球的制备方法。

[0007] 本发明包括以下步骤:

[0008] 1) 氧化铝溶胶的配制:取铝盐为先驱体,加入溶剂,通过加热水解制备氧化铝溶胶;

[0009] 2) 可纺丝溶液的配制:将氧化铝溶胶蒸发部分溶剂,依次加入溶剂和高聚物,得到可纺丝溶液;

[0010] 3) 静电纺丝:将可纺丝溶液静电纺丝,得到先驱体微球;

[0011] 4) 热处理:将先驱体微球热处理后,得到氧化铝纳米微球。

[0012] 在步骤 1) 中,所述铝盐可选自异丙醇铝、六水氯化铝、铝粉、仲丁醇铝等中的一种;所述溶剂可选自水或乙醇等。

[0013] 在步骤 2) 中,所述蒸发部分溶剂可蒸发 25% ~ 75% 的溶剂;所述溶剂可选自水或乙醇等;所述高聚物可选自 PEO、PVA、PVP 等中的一种。

[0014] 在步骤 3) 中,所述静电纺丝的条件可为:输出电压为 20 ~ 30kV,收丝距离为 10 ~ 30cm,注射流量为 1.0 ~ 4.0mL/h,喷头为金属针头,采用平面铝箔、滚筒、电极板等方式接收。

[0015] 在步骤 4) 中,所述热处理的条件可为:将先驱体微球在 100℃ 空气气氛下保温 24h,再在 500 ~ 1100℃ 空气气氛中热处理 4h。

[0016] 当热处理温度为 500 ~ 800℃ 时,得到 γ - Al_2O_3 微球,当热处理温度为 800 ~ 1100℃ 时,得到 α - Al_2O_3 微球。

[0017] 本发明利用静电纺丝技术制备氧化铝先驱体微球,进而对其进行热处理得到不同

晶型的氧化铝纳米微球。与常规方法相比,静电纺丝方法工艺简单方便,得到的微球尺寸小。该法制得的氧化铝纳米微球在高温和过滤领域具有巨大的应用潜力。

[0018] 球形氧化铝表面存在许多纳米微孔,具有很强的吸附能力,粒径分布在 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 。采用静电纺丝技术与溶胶凝胶法制备氧化铝纳米微球工艺简单、制备的氧化铝微球孔隙率大、比表面积高、耐高温性能好,是高温过滤行业的优良选材。

附图说明

[0019] 图 1 为本发明实施例 1 制备的氧化铝纳米微球 SEM 图。在图 1 中,标尺为 $50 \mu\text{m}$ 。

[0020] 图 2 为本发明实施例 1 制备的氧化铝纳米微球 SEM 图。在图 2 中,标尺为 $2 \mu\text{m}$ 。

[0021] 图 3 为本发明实施例制备的氧化铝纳米微球在不同烧结温度下的 XRD 图。在图 3 中,横坐标为衍射角 $2\theta (^{\circ})$;曲线 a 为 500°C ,曲线 b 为 700°C ,曲线 c 为 1000°C ;标记 1 为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,标记 2 为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; $2\theta=36.8^{\circ}$ 、 45.8° 、 67.1° ,对应 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结晶峰; $2\theta=25.6^{\circ}$ 、 35.1° 、 37.8° 、 43.4° 、 52.5° 和 57.5° 对应 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衍射峰。

具体实施方式

[0022] 以下实施例将结合附图对本发明做进一步说明。

[0023] 实施例 1

[0024] 取异丙醇铝适量,加入三口瓶中,加入与异丙醇铝摩尔比为 $110:1$ 的蒸馏水,磁力搅拌,在 85°C 下恒温回流 4h 后缓慢滴加硝酸,控制溶液的 pH 值在 $3.5 \sim 5.5$ 之间,恒温回流 24h,得到淡蓝色的氧化铝溶胶。取适量氧化铝溶胶,搅拌加热蒸发 50% 水,加入与此时凝胶等体积的无水乙醇,密闭搅拌 24h,得到可纺的 Al_2O_3 溶液。将制备的 Al_2O_3 纺丝液装入注射管中进行静电纺丝,纺丝电压为 25kV ,流速为 0.5mL/h ,收丝距离为 8cm ,用铝膜收集,所得产物为 Al_2O_3 先驱体微球。

[0025] 将先驱体微球置于烘箱中在 100°C 保温 24h,再将其置于管式炉中空气气氛烧结 4h,烧结温度为 1100°C (升温速度为 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$),冷却后获得 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米微球。

[0026] 实施例 2

[0027] 取异丙醇铝适量,加入三口瓶中,加入与异丙醇铝摩尔比为 $120:1$ 的蒸馏水,磁力搅拌,在 85°C 下恒温回流 $3 \sim 4\text{h}$ 后缓慢滴加硝酸,控制溶液的 pH 值在 $3.5 \sim 5.5$ 之间,恒温回流 24h,得到淡蓝色的氧化铝溶胶。取适量氧化铝溶胶,加热蒸发 50% 的水,使溶胶变成凝胶,加入与此时凝胶等体积的乙醇,再加入适量 PVP,密闭搅拌 24h,得到可纺的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PVP}$ 溶液。将制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PVP}$ 纺丝液装入注射管中,静电纺丝,静电纺电压为 15kV ,流速为 1.0mL/h ,收丝距离为 20cm ,用铝膜收集产物,产物为 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PVP}$ 先驱体微球。

[0028] 将得到的样品置于烘箱中在 100°C 保温 24h,再转置管式烧结炉中空气气氛下烧结 4h,烧结温度为 700°C (升温速率为 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$),冷却后获得 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米微球。

[0029] 实施例 3

[0030] 取异丙醇铝适量,加入三口瓶中,加入与异丙醇铝摩尔比为 $160:1$ 的蒸馏水,磁力搅拌,在 85°C 下恒温回流 4h 后缓慢滴加硝酸,控制溶液的 pH 值在 5.0 之间,恒温回流 16h,得到淡蓝色的氧化铝溶胶。取适量氧化铝溶胶,加热蒸发 75% 的水,使溶胶变成凝胶,加入与此时凝胶等体积的乙醇,再加入适量 PVP,形成 PVP 质量分数为 1% 的溶液,密闭搅拌

24h,得到可纺的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PVP}$ 溶液。将制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PVP}$ 纺丝液装入注射管中,静电纺丝,静电纺电压为25kV,流速为1.5mL/h,收丝距离为10cm,用铝膜收集产物,产物为 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PVP}$ 先驱体微球。

[0031] 将得到的样品置于烘箱中在100℃保温24h,再转置管式烧结炉中空气气氛下烧结4h,烧结温度为500℃(升温速率为1.5℃/min),冷却后获得 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米微球。

[0032] 实施例4

[0033] 按六水氯化铝和铝粉的摩尔比为5:1,取六水氯化铝和铝粉适量,加入三口瓶中,加入与六水氯化铝摩尔比为60:1的蒸馏水,磁力搅拌,在85℃下恒温回流16h,得到透明的氧化铝溶胶。取适量氧化铝溶胶,加热蒸发25%的水,加入与此时溶胶等体积的乙醇,再加入适量PEO,60℃保温一段时间后,形成PEO质量分数为1%的溶液,密闭搅拌24h,得到可纺的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PEO}$ 溶液。将制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PEO}$ 纺丝液装入注射管中,静电纺丝,静电纺电压为20kV,流速为1.0mL/h,收丝距离为15cm,用铝膜收集产物,铝膜收集到的呈白色的样品就是 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PEO}$ 先驱体微球。

[0034] 将得到的样品置于烘箱中在100℃保温24h,再转置管式烧结炉中空气气氛下烧结4h,烧结温度为600℃(升温速率为2.5℃/min),冷却后获得 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米微球。

[0035] 实施例5

[0036] 按六水氯化铝和铝粉的摩尔比为6:1,取六水氯化铝和铝粉适量,加入三口瓶中,加入与六水氯化铝摩尔比为100:1的蒸馏水,磁力搅拌,在85℃下恒温回流24h,得到透明的氧化铝溶胶。取适量氧化铝溶胶,加热蒸发50%的水,加入与此时溶胶等体积的乙醇,再加入适量PVA,形成PVA质量分数为1%的溶液,60℃保温一段时间后,密闭搅拌24h,得到可纺的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PVA}$ 溶液。将制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PVA}$ 纺丝液装入注射管中,静电纺丝,静电纺电压为25kV,流速为0.8mL/h,收丝距离为8cm,用铝膜收集产物,铝膜收集到的呈白色的样品就是 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PVA}$ 先驱体微球。

[0037] 将得到的样品置于烘箱中在100℃保温24h,再转置管式烧结炉中空气气氛下烧结5h,烧结温度为1000℃(升温速率为4℃/min),冷却后获得 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米微球。

[0038] 实施例6

[0039] 按摩尔比1:1取适量仲丁醇铝和乙醇,加入三口瓶中,加入与仲丁醇铝低化学计量比的蒸馏水,磁力搅拌,得到透明的氧化铝溶胶。取适量氧化铝溶胶,加热蒸发60%的溶剂,密闭搅拌24h,再加入适量PVA,形成PVA质量分数为1%的溶液,60℃保温一段时间后,密闭搅拌24h,得到可纺的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PVA}$ 溶液。将制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PVA}$ 纺丝液装入注射管中,静电纺丝,静电纺电压为20kV,流速为0.8mL/h,收丝距离为10cm,用铝膜收集产物,铝膜收集到的呈白色的样品就是 Al_2O_3 先驱体微球。

[0040] 将得到的样品置于烘箱中在100℃保温24h,再转置管式烧结炉中空气气氛下烧结4h,烧结温度为1100℃(升温速率为4℃/min),冷却后获得 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米微球。

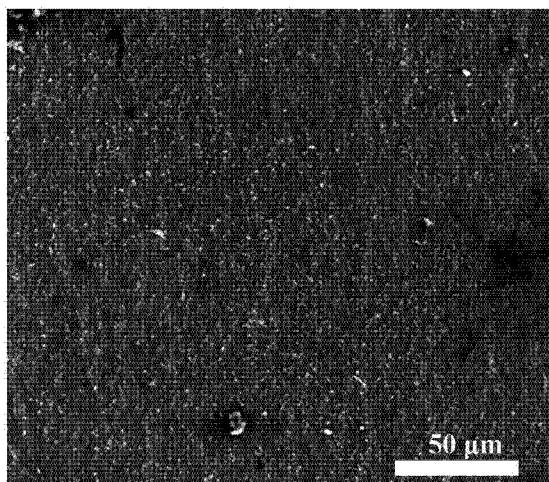


图 1

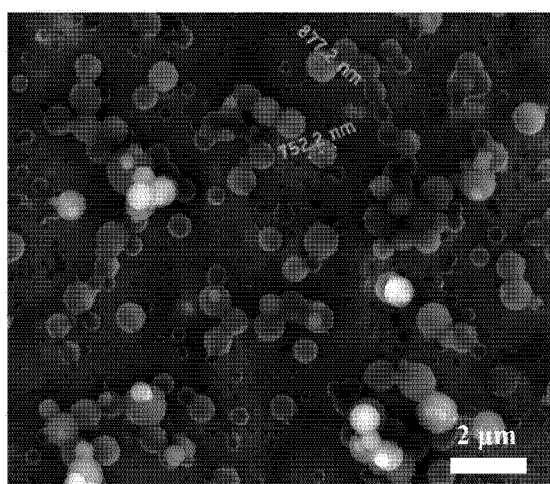


图 2

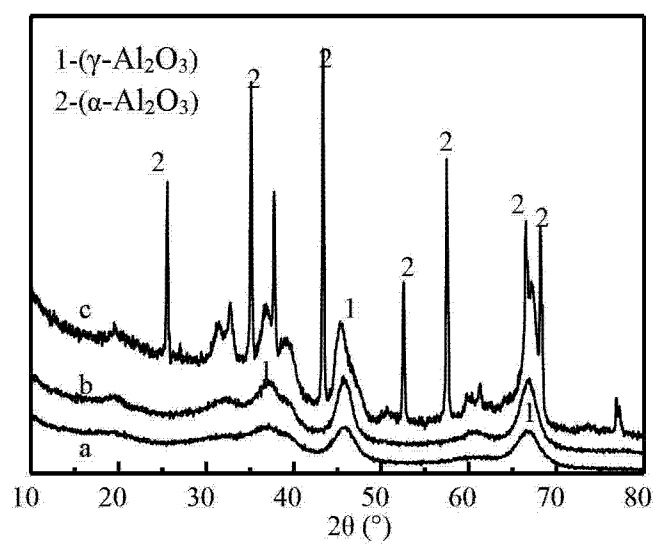


图 3